

การเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดและการเผาไหม้โทลูอีนของตัวเร่ง
ปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ด้วยการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน



นางสาวนันทญา อิมประพันธ์ตรี

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 2559

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ENHANCED SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION AND TOLUENE COMBUSTION ACTIVITIES
OF V_2O_5/TiO_2 CATALYST BY SULFURIC ACID TREATMENT

Miss Nantaya Imprapantee



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

การเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือก
เกิดและการเผาไหม้โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2
ด้วยการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน

โดย

นางสาวนันทยา อัมประพันธ์ตรี

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์)

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

.....กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. อาทิวรรณ โชติพิฤกษ์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)

นันทญา อิ่มประพันธ์ตรี : การเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดและการเผาไหม้โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ด้วยการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน (ENHANCED SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION AND TOLUENE COMBUSTION ACTIVITIES OF V_2O_5/TiO_2 CATALYST BY SULFURIC ACID TREATMENT) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ธราธร มงคลศรี, 83 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอีนที่มีอยู่ร่วมกันในแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียม (V_2O_5/TiO_2) ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก ตัวรองรับ TiO_2 ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ก่อนนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), Nitrogen Physisorption, X-ray diffraction (XRD), pyridine adsorption และ NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใน 3 ระบบ ได้แก่ ระบบการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (ปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง), ระบบการกำจัดโทลูอีน (ปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน) และระบบการกำจัดรวม (ปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจงพร้อมกับปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน) ในช่วงอุณหภูมิทำปฏิกิริยา 120-450°C สำหรับระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจงพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.2 M มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 250-300°C ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.5 M มีประสิทธิภาพสูงสุดในระบบปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน สำหรับระบบการกำจัดรวมพบว่าที่อุณหภูมิสูงตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้นเมื่อมีโทลูอีนร่วมอยู่ด้วยเมื่อเทียบกับระบบปฏิกิริยาเดี่ยว นอกจากนี้ยังตรวจพบสารเบนโซไนโตรลที่เกิดจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันที่เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงในปริมาณเล็กน้อย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2559

5870440021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS:

NANTAYA IMPRAPANTEE: ENHANCED SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION AND TOLUENE COMBUSTION ACTIVITIES OF V_2O_5/TiO_2 CATALYST BY SULFURIC ACID TREATMENT. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 83 pp.

This research investigated the feasibility of simultaneous removal of nitrogen monoxide and toluene co-existed in an exhausted gas stream using V_2O_5/TiO_2 catalysts prepared by wet impregnation method. The TiO_2 support was treated with sulfuric acid solutions having concentrations 0, 0.2 and 0.5 M before used. The prepared catalysts were characterized using Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), nitrogen physisorption, X-ray powder diffraction (XRD), pyridine adsorption and NH_3 -temperature programmed desorption techniques (NH_3 -TPD) techniques. Catalyst performance evaluation was divided into three systems. The first system is nitrogen monoxide removal system (Selective Catalytic Reduction or SCR). The second system is the removal of toluene (toluene oxidation) and the third system is the simultaneous nitrogen monoxide reduction-toluene oxidation system (mixed system). The reaction is carried out in the reaction temperature range 120-450°C. The results indicate that for the SCR system, V_2O_5/TiO_2 catalyst treated with 0.2 M sulfuric acid has the best performance for nitrogen monoxide removal in the reaction temperature range 250-300°C while V_2O_5/TiO_2 catalyst treated with 0.5 M sulfuric acid has the best performance for toluene removal. 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, traces of benzonitrile formed from the ammoxidation of toluene is also detected.

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2016

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ บิดา มารดาของข้าพเจ้าที่เป็นกำลังใจให้ข้าพเจ้า และคอยสนับสนุนด้านการเงิน การศึกษา และคำแนะนำต่าง ๆ นอกจากนี้งานวิจัยนี้จะไม่สำเร็จล่วงได้ หากไม่ได้รับคำชี้แนะ และความช่วยเหลือจากรองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่เป็นผู้คอยจุดประกายความคิด พร้อมกับมอบความรู้ด้านวิชาการ และความรู้รอบตัวต่างๆ ที่มีประโยชน์ต่อการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย รองศาสตราจารย์ ดร. อนงค์ นาฏ สมหวังธนโรจน์ ศาสตราจารย์ ดร. อาทิวรรณ โชติพิฤกษ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อย พัชรา สร้อยสุวรรณ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ ชี้แจงวิธีการปรับปรุงแก้ไขให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ท้ายสุดนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณเพื่อน พี่และน้องๆ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ช่วยเหลือและให้กำลังใจตลอดระยะเวลาในการทำงานวิจัย ให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 ปฏิบัติการออกซิไดซ์โพลีอิน.....	6
2.1.1 กระบวนการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (total oxidation หรือ combustion).....	6
2.1.2 กระบวนการเผาไหม้แบบบางส่วน (partial oxidation).....	6
2.2 ปฏิบัติการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction: SCR).....	7
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์	8
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	10
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย	20
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	20
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (V_2O_5 / TiO_2)	20

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
3.2.1 การหาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)	21
3.2.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption	22
3.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD).....	22
3.2.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH ₃ Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD).....	22
3.2.5 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption)	22
3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
3.3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลอง	23
3.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ด้วยปฏิกิริยา SCR	24
3.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอิน ..	26
3.3.4 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน	28
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง.....	30
4.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	30
4.1.1 การวัดปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
4.1.2 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
4.1.3 การวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา	31
4.1.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34

4.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ด้วย ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR).....	34
4.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดโทลูอิน.....	39
4.2.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอิน ..	44
4.2.4 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและ ระบบปฏิกิริยารวม.....	50
4.2.5 สรุปผลการทดลอง	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	59
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	59
5.2 ข้อเสนอแนะ	60
รายการอ้างอิง	61
ภาคผนวก.....	64
ภาคผนวก ก คุณสมบัติของโทลูอิน.....	65
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	67
ภาคผนวก ค การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP.....	68
ภาคผนวก ง การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)	69
ง.1 กราฟมาตรฐานของโทลูอิน.....	69
ง.2 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์.....	70
ภาคผนวก จ การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD และ Pyridine adsorption.....	73
จ. 1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	73
จ. 2 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0 M).....	74
จ. 3 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.2 M)	74
จ. 4 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5 M)	75

จ. 5 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M).....	75
จ. 6 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	76
จ. 7 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	76
จ. 8 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption	77
ภาคผนวก ฉ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR.....	79
ภาคผนวก ช ข้อมูลการทดลอง	80
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	83



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1	องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
ตารางที่ 2.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ด้วยระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	12
ตารางที่ 2.2	การกำจัดสารอินทรีย์ระเหยได้ (VOCs) ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic combustion)	14
ตารางที่ 2.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารประกอบซัลเฟต (sulfated)	16
ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 / TiO_2	20
ตารางที่ 3.2	สารเคมี/แก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
ตารางที่ 4.1	ปริมาณโลหะออกไซด์ V_2O_5 บนตัวรองรับ TiO_2 ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP.....	30
ตารางที่ 4.2	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption	31
ตารางที่ 4.3	ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
ตารางที่ ง.1	แสดงผลการคำนวณของโพลีอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm).....	69
ตารางที่ ง.2	แสดงค่าพื้นที่ได้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นสูง.....	70
ตารางที่ ง.3	แสดงค่าพื้นที่ได้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ.....	72
ตารางที่ จ.1	แสดงพื้นที่ได้กราฟของไพรีดีนที่อ่านได้จากเครื่องตรวจวัด.....	78
ตารางที่ ข.1	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0 M).....	80
ตารางที่ ข.2	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.2 M).....	80
ตารางที่ ข.3	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.5 M).....	81
ตารางที่ ข.4	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M)	81
ตารางที่ ข.5	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M).....	82
ตารางที่ ข.6	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M).....	82

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และ % NOx conversion ของช่วงที่ เกิดปฏิกิริยา SCR ในการกำจัด NO และปฏิกิริยา NH ₃ Oxidation.....	8
รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยา SCR.....	25
รูปที่ 3.2 แผนผังกระบวนการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโทลูอิน	27
รูปที่ 3.3 แผนผังกระบวนการกำจัดโทลูอิน	29
รูปที่ 4.1 รูปแบบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ V ₂ O ₅ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค XRD.....	32
รูปที่ 4.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (V ₂ O ₅) บนตัวรองรับ (TiO ₂)	33
รูปที่ 4.3 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO ₂ (0 M) .	35
รูปที่ 4.4 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO ₂ (0.2 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR	36
รูปที่ 4.5 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO ₂ (0.5 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR	36
รูปที่ 4.6 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR	37
รูปที่ 4.7 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR	37
รูปที่ 4.8 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR	38
รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับและ ตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR.....	39
รูปที่ 4.10 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ TiO ₂ (0 M) ในระบบกำจัดโทลู อิน	40
รูปที่ 4.11 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ TiO ₂ (0.2 M).....	41
รูปที่ 4.12 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ TiO ₂ (0.5 M).....	41

รูปที่ 4.13	ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M).....	42
รูปที่ 4.14	ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M).....	42
รูปที่ 4.15	ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M).....	43
รูปที่ 4.16	เปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	43
รูปที่ 4.17	เปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดโทลูอิน.....	44
รูปที่ 4.18	แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0 M) ในระบบปฏิกิริยารวม.....	46
รูปที่ 4.19	แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยารวม.....	46
รูปที่ 4.20	แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยารวม.....	47
รูปที่ 4.21	แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M) ในระบบปฏิกิริยารวม.....	47
รูปที่ 4.22	แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยารวม.....	48
รูปที่ 4.23	แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยารวม.....	48
รูปที่ 4.24	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบปฏิกิริยารวม.....	49
รูปที่ 4.25	เปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	49
รูปที่ 4.26	เปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม.....	50
รูปที่ 4.27	ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation).....	51
รูปที่ 4.28	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม.....	52
รูปที่ 4.29	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ.....	52
รูปที่ 4.30	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ.....	53

รูปที่ 4.31	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ	53
รูปที่ 4.32	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	54
รูปที่ 4.33	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	54
รูปที่ 4.34	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	55
รูปที่ 4.35	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอินและการสลายตัวของโทลูอินไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	55
รูปที่ 4.36	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอินและการสลายตัวของโทลูอินไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	56
รูปที่ 4.37	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอินและการสลายตัวของโทลูอินไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	56
รูปที่ 4.38	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอินและการสลายตัวของโทลูอินไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	57
รูปที่ 4.39	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอินและการสลายตัวของโทลูอินไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	57
รูปที่ 4.40	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอินและการสลายตัวของโทลูอินไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม	58
รูปที่ ก.1	โครงสร้างของโทลูอิน	65
รูปที่ ง.1	กราฟ Calibration curve ของโทลูอิน	70
รูปที่ ง.2	Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm) TCD current 100 mA	71
รูปที่ ง.3	Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm) TCD current 120 mA อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C อุณหภูมิ TCD 150°C	71
รูปที่ จ.1	กราฟ Calibration curve ของ NH_3	73
รูปที่ จ.2	กราฟ NH_3 -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0 M)	74

รูปที่ จ.3	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.2 M).....	74
รูปที่ จ.4	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5 M).....	75
รูปที่ จ.5	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	75
รูปที่ จ.6	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	76
รูปที่ จ.7	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	76
รูปที่ จ.1	กราฟ Calibration curve ของ NH ₃	73
รูปที่ จ.2	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0 M)	74
รูปที่ จ.3	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.2 M).....	74
รูปที่ จ.4	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5 M).....	75
รูปที่ จ.5	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	75
รูปที่ จ.6	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	76
รูปที่ จ.7	กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	76
รูปที่ ฉ.1	กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR	79

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการเผาไหม้แก๊สธรรมชาติด้วยเครื่องยนต์กังหันแก๊ส (gas turbine) เพื่อใช้ในการผลิตไฟฟ้า โดยแก๊สดังกล่าวจะเข้าสู่ระบบปฏิบัติการรีดักชันแบบเจาะจงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (selective catalytic reduction หรือ SCR) เพื่อกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ แต่ต่อมาทางโรงงานมีแก๊สปล่อยทิ้งที่มาจากหน่วยผลิตอื่น ซึ่งมีโพลูอินที่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมปะปนมาด้วย จึงจำเป็นต้องกำจัดหรือลดปริมาณโพลูอินลงด้วยการเปลี่ยนโพลูอินให้เป็นสารที่เป็นอันตรายน้อยกว่า เพื่อให้มีความเข้มข้นตามมาตรฐานที่กฎหมายกำหนดก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ

โพลูอินเป็นสารระเหย (Volatile Organic Compound หรือ VOCs) ที่มีคนสูดดมและเกิดอาการเสพติดได้ เป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟได้ง่ายที่ความดันอากาศและอุณหภูมิปกติ สามารถทำให้เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจและผิวหนัง นอกจากนี้ยังเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยในน้ำ เป็นพิษต่อปลาและแพลงก์ตอน โพลูอินเป็นสารประกอบอะโรมาติก มักใช้เป็นสารทำลายในอุตสาหกรรมสี กาว เรซิน ทินเนอร์ และสารทำความสะอาด โพลูอินเป็นสารอะโรมาติกที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าเบนซีน จึงถูกนำมาใช้แทนที่ในฐานะตัวทำลายอะโรมาติกในการเตรียมสารเคมี เนื่องจากเบนซีนเป็นสารก่อมะเร็ง โดยในประเทศไทยนั้นได้มีมาตรฐานกำหนดค่าการปล่อยโพลูอินออกสู่บรรยากาศเฉลี่ยที่อาจยอมให้มีได้ (TLV – TWA) คือ 200 ppm [1]

เนื่องจากสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย (VOCs) ที่มาจากแก๊สปล่อยทิ้งนั้นมีความเข้มข้นและอุณหภูมิต่ำ ทำให้ไม่คุ้มค่าที่จะแยกออกแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ และการที่แก๊สปล่อยทิ้งมีอุณหภูมิต่ำ ทำให้ไม่เหมาะสมหากจะกำจัดสารอินทรีย์ระเหยเป็นไอได้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิโดซ์ [2] เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิโดซ์จะเริ่มทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงระดับหนึ่ง และการที่จะทำให้แก๊สปล่อยทิ้งมีอุณหภูมิสูงพอจนตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ก็จะเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานอยู่มาก แต่ก็ยังมีวิธีที่สามารถแยกสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ออกจากแก๊สปล่อยทิ้งที่อุณหภูมิต่ำได้ด้วยการดูดซับ (adsorption) โดยสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอ (adsorbate) จะถูกดูดซับ ให้ติดกับผิววัตถุของแข็ง

(adsorbent) ที่ทำหน้าที่ดูดซับแก๊ส ก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ หรืออาจใช้กระบวนการชะล้าง (scrubber) ด้วยตัวทำละลายก็ได้ แต่กระบวนการที่กล่าวมานั้นยังไม่ใช่กระบวนการสุดท้ายของการบำบัด เช่นในกรณีของการดูดซับ เมื่อผ่านไประยะหนึ่งแล้ว ผิวของสารดูดซับจะอิ่มตัวไปด้วยแก๊สที่ดูดซับ ซึ่งจำเป็นต้องหาวิธีในการกำจัดแก๊สที่ดูดซับออกจากสารดูดซับต่อไป ส่วนในกรณีของการชะล้าง หากสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้นั้นย้ายเข้าอยู่ในตัวทำละลายก็ต้องหาทางในการกำจัดออกไป เพื่อนำตัวทำละลายนั้นกลับมาใช้ใหม่ อีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจ คือการส่งแก๊สปล่อยทิ้งไปเผา โดยใช้เตาเผาเพื่อให้ความร้อน แล้วกำจัดสารอินทรีย์ระเหยเป็นไอด้วยระบบออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Oxidation Process) ซึ่งตัวโรงงานที่ศึกษาก็มีการใช้เตาเผาในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ด้วยระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) อยู่แล้ว วิธีนี้จึงน่าจะเป็นวิธีที่เหมาะสมในการส่งแก๊สปล่อยทิ้งไปเผาพร้อมกับระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยเป็นไรร่วมกับสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ ซึ่งวิธีนี้จะมีค่าใช้จ่ายที่ต่ำและไม่ได้เพิ่มภาระงานของผู้ปฏิบัติงาน (operator) ด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ต่างๆ ได้แก่ โลหะมีตระกูล (noble metal) เช่น Pt Pd และ Rh ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีความว่องไวที่อุณหภูมิต่ำ แต่จะทำงานได้ไม่ดีในสถานะที่มีออกซิเจนสูง เพราะตัวโลหะจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นโลหะออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งยังมีราคาแพงและตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถเกิดการเสื่อมสภาพได้ด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (metal oxide catalyst) จะทำงานได้ดีกว่าในสถานะที่มีออกซิเจนเข้มข้นสูง แต่ต้องการอุณหภูมิการทำงานที่สูงกว่า ในแก๊สปล่อยทิ้งของงานวิจัยที่ศึกษานี้เป็นสถานะที่ความเข้มข้นออกซิเจนสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์จึงเหมาะสมมากกว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ดี [3] สามารถทำการออกซิไดซ์โทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ได้ในระดับหนึ่ง และยังมีมีความว่องไวในระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO) และมีความว่องไวมากขึ้นเมื่อกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งสามารถทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ ในปัจจุบันการทดลองปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ด้วยสารประกอบซัลเฟต (sulfated TiO_2) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากการปรับสภาพด้วยสารประกอบซัลเฟตสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรต่อความร้อน เพิ่มความเป็นกรดให้สูงขึ้น และมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น [4]

นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ด้วยสารประกอบซัลเฟตที่ได้มาจาก สารละลายกรดกำมะถัน ยังสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ในการกำจัด สารประกอบ halogenated จากแก๊สปล่อยทิ้งได้ด้วย [5]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวความคิดที่จะนำเทคนิคการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย สารละลายกรดกำมะถัน มาปรับใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ไปพร้อมกับการกำจัดโทลูอิน โดยใช้ปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction : SCR)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) ด้วยสารละลายกรดกำมะถันในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนออกไซด์ โดยกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction : SCR)

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน โดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) โดยให้มีปริมาณ V_2O_5 ประมาณ 4 %wt อยู่บนตัวรองรับ TiO_2 (P25) โดยใช้สารละลายกรดกำมะถันตามความเข้มข้นดังนี้คือ 0 M 0.2 M และ 0.5 M ในอัตราส่วนสารละลายกรดกำมะถัน 4 ml ต่อตัวรองรับ TiO_2 (P25) 3 g

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2.1 ทำการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

1.3.2.2 วัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

1.3.3.3 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน (N_2 physisorption)

1.3.3.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -TPD และ pyridine adsorption

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วย ไนโตรเจนออกไซด์ ออกซิเจน แอมโมเนีย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไอน้ำ และไนโตรเจน องค์ประกอบของแก๊สต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 1.1 ซึ่งจะทำให้การวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์หลังทำปฏิกิริยากับแก๊สแอมโมเนีย

2.) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (toluene oxidation) ในการกำจัดโทลูอิน โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วยโทลูอิน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจน องค์ประกอบของแก๊สต่างๆแสดงดังตารางที่ 1.1

3.) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (toluene oxidation) ร่วมกับปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลเช่นเดียวกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) แต่มีโทลูอิน 200 ppm เพิ่มเข้ามารวมอยู่ด้วย องค์ประกอบของแก๊สต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 1.1 โดยในระบบนี้จะทำการวัดความสามารถในการกำจัด NO และวัดประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอิน นอกจากนี้ยังทำการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ไปพร้อมกันด้วย

ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

แก๊สดังต้น	ความเข้มข้น		
	ปฏิกิริยา SCR	ปฏิกิริยา การออกซิไดซ์โทลูอิน	ระบบปฏิกิริยารวม
โทลูอิน	-	200 ppm	200 ppm
แอมโมเนีย	120 ppm	-	120 ppm
ไนโตรเจนมอนอกไซด์	120 ppm	-	120 ppm
ออกซิเจน	15 %vol.	15 %vol.	15 %vol.
ไอน้ำ	15 %vol.	-	15 %vol.
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์	30 ppm	30 ppm	30 ppm
ไนโตรเจน	balance	balance	balance

ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้แบ่งเนื้อหาออกเป็นบทต่างๆดังนี้

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

โดยมีตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการเตรียมสารละลายในเทคนิค ICP-OES การคำนวณความเป็นกรดด้วยเทคนิค NH_3 -TPD และ pyridine adsorption ของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งตารางผลการทดลองได้ถูกรวบรวมไว้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ โดยเนื้อหาจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

- 2.1 ปฏิริยาการออกซิไดซ์โหลอื่น
- 2.2 ปฏิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา
- 2.3 ตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์รวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปฏิริยาการออกซิไดซ์โหลอื่น

การเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยา (catalytic combustion) เป็นปฏิริยาออกซิเดชัน ปฏิริยาหนึ่งที่มีประสิทธิภาพเนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิริยาจะช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้ จึงช่วยลดค่าใช้จ่ายเชื้อเพลิง และสามารถบำบัดสารที่เป็นอันตรายในความเข้มข้นต่ำได้ดี แต่ก็มีข้อจำกัด คือ ตัวเร่งปฏิริยามักจะทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิแคบ และตัวเร่งปฏิริยาอาจเสื่อมสภาพหากใช้ เป็นเวลานานได้ การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยปฏิริยาออกซิเดชัน โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ

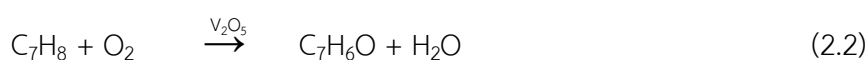
2.1.1 กระบวนการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (total oxidation หรือ combustion)

เป็นกระบวนการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ทำปฏิริยากับออกซิเจน เพื่อเปลี่ยนสารอินทรีย์ไป เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แสดงดังสมการที่ 2.1

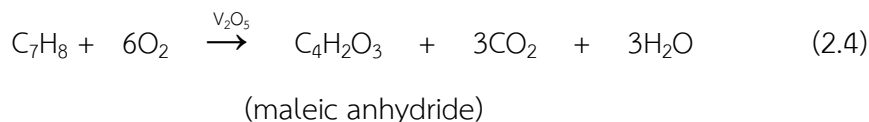
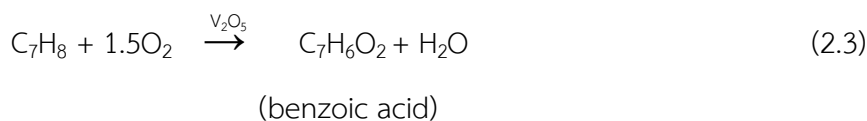


2.1.2 กระบวนการเผาไหม้แบบบางส่วน (partial oxidation)

เป็นกระบวนการที่สารอินทรีย์เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบอื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนไดออกไซด์ หรือ บางครั้งเรียกว่าสารออกซิจีเนต (oxygenates) สำหรับการเผาไหม้แบบบางส่วนของโหลอื่น เมื่อใช้ ตัวเร่งปฏิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ จะสามารถมีโอกาสเกิดปฏิริยาได้ดังนี้ [6] แสดงดังในสมการที่ 2.2 – 2.4

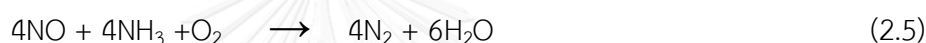


(benzaldehyde)

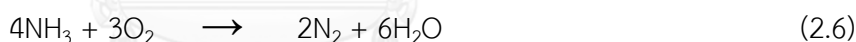


2.2 ปฏิกริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction: SCR)

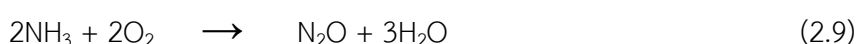
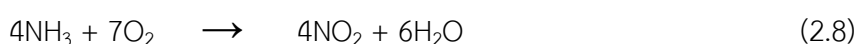
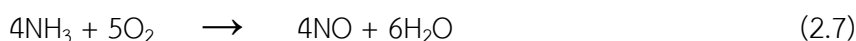
โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมเคมีจะใช้กระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) โดยใช้แอมโมเนีย (NH_3) ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ที่ปะปนออกมากับก๊าซไอเสียให้กลายเป็นแก๊สไนโตรเจนกับน้ำ ก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ ซึ่งมีปฏิกิริยาสำคัญหลักดังสมการที่ 2.5



อย่างไรก็ตามในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการรีดิวซ์ NO แบบเลือกเกิดด้วย NH_3 มักเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้น เรียกว่าปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH_3 oxidation) โดยแอมโมเนียจะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนกลายเป็นไนโตรเจนและไอน้ำ ดังสมการที่ 2.6

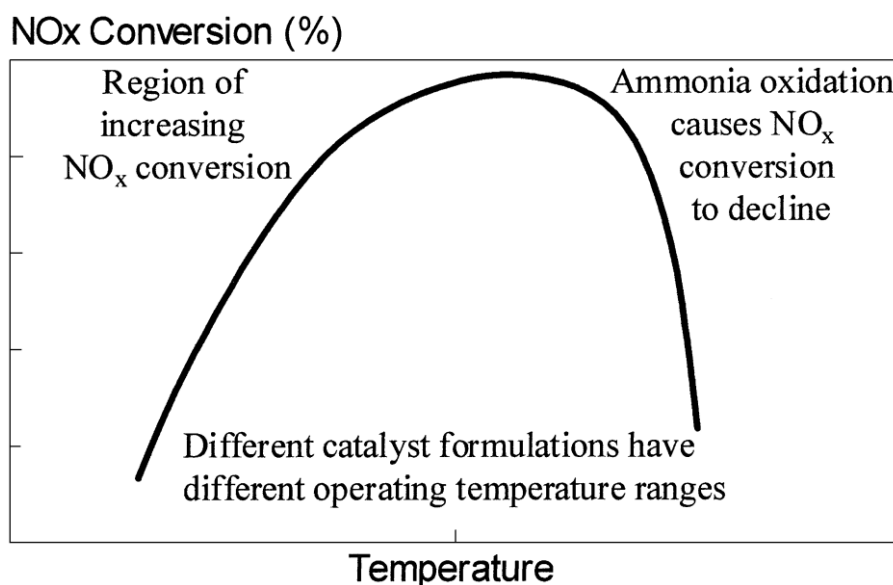


นอกจากนี้ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันยังเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่น ๆ ทำให้ที่อุณหภูมิสูง ปริมาณของ NH_3 ส่วนหนึ่งถูกใช้ไป จึงทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ลดลง และก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการเช่น ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และไนตรัสออกไซด์ (N_2O) ดังแสดงในสมการที่ 2.7 - 2.9



ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยของ Heck [7] พบว่า NO ถูกกำจัดได้ดีเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงระดับหนึ่งแล้วก็จะลดลง เนื่องจากแอมโมเนียส่วนหนึ่งถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาแอมโมเนีย

ออกซิเดชันดังแสดงในรูปที่ 2.2 ทั้งนี้อุณหภูมิที่เกิดการกำจัด NO ได้ดีนั้นจะขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่างกันก็จะให้ช่วงอุณหภูมิในการกำจัด NO ที่ดีได้ต่างกัน



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และ % NO_x conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR ในการกำจัด NO และปฏิกิริยา NH₃ Oxidation

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

เทคนิคที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เทคนิคการเคลือบฝัง ซึ่งโดยทั่วไปเทคนิคการเคลือบฝังตัวรองรับแบ่งออกได้เป็น ๓ รูปแบบ โดยใช้ปริมาตรสารละลายเทียบกับกับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับแบ่งได้ดังนี้ คือ การเคลือบฝังแบบแห้ง (Dry impregnation) การเคลือบฝังแบบเปียกพอตริรูพรุน (Incipient wetness) และการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) วิธีการเคลือบฝังแบบแห้งและวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกพอตริรูพรุนนั้นมีข้อดีตรงที่เป็นวิธีที่โลหะที่ต้องการเติมลงไปบนตัวรองรับที่มีอยู่ในสารละลายที่ใช้เคลือบฝัง จะสามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้เกือบทั้งหมด ตกค้างอยู่บนผิวภาชนะน้อย จึงเหมาะแก่การเติมโลหะที่มีราคาสูง เช่น Pt Pd เป็นต้น แต่ทั้งสองวิธีก็มีข้อจำกัดในเรื่องของความสามารถในการละลายของเกลือโลหะ ทำให้ไม่สามารถละลายเกลือของโลหะที่ต้องการได้หมดในการละลายเพียงครั้งเดียว อาจต้องทำการเคลือบฝังหลายครั้งโดยค่อย ๆ ละลายเกลือโลหะทีละน้อย ๆ แล้วนำไปอบจนแห้ง และทำการเคลือบฝัง-อบแห้งซ้ำอีก เพื่อให้สามารถเติมโลหะได้ในปริมาณที่ต้องการ ซึ่งการเตรียมในลักษณะนี้เป็นวิธีที่ยุ่งยากและใช้

เวลาในการเตรียมนาน วิธีการเคลือบฝังแบบเปียกจึงน่าจะเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำได้ง่ายกว่า เพราะเราสามารถปรับปริมาตรตัวทำละลายให้เหมาะสมกับค่าการละลายของเกลือโลหะที่ต้องการเติมได้ แต่ก็มีข้อจำกัดในเรื่องของปริมาณโลหะที่ต้องการเติมนั้นไม่ได้เข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ แต่ตกผลึกค้างอยู่บนผิวภาชนะ ดังนั้นขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ใส่ปริมาณของโลหะมากเกินไปกว่าปริมาณของโลหะที่ต้องการเติมเพื่อชดเชยปริมาณของโลหะที่ตกค้างอยู่บนผิวภาชนะ และยังพบอีกว่าเกลือโลหะที่ละลายในน้ำกลั่นนั้น อาจจะต้องใช้กรดออกซาลิก (oxalic acid) เพื่อช่วยในการละลายของเกลือโลหะได้ดีขึ้น [8]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ [9] เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ให้ประสิทธิภาพและการเลือกเกิดในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ที่สูง และยังทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ได้ นอกจากนี้วานาเดียมออกไซด์ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรต่อ Cl_2 และ HCl [10] ด้วย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สที่ประกอบไปด้วยคลอรีน สาร VOCs และไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x)

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสามารถทำปฏิกิริยาการออกซิเดชันได้ดี ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นตัวรองรับที่มีการใช้กันอย่างกว้างขวางและใช้เป็นตัวรองรับในกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) เนื่องจากสามารถทนต่อซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ได้ โดยปกติไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือไทเทเนีย (P25) มีโครงสร้างผลึกแบบอะนาเทส (Anatase phase) และรูไทล์ (Rutile phase) โครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูง ยกตัวอย่างเช่น การเผาตัวรองรับไทเทเนียในอากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิเกินกว่า $550^\circ C$ จะทำให้การเปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้ ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในการทดลองนี้ จึงเลือกใช้อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศที่ $500^\circ C$

Kim และคณะ [3] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดสารประกอบอะโรมาติกฮาโลจีเนต คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วยวานาเดียม 0.1 ถึง 5 % โดยน้ำหนัก, โลหะหมู่ 6A 1 ถึง 12 % โดยน้ำหนัก และโลหะเงิน 0.1 ถึง 10 % โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับไทเทเนีย ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน (H_2SO_4) เข้มข้น 0.05 – 1 M พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการกำจัดสารประกอบอะโรมาติกฮาโลจี

เนต (1, 2-dichlorobenzene) คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนออกไซด์ที่เป็นมลพิษมาจากแก๊สไอเสียได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป

Ma และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาไทเทเนียมไดออกไซด์เฟสอะนาเทสที่เตรียมด้วยวิธี sol-gel โดยมีการปรับสภาพไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยการแช่กรดกำมะถันเข้มข้น 1 M เป็นเวลานาน 30 นาที กรองออก แล้วตามด้วยการอบที่อุณหภูมิ 110°C ซ้ำมึน และทำการเผาในอากาศต่อที่อุณหภูมิ 500°C นาน 3 ชั่วโมง พบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยา isopropanol dehydration, ปฏิกิริยาการแตกควิมีน และปฏิกิริยาการผลิตเพนเทน (n-pentane) ได้ดี

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.1-2.3 โดยแบ่งเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนที่ใช้ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ ส่วนที่ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย (VOCs) และส่วนที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีการปรับสภาพด้วยสารประกอบซัลเฟต (sulfated) ดังนี้

ในส่วนแรกดังตารางที่ 2.1 จะกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ด้วยระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ จะเห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนีย (V_2O_5/TiO_2) ในระบบการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 จะสามารถทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิประมาณ 250-300 °C และการเคลือบฝังวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) ควรกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของไทเทเนีย (TiO_2) แบบ monolayer ในช่วงที่เหมาะสมประมาณ 3-6 wt% เนื่องจากการกระจายตัวของวานาเดียมออกไซด์ที่มากเกินไปนั้นจะไปลดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีดิวซ์ NO ให้ลดลง

สารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ (VOCs) คือสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่ายในอุณหภูมิปกติ โดยทั่วไป เช่น โทลูอีน เบนซีน คลอโรเบนซีน ฯลฯ จากการค้นคว้างานวิจัยตามตารางที่ 2.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 นั้นมีการใช้ในการกำจัดสาร VOCs หลายชนิด ในกรณีของการกำจัดโทลูอีน ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้นั้น ผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการคือคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ แต่อย่างไรก็ตามการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้นั้นก็ยังคงเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (partial oxidation) ได้ผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนไดออกไซด์หรือสารประกอบออกซิจีเนต (oxygenates) คือ เบนซิลดีไฮด์

(benzaldehyde) กรดเบนโซอิก (benzoic acid) และ มาเลอิก แอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 จะมีความว่องไวในการกำจัดโพลูอินได้สูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 400-500 °C ซึ่งต่างจากปฏิกิริยา SCR ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาว่องไวได้ดีที่อุณหภูมิประมาณ 250-300 °C และจะเริ่มเห็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 350°C แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 มีความสามารถในการเปลี่ยนโพลูอินให้เป็นสารประกอบออกซิเจนมากกว่าเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์หรือการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (total oxidation)

จากการศึกษาบทความวิจัยในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ พบว่าการเคลือบฝัง V_2O_5 จะอยู่ในช่วงประมาณ 3-6 wt% ซึ่งการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ด้วยสารประกอบซัลเฟต ในช่วงนี้ มักใช้สารละลายกรดกำมะถัน (H_2SO_4) ความเข้มข้นต่ำในช่วง 0.05 – 1 M ที่จะส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างวานาเดียมกับซัลเฟตที่แข็งแรง เนื่องจากการใช้กรดกำมะถันเข้มข้นมากกว่านี้ก็ไม่ได้ทำให้การกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ได้ดีขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารประกอบซัลเฟตเตรียมด้วยการแช่ตัวรองรับ TiO_2 ในสารละลายกรดกำมะถันแบบเปียกชุ่มพอดี แล้วค่อยทำการเคลือบฝัง V_2O_5 ลงไป โดยพบว่าการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบซัลเฟต ส่งผลให้การกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ได้ดีขึ้น เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป

ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ด้วยระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Performance study of V_2O_5/TiO_2 mixed metal oxide nanocatalysts in selective catalytic reduction of Nox prepared by co-precipitation method [11]	V_2O_5/TiO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO _x 1000 ppm, NH ₃ 1000 ppm, O ₂ 5% และสมดุลกับ Ar ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 100-400°C	ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ปริมาณ 0.2 กรัม สามารถให้ % conversion ของ NO ที่สูงที่สุดเท่ากับ 42% ที่อุณหภูมิ 300°C
Co_3O_4 based catalysts for NO oxidation and NOx reduction in fast SCR process [12]	Co_3O_4/TiO_2 (20 wt%) ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO 150 ppm, NH ₃ 500 ppm, O ₂ 10%, SO ₂ 70 ppm, H ₂ O 8% vol และสมดุลกับ N ₂ อัตราการผลิตรวมของแก๊ส GHSV 150,000 ชั่วโมง ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 200-350 °C	% conversion ของ NO สูงสุดเท่ากับ 76 ที่อุณหภูมิ 300°C แต่เมื่อ GHSV สูงขึ้นจะทำให้ % conversion ของ NO ต่ำลง และยังพบอีกว่าการมี SO ₂ อยู่ในระบบ จะทำให้ % conversion ของ NO น้อยลง

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of V ₂ O ₅ /TiO ₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH ₃ [13]	V ₂ O ₅ /TiO ₂ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ 0.075% NOx, 0.08% NH ₃ , 3% O ₂ และสมดุลกับ N ₂ อัตราการไหลรวมของแก๊ส GHSV 7.7×10 ⁵ ชั่วโมง ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 300 °C	ค่า NO turnover frequency (TOF) เพิ่มขึ้นเมื่อมีการกระจายตัวของ V ₂ O ₅ บนพื้นผิวของไทเทเนีย และจะลดลงอย่างรวดเร็วถ้า V ₂ O ₅ กระจายตัวแบบ monolayer เกินกว่าครึ่งหนึ่งของพื้นผิวไทเทเนีย เนื่องจากไปลดความสามารถในการรีดิวซ์ของ V ₂ O ₅ ลงส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของ V ₂ O ₅ ความเป็นกรดและความสามารถในการรีดิวซ์ของวาเนเดียม ซึ่งเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของ V ₂ O ₅ บนไทเทเนียที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา SCR จะอยู่ในช่วง 3-6 wt%

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
<p>Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅ supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study [14]</p>	<p>V₂O₅/TiO₂ กับ V₂O₅/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง</p>	<p>องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO 500 ppm, NH₃ 600 ppm, 5% O₂ และสมดุลกับ N₂ อัตราการไหลรวมของแก๊ส Total flow 100 mL/min ช่วงอุณหภูมิที่ทำให้ปฏิกิริยา 120-390 °C</p>	<p>ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ มีความไวได้ดีที่สุดกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/Al₂O₃ โดยที่อุณหภูมิ 240°C ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ สามารถกำจัด NO ได้ 75% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/Al₂O₃ สามารถกำจัด NO ได้ประมาณ 20% ทั้งนี้เนื่องจากอันตรกิริยา (interaction) ของการกระตุ้นอิเล็กตรอน (electron excitation) กับการแลกเปลี่ยนประจุของตัวรองรับ TiO₂ ไปยัง V₂O₅ เกิดขึ้นได้ดี ส่งผลให้ความสามารถในการรีดิวซ์ของ V₂O₅ บนตัวรองรับ TiO₂ ดีกว่า Al₂O₃</p>

ตารางที่ 2.2 การกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย (VOCs) ด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic combustion)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Selective oxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties [15]	V_2O_5/TiO_2 และ $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผง	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ โทลูอีน: ออกซิเจน: ฮีเลียม = 1: 13: 38 ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 300-400 °C	ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 มี activity และ selectivity ในปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงขึ้นตามปริมาณของวานาเดียมที่เคลือบ ผงลงไปบนตัวรองรับ (monolayer) ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-Mo/TiO_2 มีประสิทธิภาพ และการเลือกเกิดที่ต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เนื่องจากโมลิบดีนัมจะเข้าไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาระหว่างวานาเดียมกับโทลูอีน
Gas-phase selective oxidation of toluene on TiO_2 -sepiolite supported vanadium oxides Influence of vanadium loading on conversion and product selectivities [16]	V_2O_5/TiO_2 (5-20 wt%) ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผงแบบเปียก	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ โทลูอีน: ออกซิเจน: ฮีเลียม = 1: 13: 33 โดยป้อนโทลูอีน 0.6 ml/h. ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 320-380 °C	เมื่ออุณหภูมิในการทำการปฏิกิริยาสูงขึ้น % conversion ของโทลูอีนเพิ่มสูงขึ้น และที่อุณหภูมิสูง (380 °C) จะตรวจพบ CO_2 ด้วย เมื่อเพิ่มปริมาณ V_2O_5 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้นส่งผลให้ %Toluene conversion สูงขึ้น

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V_2O_5/TiO_2 catalysts [17]	V_2O_5/TiO_2 (3.6 wt%) เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ 500 ppmv chlorobenzene, 500 ppmv benzene, 700 ppmv 1,3-dichlorobenzene, 10% O_2 ใน He อัตราการไหลรวมของแก๊ส Total flow 222 ml/min space velocity 53,000 h^{-1} ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 200-400 °C	% conversion ในการออกซิไดซ์ benzene chlorobenzene และ 1,3-dichlorobenzene เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดย 1,3-dichlorobenzene จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า benzene ในขณะที่ chlorobenzene จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า 1,3-dichlorobenzene เนื่องจากการเพิ่มจำนวนการเกาะของคลอรีนเป็นการดึงอิเล็กตรอนในวงแทนให้เป็นวงอะโรมาติกมากยิ่งขึ้น
Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 -based catalysts [18]	V_2O_5/TiO_2 (0.8, 3.6 และ 5.8 wt%) เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบพอดี้	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ 1,2-dichlorobenzene 600 ppm, 10% O_2 ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 100-500 °C	การเพิ่มเปอร์เซ็นต์ V_2O_5 ทำให้ % conversion ในการกำจัด 1,2-dichlorobenzene สูงขึ้น แต่จะไม่เพิ่มในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงในการกำจัด NO ด้วย NH_3

ตารางที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารประกอบซัลเฟต (sulfated)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Characteristics of V ₂ O ₅ supported on sulfated TiO ₂ for selective catalytic reduction of NO by NH ₃ [19]	V ₂ O ₅ /sulfated TiO ₂ (2 wt%) โดยเตรียม sulfated TiO ₂ จากการปรับสภาพด้วยกรด กำมะถันเข้มข้น 3%	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NH ₃ 500 ppm, NO 500 ppm, O ₂ 5% และสมดุลกับ N ₂ อัตราความเร็วรวมของแก๊ส space velocity 100,000 h ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 200-450 °C	ในช่วงอุณหภูมิ 200-350 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซัลเฟตอยู่มีผลทำให้การกำจัด NO ดีขึ้น เนื่องจากความเป็นกรดที่สูงขึ้น แต่หลังจากอุณหภูมิ 350 °C % NO conversion ก็ลดลง
Catalyst for removing aromatic halogenated compounds comprising dioxin, carbon monoxide, and nitrogen oxide and use thereof [2]	วานาเดียม 0.1-5 wt%, โลหะหมู่ 6A 1-12 wt% และโลหะเงิน 0.1-10 wt% บนตัวรองรับ TiO ₂ ที่ถูกผ่าน การปรับสภาพด้วยกรด กำมะถันเข้มข้น 0.05 – 1 M	ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 250-550 °C	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน จะมีความสามารถในการกำจัดสารประกอบอะโรมาติกฮาโลจีเนต (1, 2-dichlorobenzene) คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนออกไซด์ที่เป็นมลพิษมาจากแก๊สไอเสียได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
<p>SCR of NO by NH₃ over V₂O₅ supported sulfated Ti-pillared clay: Reactivity and reducibility of catalysts [20]</p>	<p>V₂O₅/TiO₂ (0, 1.5, 3 และ 5 wt%) ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้นต่ำ (1 wt%)</p>	<p>องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO (0.1 vol%), NH₃ (0.1 vol%) และ O₂ (2.5 vol%) ในฮีเลียม อัตราการไหลรวมของแก๊ส Total flow 100 mL/min GHSV 46,000 ชั่วโมง⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 100-400 °C</p>	<p>การเพิ่มปริมาณวานาเดียมลงบนผิวของไทเทเนียม แต่ใช้ปริมาณซัลเฟตต่ำนั้นจะส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างวานาเดียมกับซัลเฟตที่แข็งแรงกว่าการใช้ปริมาณซัลเฟตมาก โดยปริมาณที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา SCR ที่คือ ปริมาณวานาเดียมที่มากกว่า 3 wt% และปริมาณซัลเฟตเข้มข้นต่ำประมาณ 1 wt%</p>

อย่างไรก็ตาม ยังไม่พบงานวิจัยใดที่ทำการศึกษาดัชนีตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันมาใช้ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ร่วมกับโทลูอิน โดยใช้กระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction : SCR) ซึ่งในระบบประกอบไปด้วยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ โทลูอิน ไอน้ำ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ออกซิเจน แอมโมเนียและไนโตรเจนผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เพื่อทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2



บทที่ 3

ระเบียบวิธีวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงอุปกรณ์ สารเคมี การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ และการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเนื้อหาจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

- 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 / TiO_2 ด้วยการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 / TiO_2

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
ไททาเนียมออกไซด์ Commercial grade (TiO_2 , P25)	Aeroxide
แอมโมเนียมเมทตาวานาเดท (NH_4VO_3) 99.99%	Aldrich
กรดออกซาลิก ($H_2C_2O_4$)	Fluka

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (V_2O_5 / TiO_2)

ก่อนใช้ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 , P25) ต้องนำไปเผาในอากาศ (calcination) ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงก่อน เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออก หลังจากนั้นให้ทำการปรับสภาพตัวรองรับ TiO_2 (P25) ด้วยกรดกำมะถันเข้มข้นดังนี้คือ 0 M 0.2 M และ 0.5 M ใน

อัตราส่วนสารละลายกรดกำมะถัน 4 ml ต่อตัวรองรับ TiO_2 (P25) 3 g แล้วทำการให้ความร้อนโดยอ้อมผ่านน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 200°C จนสารละลายแห้งเป็นผงของแข็ง จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยตั้งอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) ไว้ที่ $10^\circ\text{C}/\text{min}$

ต่อมาทำการละลายสารตั้งต้น (Precursor) คือ แอมโมเนียมเมทตาวานาเดท (ammonium metavanadate: NH_4VO_3) ด้วยน้ำกลั่น หากพบว่ายังมีตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายเหลืออยู่ ให้เติมกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้สารละลายได้ดียิ่งขึ้น จนได้สารละลายใส จากนั้นเติมตัวรองรับ TiO_2 (P25) ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่มีความเข้มข้นต่างๆ ลงไป ปั่นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกันและให้ความร้อน (อุณหภูมิประมาณ 60°C) เพื่อให้น้ำระเหยออกอย่างช้าๆ จนได้สารละลายที่มีลักษณะข้นหนืด แล้วนำสารละลายดังกล่าวไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วบดละเอียดด้วยโม่บดสาร (mortar and pestle) และนำไปเผาในอากาศอีกครั้งที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยปรับอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) เป็น $10^\circ\text{C}/\text{min}$ เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเผาในอากาศนี้จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ทั้งหมด 5 วิธี ได้แก่

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

การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV ซึ่งสารตัวอย่างเตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ มาละลายในสารละลายผสมระหว่างกรดกำมะถัน (H_2SO_4) เข้มข้น 99 % จำนวน 20 มิลลิลิตร และแอมโมเนียมซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) จำนวน 15 กรัม ปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 150°C จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสารละลายใส แล้วจึงปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 100 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้นของสารละลายประมาณ 10 ppm

3.2.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2020 โดยอาศัยการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัมที่อุณหภูมิ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT version 3.3 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น $\text{CuK}\alpha$ radiation (ความยาวคลื่น $\lambda = 0.154056\text{ nm}$) วิเคราะห์ที่มุม 2θ ระหว่าง $20\text{--}80^{\circ}$ โดยเพิ่มลำดับ $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.2.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD)

ใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ในการวิเคราะห์ โดยอาศัยการดูดซับและคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ซึ่งถูกบรรจุอยู่ในหลอดแก้วรูปตัวยู และไล่नाออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล $50\text{ ml}/\text{min}$ ที่อุณหภูมิ 220°C นาน 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการปรับลดอุณหภูมิลงเหลือ 120°C เพื่อทำการดูดซับแอมโมเนียที่อัตราการไหล $25\text{ ml}/\text{min}$ เป็นเวลา 30 นาที จนตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวไปด้วยแอมโมเนีย เมื่อครบกำหนดเวลาก็ทำการไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยแก๊สฮีเลียม จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 70 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการคายซับแอมโมเนีย หลังจากนั้นก็ทำการปรับลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง โดยสัญญาณที่แสดงการคายซับของแอมโมเนียสามารถนำมาหาปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้

3.2.5 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption)

การวัดปริมาณความเป็นกรดด้วยเทคนิคนี้เป็นการบ่งบอกปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการดูดซับไพริดีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม บรรจุในท่อรูปตัวยูที่ติดตั้งอยู่ในเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame

Ionization Detector (FID) ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ด้วยอัตราการไหล 25 ml/min และใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นแก๊สเชื้อเพลิงสำหรับ FID โดยตั้งอุณหภูมิคอลัมน์ไว้ที่ 150°C จากนั้นฉีดไพรีดีน 0.2 μ l เข้าเครื่องโครมาโตกราฟีไปเรื่อยๆ จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพรีดีนจนอิ่มตัว (ปริมาณไพรีดีนขาออกคงที่) ซึ่งปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดสามารถคำนวณได้จากผลรวมของผลต่างของไพรีดีนที่ดูดซับจนอิ่มตัวกับปริมาณไพรีดีนที่เหลือจากการดูดซับแต่ละครั้ง

3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการกำจัดโพลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ด้วยกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction : SCR) เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารเคมี/แก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี / แก๊ส	บริษัทผู้ผลิต
Toluene (99.5%)	Aldrich
O ₂ (\geq 99.9%)	Linde
N ₂ (99.999%)	Linde
SO ₂ (10000 ppm ใน N ₂)	BOC Scientific
NO (1000 ppm ใน N ₂)	BOC Scientific
NH ₃ (10000 ppm ใน N ₂)	BOC Scientific
He (99.999%)	Linde
Air Zero (Zero grade)	Linde
H ₂ (99.999%)	Linde

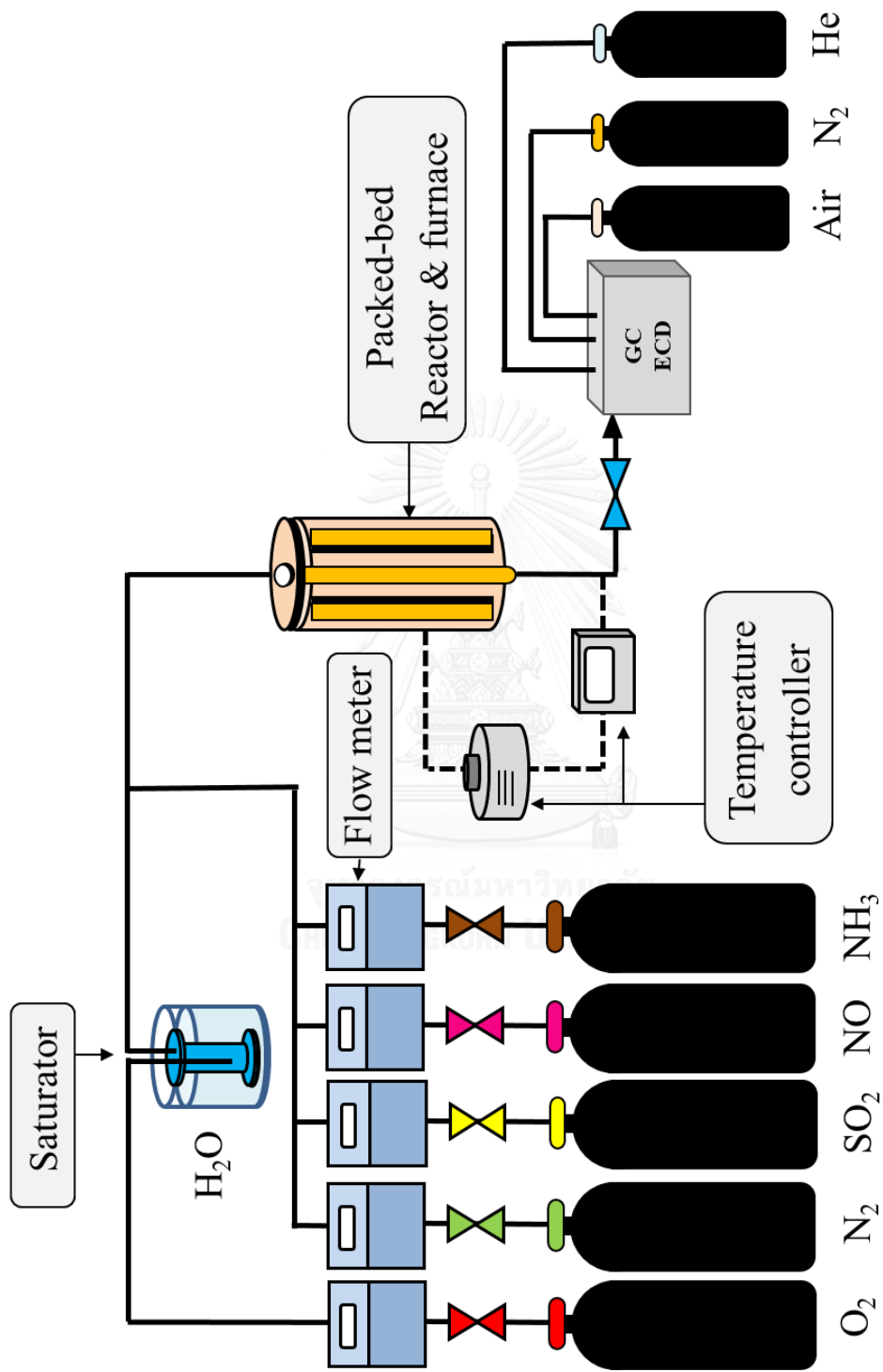
3.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ด้วยปฏิกิริยา SCR

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 กรัม ลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (tubular fixed-bed reactor) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 3/8 นิ้ว ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless, SS 304) โดยอุณหภูมิการทดลองที่ใช้ คือ ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120 ถึง 450°C แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลองมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบไปด้วยแก๊สออกซิเจน 15 vol.%, แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm, แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ 120 ppm, แก๊สแอมโมเนีย 120 ppm, ไอน้ำ 15 vol.% และส่วนที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจน

ไอน้ำมาจากน้ำที่ถูกบรรจุอยู่ใน saturator โดยให้ความร้อนกับ saturator ผ่านน้ำอุณหภูมิ 80°C เพื่อให้ไอน้ำระเหยกลายเป็นไอน้ำ โดยรักษาอุณหภูมิของน้ำให้คงที่ 80°C และใช้แก๊สออกซิเจนเป็น carrier gas ในการพาไอน้ำออกจาก saturator

ในการกำจัด NO นั้นจะใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 40°C อุณหภูมิตัวตรวจวัด (detector) 200°C และใช้ก๊าซไนโตรเจน เป็น carrier gas ความดันของก๊าซไนโตรเจนด้านขาเข้า detector 240 kPa การวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์หลังทำปฏิกิริยากับแก๊สแอมโมเนีย สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ โดยกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่ามาตรฐาน และที่สภาวะอุณหภูมิอื่นๆจะถูกนำมาเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งจะได้เป็นเปอร์เซ็นต์ NO conversion ที่อุณหภูมิการทดลองนั้นๆ ดังสมการที่ 3.1 โดยแผนผังกระบวนการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยา SCR แสดงดังรูปที่ 3.1

$$\% \text{ NO conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3.1)$$



รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ด้วยปฏิกิริยา SCR

3.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโพลูอิน

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโพลูอินนั้นจะทำการเก็บสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 120 - 450°C ตามลำดับ แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลองเช่นเดียวกันกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) คือมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) และมีโพลูอิน 200 ppm รวมอยู่ด้วย

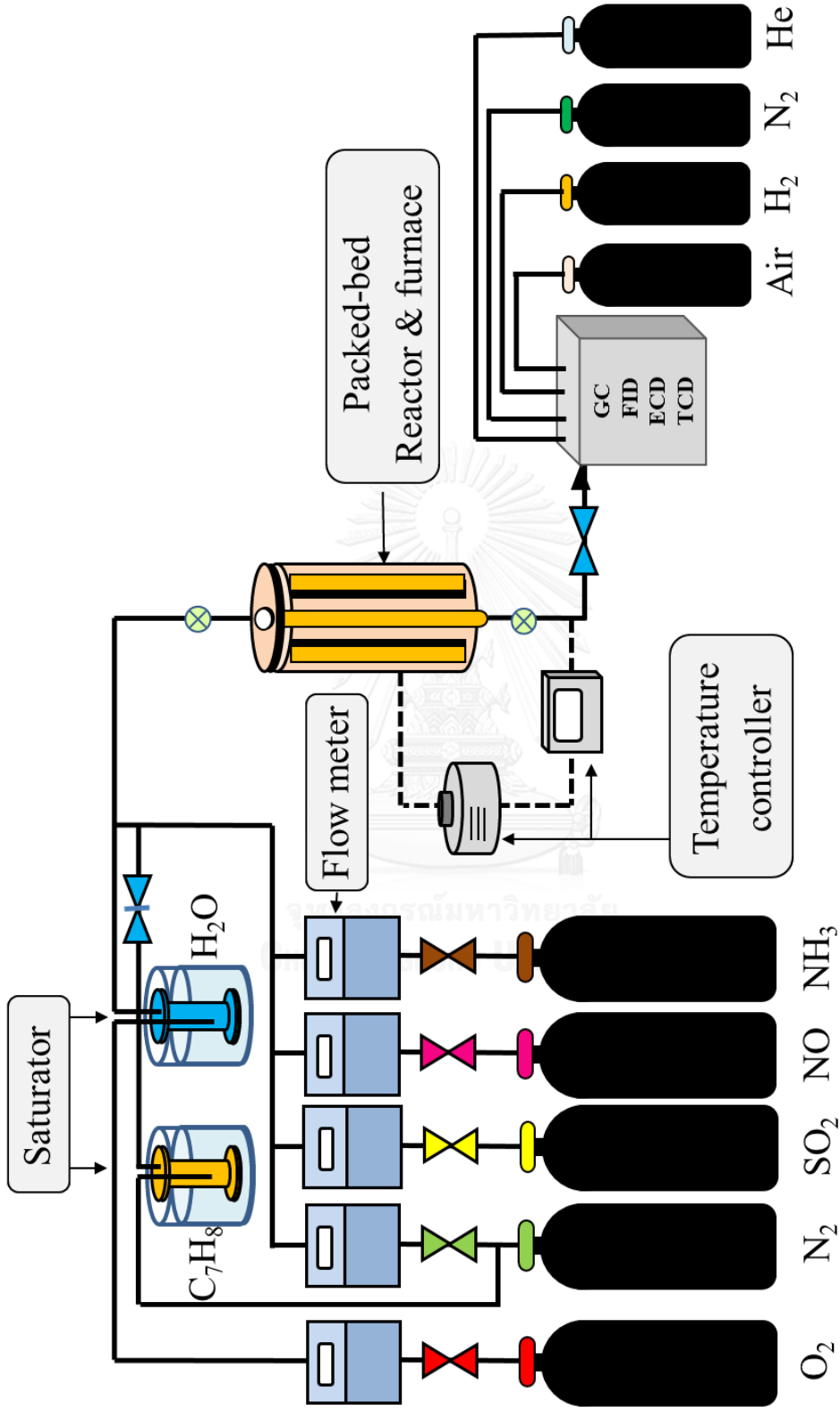
โพลูอิน (ของเหลว) จะถูกบรรจุอยู่ใน saturator ซึ่งถูกควบคุมอัตราการระเหยกลายเป็นไอของโพลูอิน โดยการรักษาอุณหภูมิของ saturator ให้คงที่ (อุณหภูมิประมาณ 35°C) โดยจะใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็น carrier gas ในการพาไอโพลูอินออกจาก saturator ซึ่งจะใช้อัตราการไหลรวม (needle valve) ในการควบคุมอัตราการไหลของโพลูอินก่อนเข้าสู่ท่อปฏิกิริยา โดยมีแผนผังกระบวนการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโพลูอินแสดงดังรูปที่ 3.2

การวัดประสิทธิภาพในการกำจัดโพลูอิน เริ่มจากการเก็บสารตัวอย่างทางด้านขาเข้า และขาออกจากท่อปฏิกิริยาปริมาตร 1 มิลลิลิตร ฉีดเข้าเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 130°C และใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็น carrier gas ความดันของก๊าซไนโตรเจนด้านขาเข้าคอลัมน์ 75 kPa แก๊สไฮโดรเจนและอากาศจะใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับ โดยความดันขาเข้าคอลัมน์ของไฮโดรเจนและอากาศเท่ากับ 50 และ 100 kPa ตามลำดับ พื้นที่ได้กราฟที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ Toluene conversion ดังสมการที่ 3.2 และยังใช้ตรวจวัดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้น นั่นคือ เบนโซไนโตรลด้วย

$$\% \text{ toluene conversion} = \frac{[\text{toluene}]_{in} - [\text{toluene}]_{out}}{[\text{toluene}]_{in}} \times 100 \quad (3.2)$$

นอกจากนี้ยังมีการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการเก็บสารตัวอย่างทางด้านขาออกจากท่อปฏิกิริยาปริมาตร 2 มิลลิลิตร มาฉีดเข้าเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็น carrier gas ด้วยอัตราการไหล 40 ml/min พื้นที่ได้กราฟที่ได้สามารถแปลงเป็นความเข้มข้นของ CO₂ ได้โดยใช้โปรแกรม fityk ช่วยในการประมวลผลและนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โพลูอินที่เปลี่ยนไปเป็น CO₂ ได้ดังสมการที่ 3.3

$$\% \text{ toluene convert to CO}_2 = \frac{\text{concentration of CO}_2 \times 100}{7 \times \text{inlet concentration of toluene}} \quad (3.3)$$

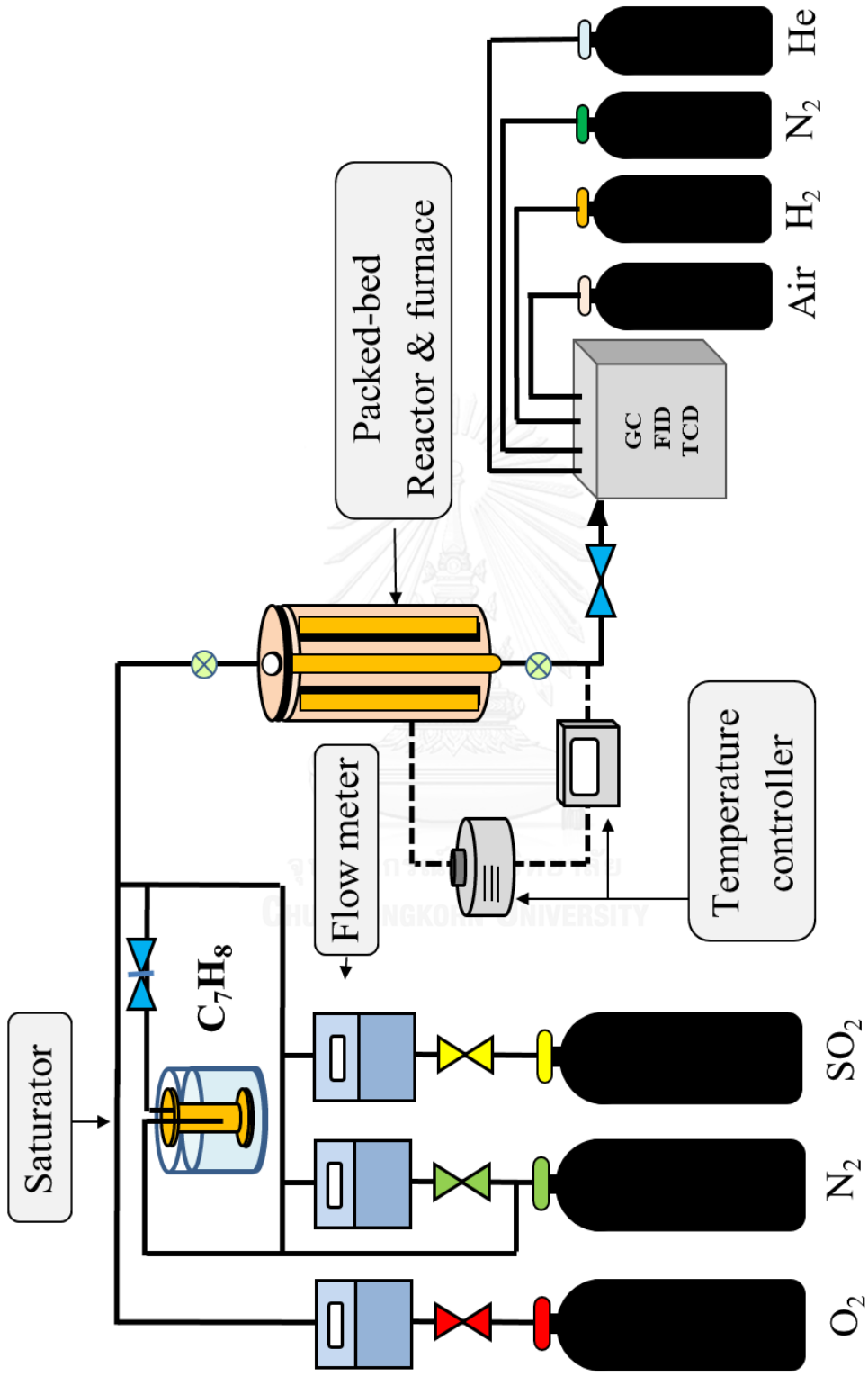


รูปที่ 3.2 แผนผังกระบวนการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ร่วมกับโพลูอิน

3.3.4 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม บรรจุอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลองมีอัตราการไหลรวม 200 mL/min ประกอบด้วยออกซิเจน 15 %vol. โทลูอีน 200 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm และที่เหลือเป็น ไนโตรเจน อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา คือ 120–450 °C โดยจะวัดประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอีนด้วยการเก็บแก๊สผสมนี้ทั้งขาเข้าและออกเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร มาตรวจวัดความเข้มข้นของโทลูอีนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยการเก็บแก๊สผสมด้านขาออกปริมาตร 2 มิลลิลิตร ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) แผนผังกระบวนการกำจัดโทลูอีนแสดงดังรูปที่ 3.3





รูปที่ 3.3 แผนผังกระบวนการกำจัดโทลูอีน

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้ จะอธิบายผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ และผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเนื้อหาจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และการวัดปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลองในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการกำจัด NO ระบบปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอิน และระบบปฏิกิริยาการกำจัด NO ร่วมกับการกำจัดโทลูอิน นอกจากนี้ยังมีการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละระบบปฏิกิริยาด้วย

4.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การวัดปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการตรวจวัดหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค ICP แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัวนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถนำมาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์และโทลูอินได้อันเป็นผลจากการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่มีความเข้มข้นต่างกันได้

ตารางที่ 4. 1 ปริมาณโลหะออกไซด์ V_2O_5 บนตัวรองรับ TiO_2 ที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ V_2O_5 (wt.%)
V_2O_5/TiO_2 (0 M)	4.20
V_2O_5/TiO_2 (0.2 M)	4.30
V_2O_5/TiO_2 (0.5 M)	4.23

4.1.2 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

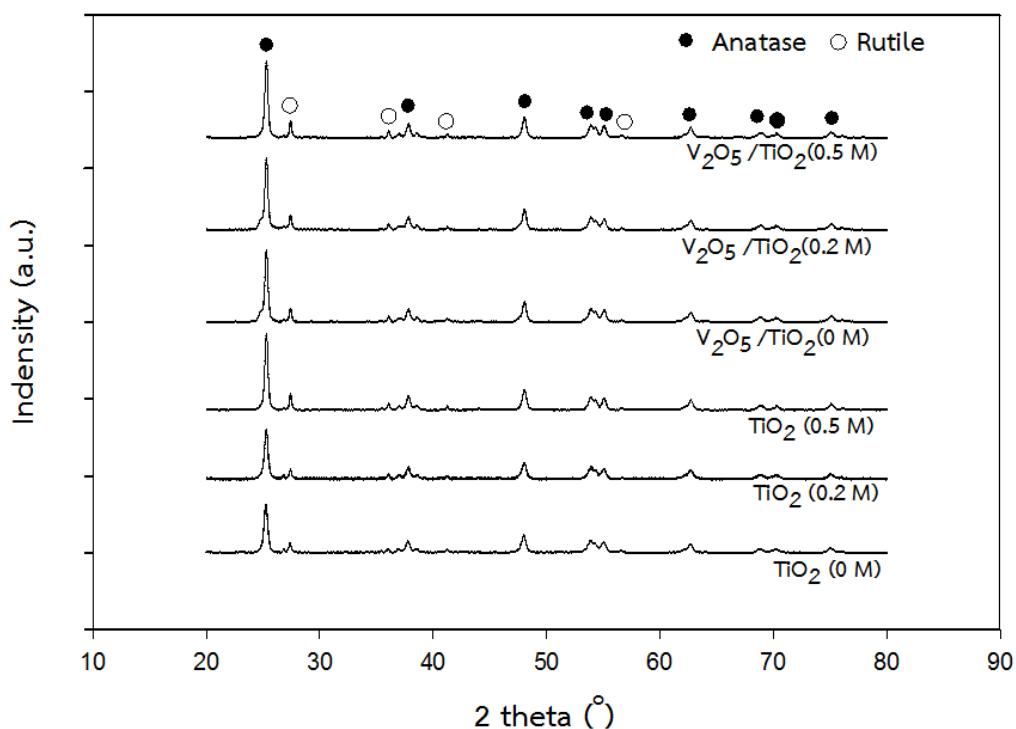
ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวรองรับไทเทเนีย แสดงในตารางที่ 4.2 จากตารางพบว่าพื้นที่ผิวของ TiO_2 อยู่ในช่วงระหว่าง 49-51 m^2/g แต่เมื่อมีการเติมโลหะออกไซด์ V_2O_5 ลงไปบนตัวรองรับ TiO_2 แล้วพบว่าพื้นที่ผิวมีค่าลดลง เนื่องจากการเติมโลหะออกไซด์อาจเข้าไปบดบัง หรือ อุดตันรูพรุนบางส่วนของตัวรองรับ TiO_2 ทำให้ตัวรองรับสูญเสียพื้นที่ผิวบางส่วนไป

ตารางที่ 4. 2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)
TiO_2 (0 M)	48.99
TiO_2 (0.2 M)	49.78
TiO_2 (0.5 M)	50.46
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (0 M)	38.82
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (0.2 M)	40.84
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (0.5 M)	41.44

4.1.3 การวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.1 โดยทำการวิเคราะห์ที่มุม 2θ ตั้งแต่ $20-80^\circ$ พบว่าตัวรองรับ TiO_2 ประกอบด้วยเฟสอนาเทส (anatase) และเฟสรูไทล์ (rutile) เป็นหลัก โดยมีเฟสรูไทล์เพียงเล็กน้อย [21] และเมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ทั้งสามความเข้มข้นแล้วพบว่า ไม่เห็นตำแหน่งพีกของวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) เนื่องจากมีการกระจายตัวได้ดีทำให้ไม่พบผลึกของวานาเดียมออกไซด์

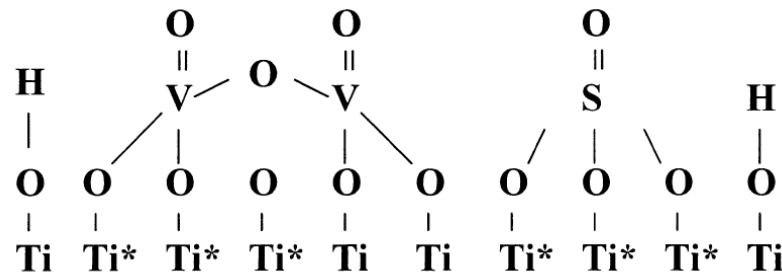


รูปที่ 4.1 รูปแบบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ V_2O_5/TiO_2 ด้วยเทคนิค XRD

4.1.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (total amount of acid sites) สามารถทดสอบได้ด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption) โดยคำนวณจากปริมาณไพริดีนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับได้ ส่วนความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรด (acid strength) สามารถทดสอบด้วยเทคนิค NH_3 -TPD โดยคำนวณจากปริมาณแอมโมเนียที่พื้นผิวคายซับออกมาจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการวิเคราะห์ ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD นั้นจะใช้อุณหภูมิในการวิเคราะห์ได้สูงสุดเพียง $500\text{ }^{\circ}C$ เพราะถ้าหากใช้อุณหภูมิสูงกว่านี้ จะทำให้ตัวรองรับ TiO_2 เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอนาเทสไปเป็นเฟสรูไทล์ได้ ดังนั้นการวัดความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดด้วยเทคนิค NH_3 -TPD จึงบอกได้เพียงปริมาณแอมโมเนียที่พื้นผิวคายซับออกมาจนถึงอุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}C$ ส่วนปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่แรงกว่านี้ (อุณหภูมิมากกว่า $500\text{ }^{\circ}C$) ต้องดูจากผลต่างระหว่างปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดจากการดูดซับไพริดีนลบด้วยการคายซับของแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า $500\text{ }^{\circ}C$ ซึ่งผลต่างนี้จะบ่งบอกถึงปริมาณแอมโมเนียที่คงเหลืออยู่บนพื้นผิวดังกล่าวด้วย

จากตารางที่ 4.3 พบว่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดที่ทดสอบได้จากเทคนิคการดูดซับไพริดีนของตัวรองรับ TiO_2 ที่ผ่านการเคลือบฝังโลหะออกไซด์จะมีความเป็นกรดน้อยกว่าตัวรองรับที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะวานาเดียมออกไซด์มีขนาดไอออนที่ใหญ่และมีสัดส่วนของออกซิเจนสูง ทำให้ไปดบังตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว TiO_2 จึงทำให้เห็นปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวรองรับลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดจะสูงขึ้นตามความเข้มข้นของการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน โดยคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันน่าจะมีโครงสร้างดังรูปที่ 4.2 จะเห็นว่าสารประกอบซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่มีความเป็นกรดจะไปเกาะอยู่บนตัวรองรับ ส่งผลให้ปริมาณความเป็นกรดสูงขึ้น



รูปที่ 4.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (V_2O_5) บนตัวรองรับ (TiO_2) ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน [19]

ตารางที่ 4.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนตำแหน่งที่เป็นกรด ($\mu\text{mol H}^+/\text{g}$)		
	Pyridine	$\text{NH}_3\text{-TPD}$	
		อุณหภูมิ ≤ 500 °C	อุณหภูมิ > 500 °C
TiO_2 (0 M)	136.10	4.97	131.13
TiO_2 (0.2 M)	159.00	7.55	151.45
TiO_2 (0.5 M)	164.68	11.76	152.92
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (0 M)	74.43	23.85	50.58
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (0.2 M)	76.84	26.02	50.82
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (0.5 M)	81.03	21.79	59.24

4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ

4.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO)

4.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดโทลูอีน

4.2.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอีน

4.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ด้วยปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR)

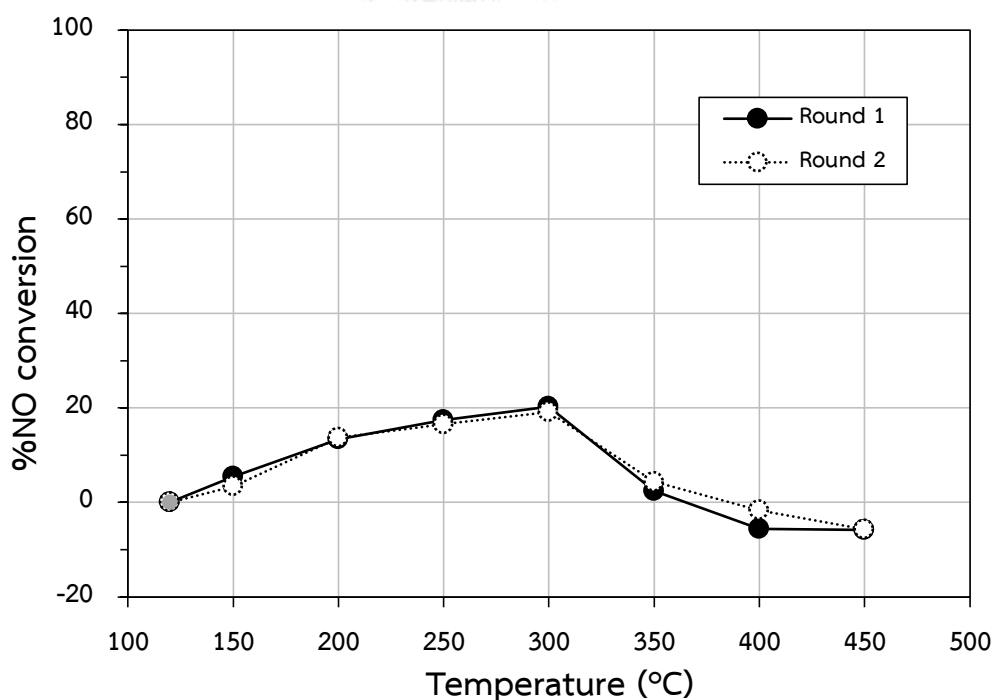
เรื่องแรกสุดก่อนการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาคือการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่ง เนื่องจากบางครั้งตัวรองรับ (support) ที่เตรียมขึ้นมานั้นอาจยังมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระหว่างการทำปฏิกิริยา และเกลือสารประกอบโลหะที่เติมลงไปบนตัวรองรับนั้นยังเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโลหะออกไซด์ได้ไม่สมบูรณ์ โดยเฉพาะเกลือสารอินทรีย์ที่จำเป็นต้องใช้ออกซิเจนในการเผาไอออนส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ให้สลายตัวให้หมด ซึ่งการเผาในภาชนะเซรามิก (boat) นั้นอาจมีปัญหาคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ข้างใต้นั้นไม่ได้สัมผัสกับอากาศที่ไหลผ่าน จึงทำให้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ไม่สมบูรณ์ มาเกิดต่อในช่วงทำปฏิกิริยา

ด้วยเหตุนี้จึงได้ทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศ (calcine) ใหม่อีกครั้งก่อนการทดลองโดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในท่อปฏิกรณ์ แล้วให้แก๊สที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบไหลผ่านที่

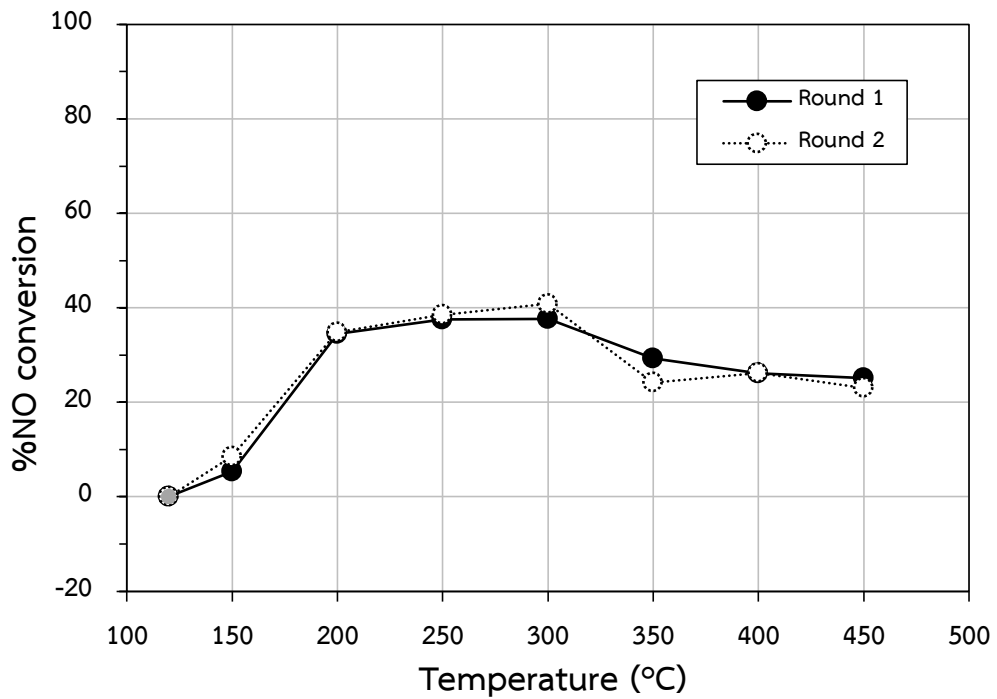
อุณหภูมิสูงเพียงพอ ซึ่งการเผาในลักษณะนี้ทำให้มั่นใจว่าจะทำให้การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศเผาได้สมบูรณ์กว่าการใส่ในภาชนะเซรามิก เพราะทุกอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสัมผัสกับออกซิเจนจากแก๊สที่ไหลผ่าน

ในการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทางผู้วิจัยได้เลือกทดสอบความสามารถในการทำซ้ำของปฏิกิริยา SCR โดยหลังจากทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อปฏิกรณ์แล้ว ก็จะเริ่มทำการทดลองเริ่มจากอุณหภูมิ 120 °C ไปจนถึง 450 °C จากนั้นก็จะลดอุณหภูมิของระบบลงเหลือ 120 °C ใหม่ก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาซ้ำรอบสอง

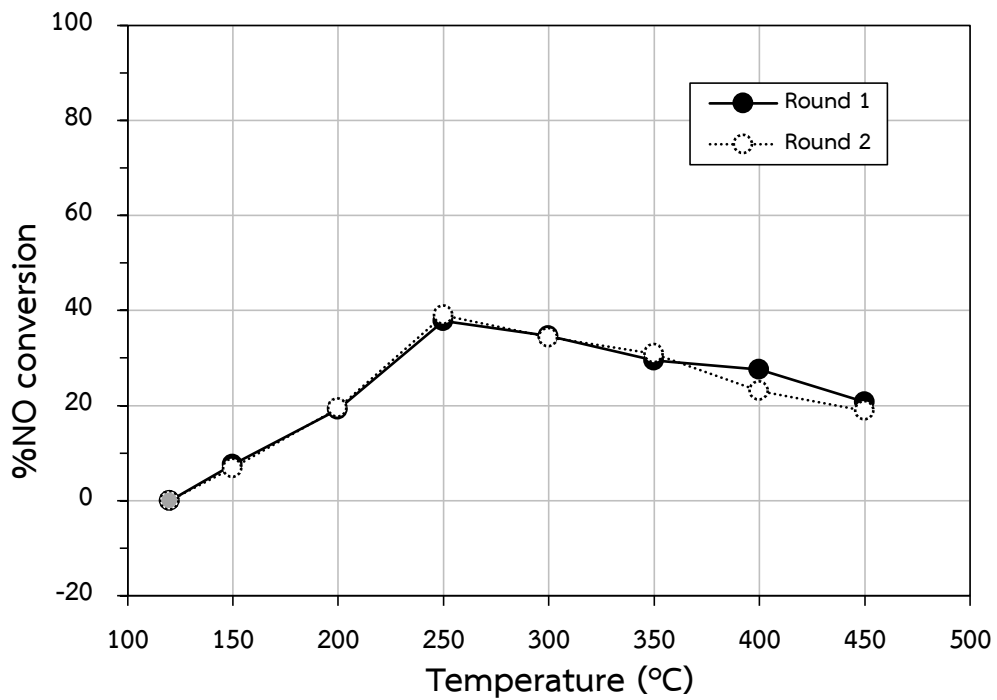
จากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยา SCR ที่อุณหภูมิระหว่าง 120-450°C จะแสดงอยู่ในรูปของ % NO conversion ดังรูปที่ 4.3 – 4.8 พบว่า % NO conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิหนึ่งก่อนจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นไปอีก และพบอีกว่าการทำปฏิกิริยาซ้ำรอบสองของทุกตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมี %NO conversion ใกล้เคียงกันกับการทำปฏิกิริยาครั้งแรก ซึ่งแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมานั้นมีเสถียรภาพในการทดสอบต่อไป



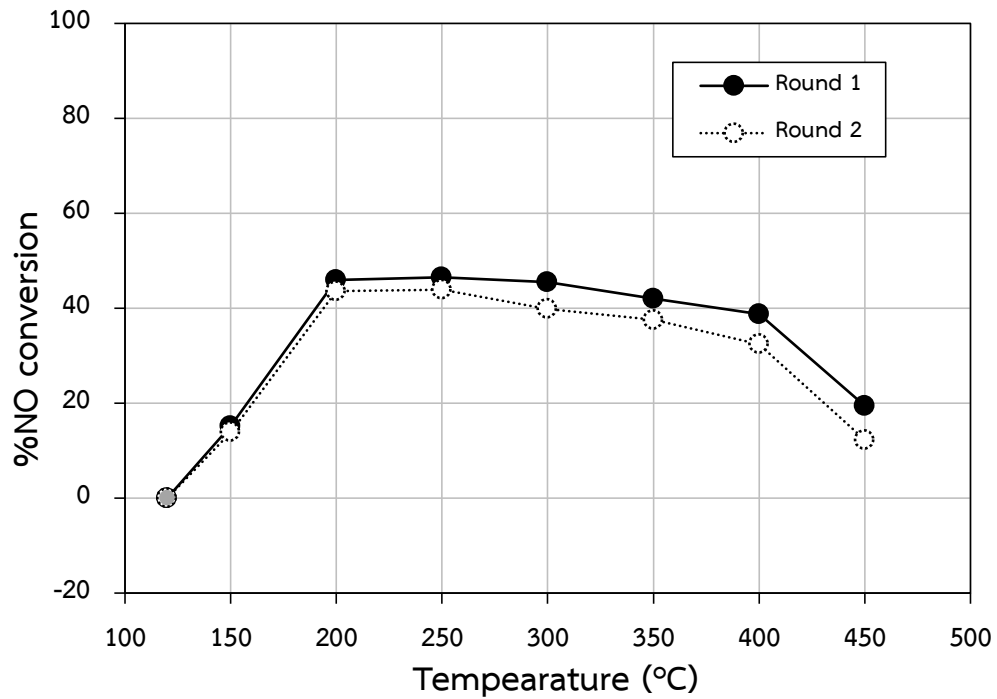
รูปที่ 4.3 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO_2 (0 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR



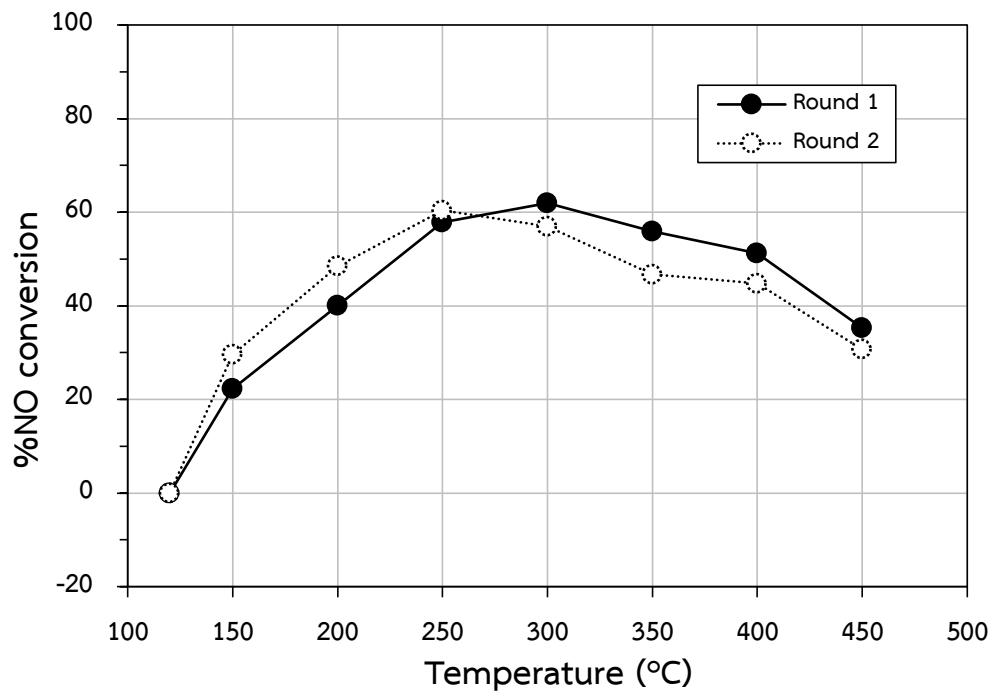
รูปที่ 4.4 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO_2 (0.2 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR



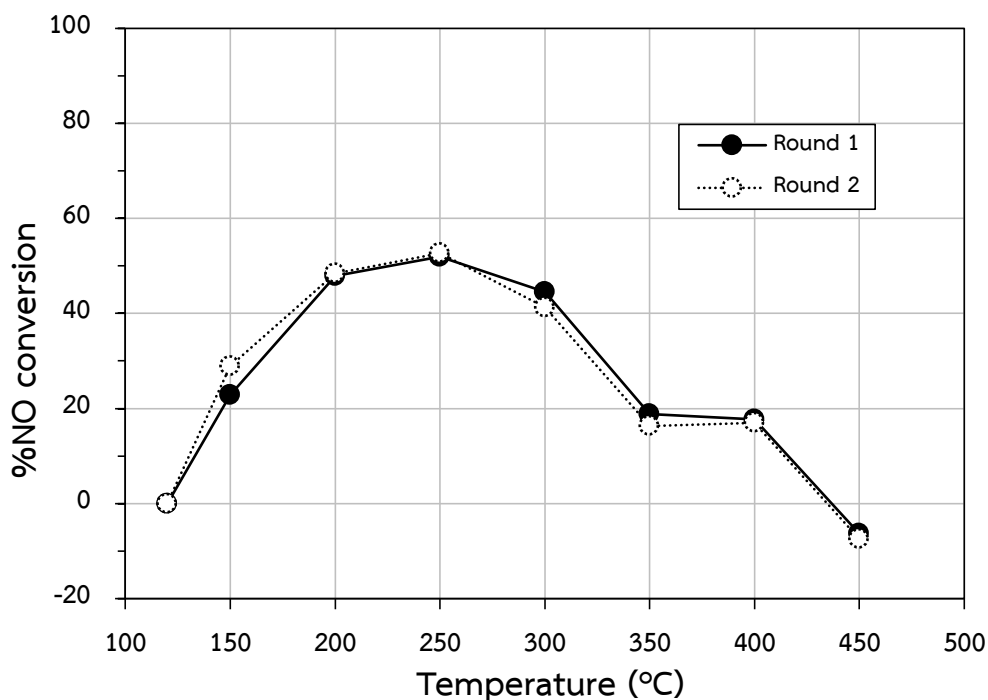
รูปที่ 4.5 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO_2 (0.5 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR



รูปที่ 4.6 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR



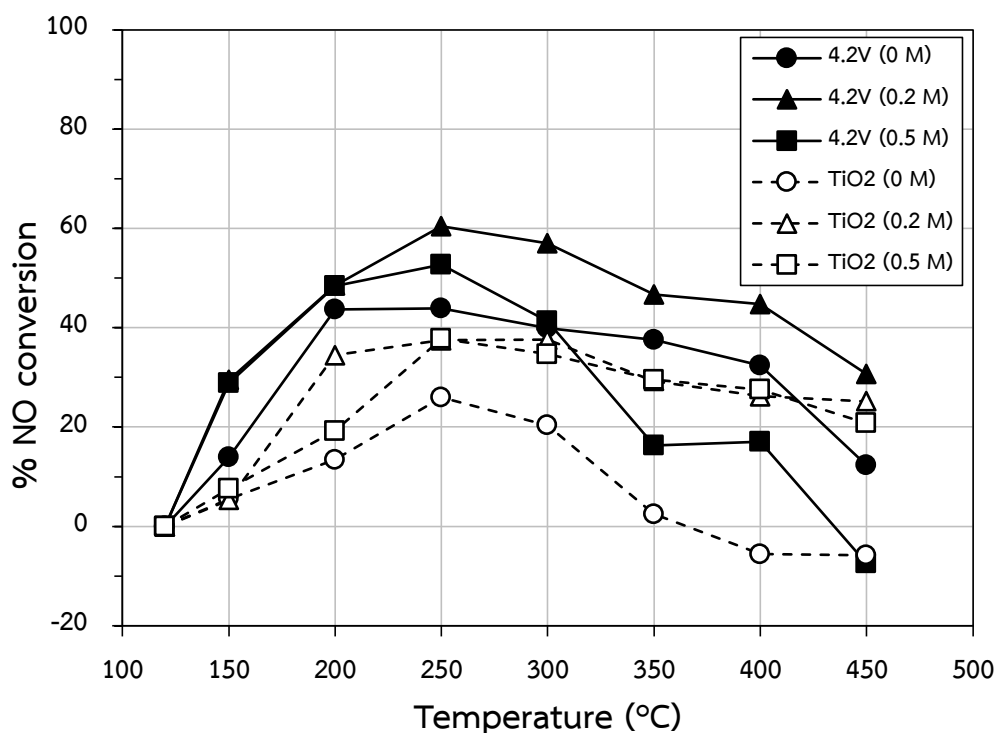
รูปที่ 4.7 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR



รูปที่ 4.8 แสดงความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M) ในการทดสอบครั้งที่ 1 กับครั้งที่ 2 ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา SCR ที่แสดงดังรูป 4.9 จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ทุกตัวนั้นมี % NO conversion ที่สูงกว่าตัวรองรับ TiO_2 หากพิจารณาข้อมูลปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดแล้วพบว่าปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดทั้งหมดของตัวรองรับ TiO_2 นั้นมีค่ามากกว่า ก็น่าจะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากับแอมโมเนียที่มีความเป็นเบสได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 แต่ผลกลับไม่เป็นเช่นนั้น เพราะปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา SCR คือตำแหน่งความเป็นกรดที่ไม่แรงเกินไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า $500^\circ C$ ซึ่งจะเห็นว่าความแรงของตำแหน่งความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในช่วงนี้สูงกว่าตัวรองรับ TiO_2 ส่งผลให้มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา SCR ได้ดีกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M) จะมี % NO conversion สูงสุดประมาณ 50 - 60 % ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นในช่วงอุณหภูมิ 250 - $300^\circ C$ เนื่องจากมีความแรงของตำแหน่งความเป็นกรดสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ (ดังตารางที่ 4.3) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M) จะให้ค่า % NO conversion ประมาณ 40-50 % ในช่วงอุณหภูมิกว้าง

คือ 150-400°C ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เข้มข้น 0.5 M นั้นจะมี % NO conversion สูงสุด คือ 52 % อยู่ที่อุณหภูมิ 250°C หลังจากนั้น % NO conversion จะลดต่ำลงเรื่อยๆจนติดลบ 7.5 %



รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR

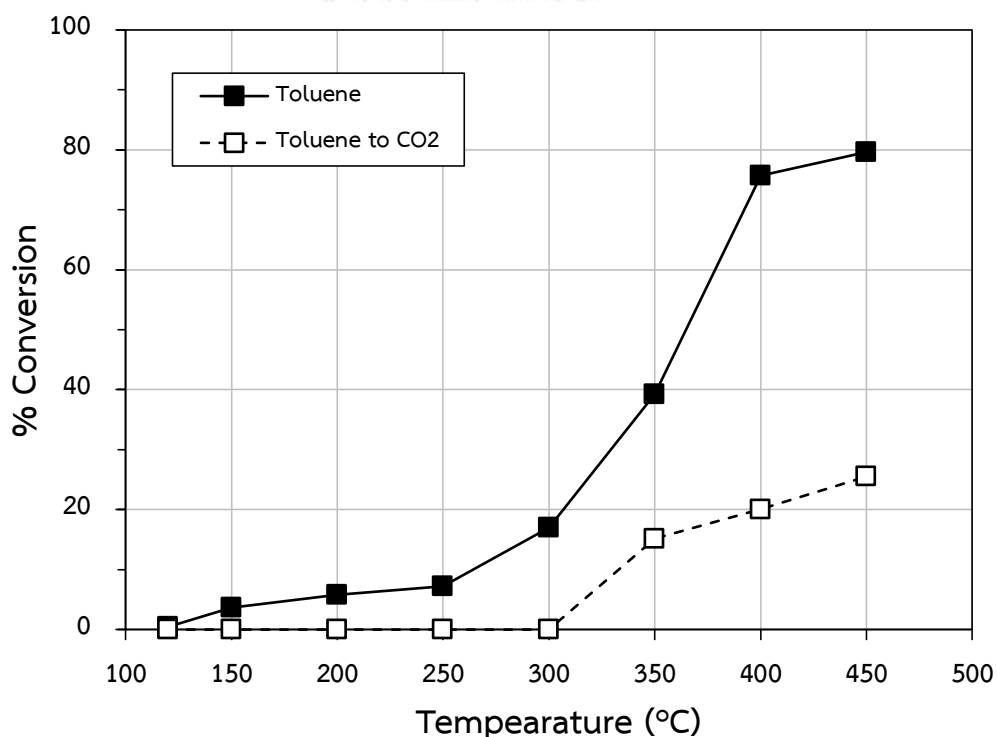
4.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดโทลูอิน

ผลการทดสอบการกำจัดโทลูอินของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงในรูปที่ 4.10-4.15 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ค่า % Toluene conversion และ % Toluene convert to CO_2 เพิ่มมากขึ้น โดยจะเห็นว่าที่อุณหภูมิใดๆ ค่า % Toluene convert to CO_2 จะต่ำกว่าค่า % Toluene conversion เนื่องจากการสลายพันธะของโทลูอินนั้นสามารถเลือกเกิดเป็นอย่างอื่นได้นอกจาก CO_2

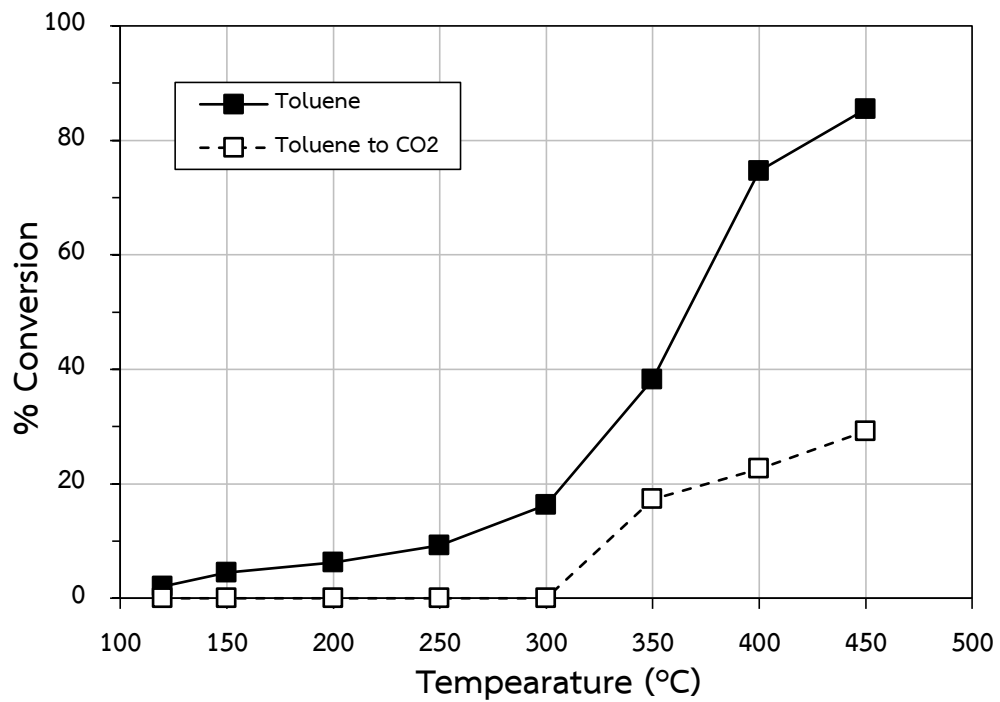
เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอินของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.16 ก็จะมีพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ทุกตัวมีความสามารถในการเริ่มกำจัดโทลูอินได้ดีที่อุณหภูมิ 250 °C และจะให้ค่า % Toluene conversion สูงถึง 100 % ที่อุณหภูมิ 450 °C ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่ใช้เป็นตัวรองรับจะสามารถกำจัดโทลูอินได้ดีต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะ

ออกไซด์ลงไป โดยจะสามารถกำจัดโทลูอีนได้ดีที่สุดประมาณ 80 85 และ 87% ของ TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0 0.2 และ 0.5 M ตามลำดับ

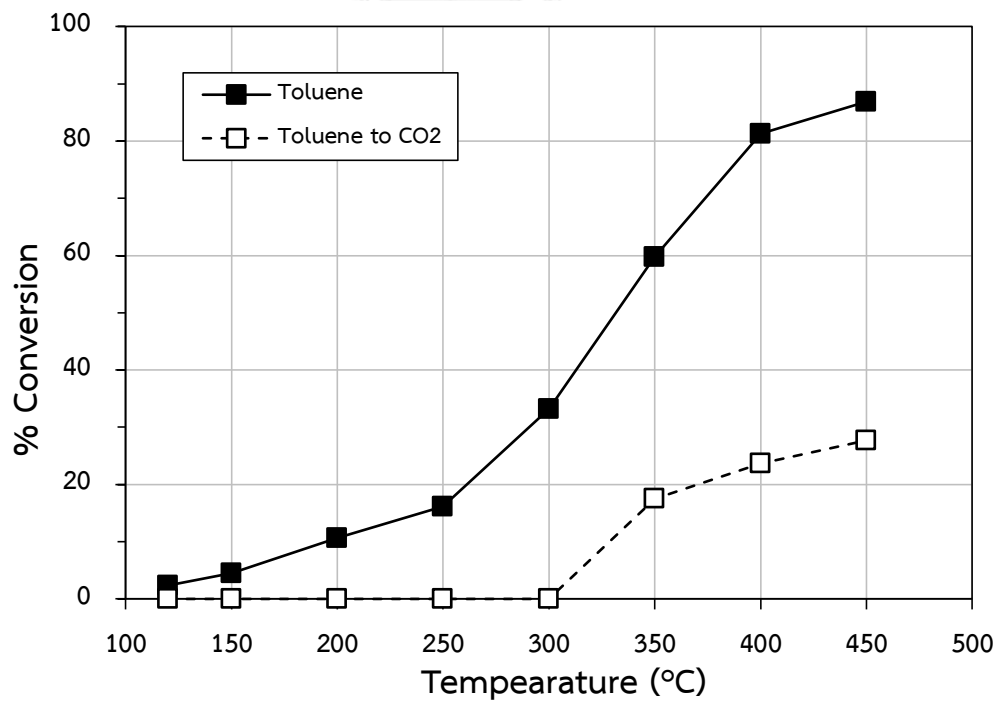
ในขณะที่การเปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำจะไม่เห็นการเกิดของ CO_2 เนื่องจากความสามารถในการกำจัดโทลูอีนที่อุณหภูมิต่ำนั้นมีค่าน้อย ซึ่งค่า % Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ทุกตัวที่อุณหภูมิ 200°C จะอยู่ที่ประมาณ 20% เท่านั้น แต่ที่อุณหภูมิ 250°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เริ่มสามารถกำจัดโทลูอีนได้ดีขึ้นก็จะให้ค่า % Toluene conversion สูงถึงประมาณ 50% ก็จะเริ่มเห็นการเกิด CO_2 และจะเห็นมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 นั้นก็จะเริ่มเห็นการเกิด CO_2 ที่อุณหภูมิ 350°C เนื่องจากอุณหภูมิที่เริ่มสามารถกำจัดโทลูอีนได้ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $350\text{-}400^\circ\text{C}$ แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2



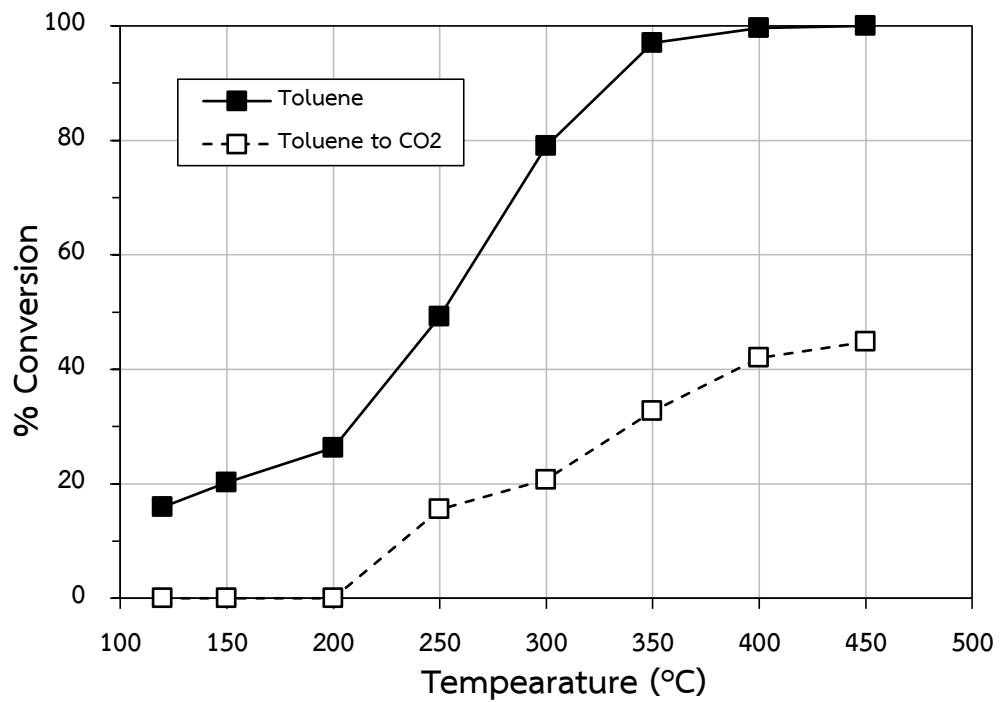
รูปที่ 4.10 ความสามารถในการออกซีไดซ์โทลูอีนของตัวรองรับ TiO_2 (0 M) ในระบบกำจัดโทลูอีน



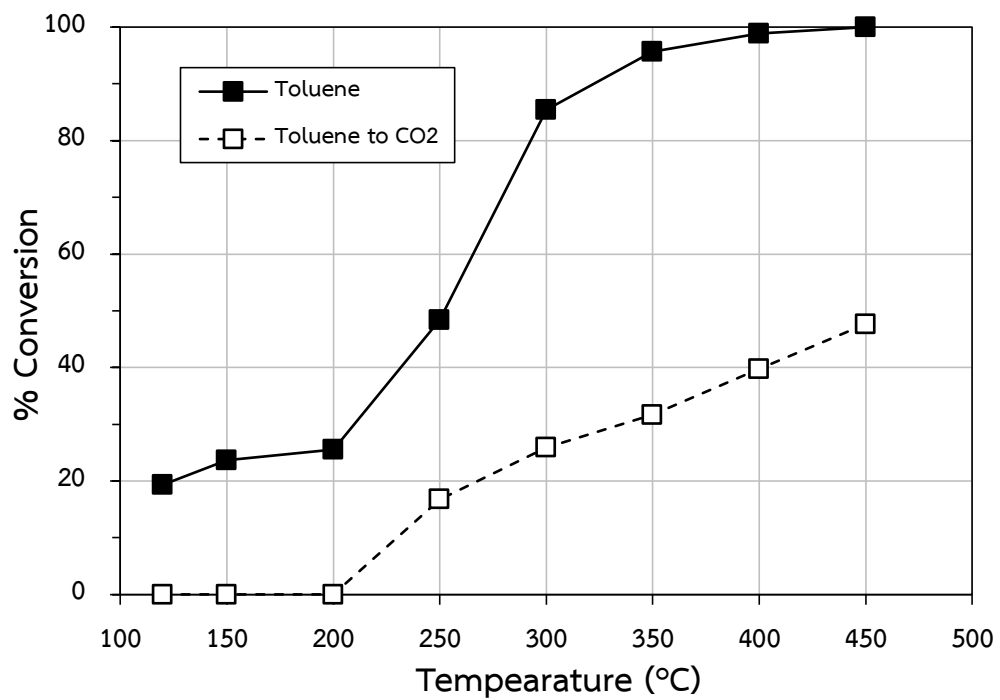
รูปที่ 4.11 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ TiO_2 (0.2 M)
ในระบบการกำจัดโทลูอิน



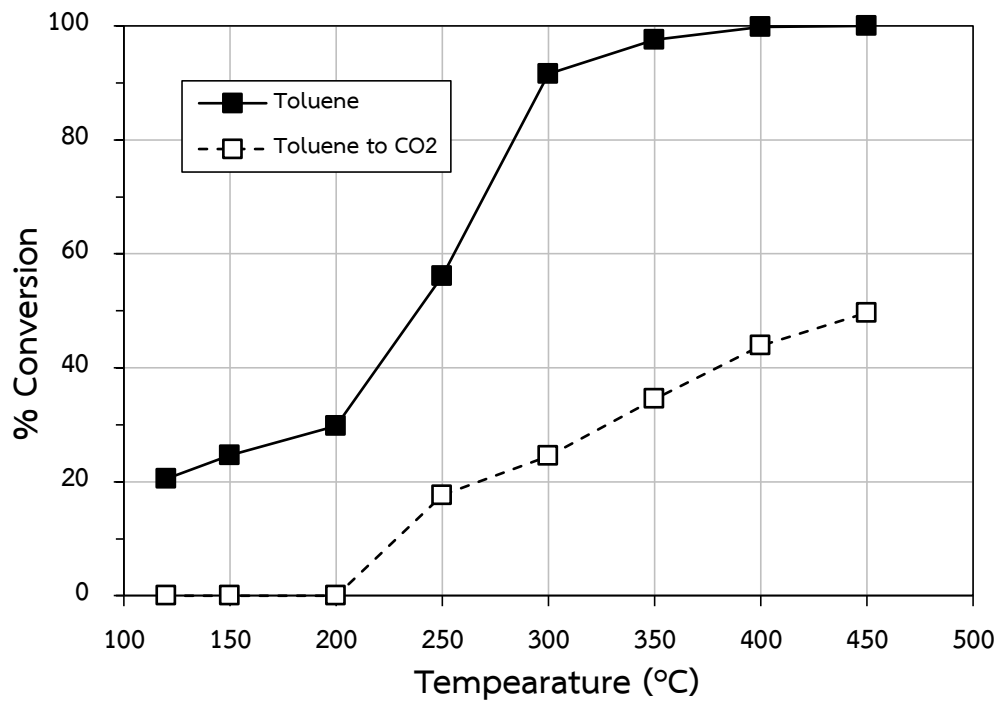
รูปที่ 4.12 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ TiO_2 (0.5 M)
ในระบบการกำจัดโทลูอิน



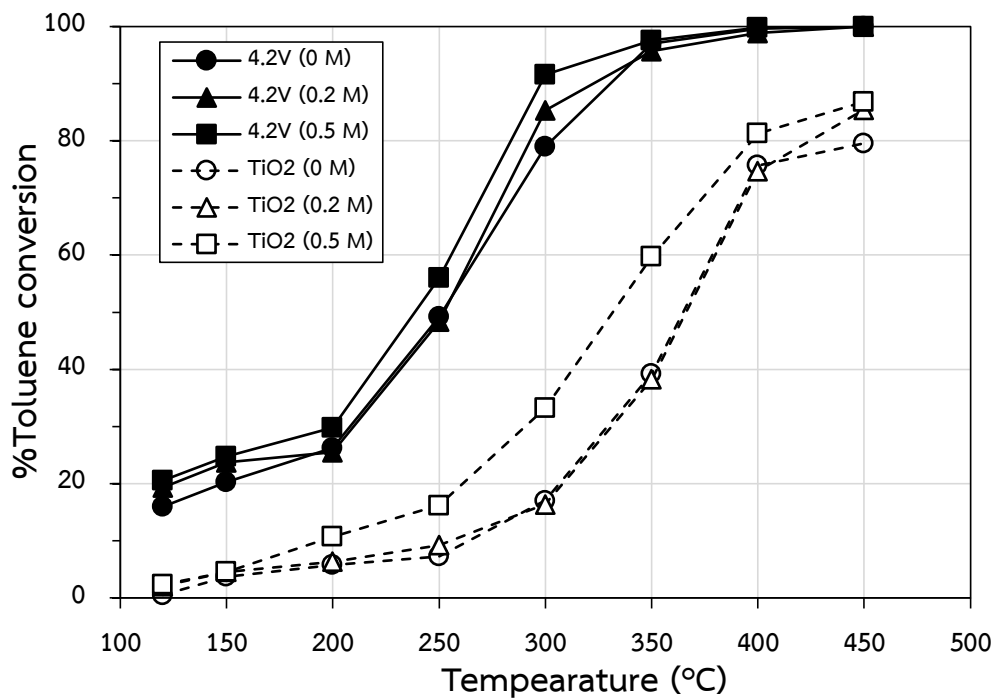
รูปที่ 4.13 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M) ในระบบการกำจัดโทลูอีน



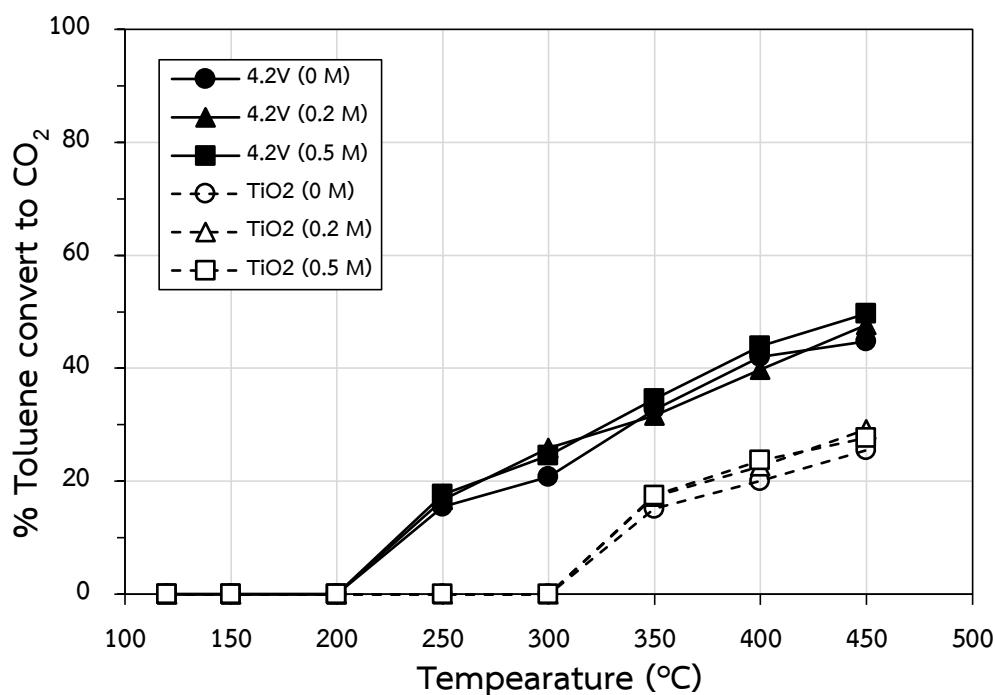
รูปที่ 4.14 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M) ในระบบการกำจัดโทลูอีน



รูปที่ 4.15 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M) ในระบบการกำจัดโทลูอิน



รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบการกำจัดโทลูอิน



รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัดโทลูอิน

4.2.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอิน

ผลการทดสอบตัวรองรับ TiO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ แสดงดังรูปที่ 4.18-4.23 ตามลำดับ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่า % Toluene conversion สูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมีค่า % Toluene conversion สูงสุดที่อุณหภูมิ 450 °C

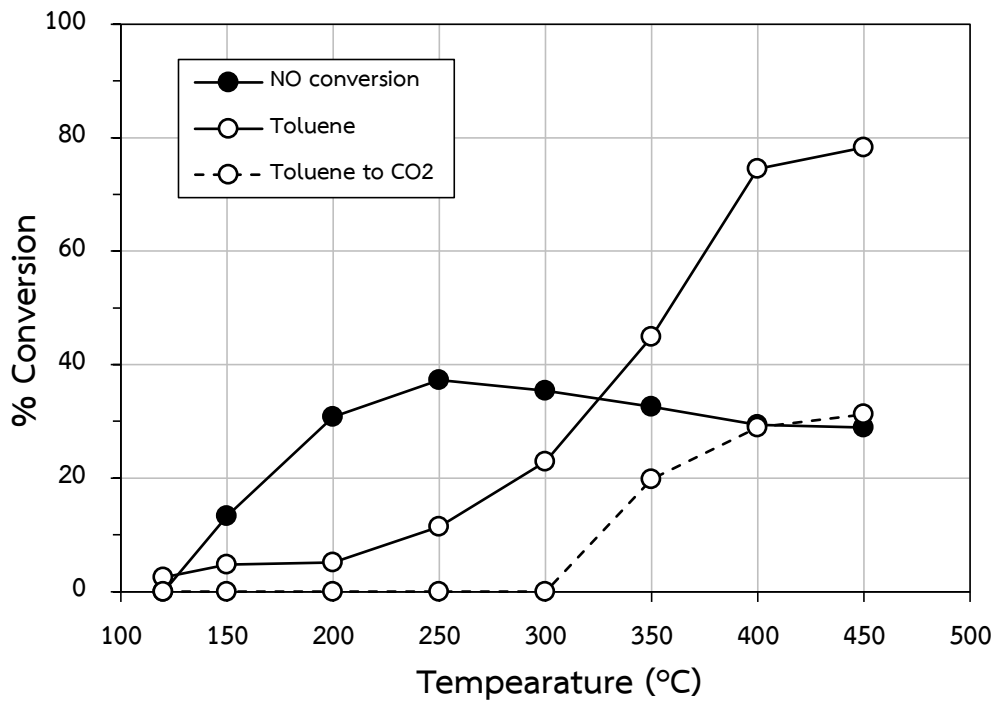
เมื่อพิจารณาการสลายพันธะของโทลูอินไปเป็น CO_2 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำจะไม่เห็นการเกิด CO_2 เนื่องจาก % Toluene conversion ยังต่ำอยู่ แต่เมื่อความสามารถในการกำจัดโทลูอินเริ่มดีขึ้นก็จะเริ่มเห็น CO_2 เกิดขึ้น โดย % Toluene convert to CO_2 จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ

ส่วนการกำจัด NO ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะมีความสามารถในการกำจัด NO ได้ดีขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นถึงจุดหนึ่ง ก่อนจะลดลงเล็กน้อยไปเรื่อยๆเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาถึง 450 °C

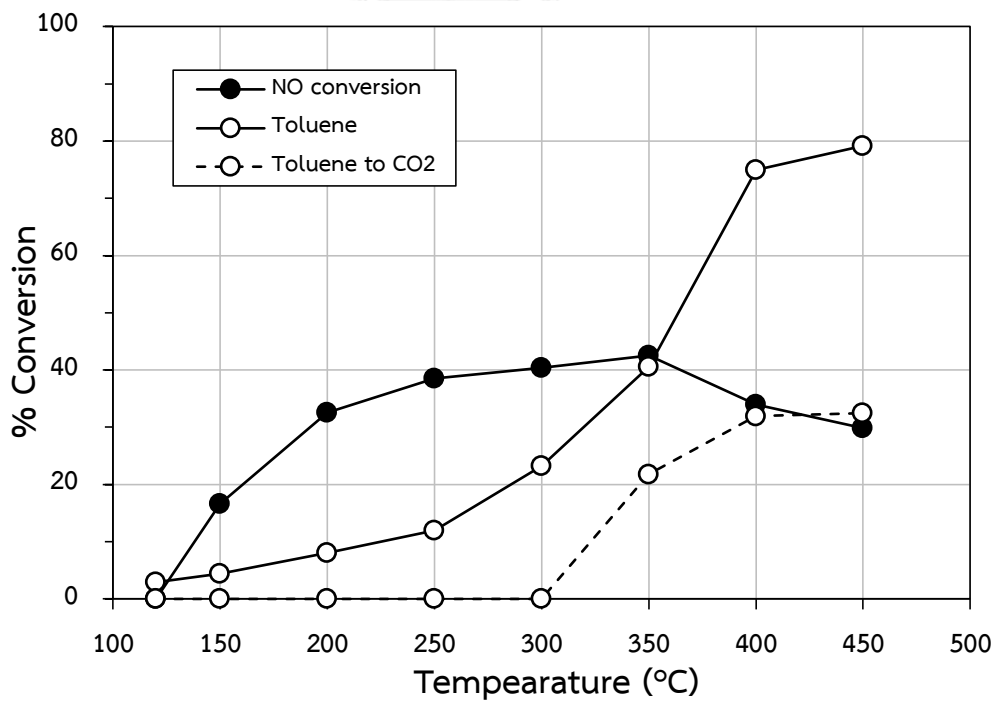
ทั้งนี้จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวนั้นจะมีความสามารถในการกำจัด NO ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำที่ไม่ใช่อุณหภูมิสูงสุด ไม่เหมือนกับความสามารถในการกำจัดโทลูอินและการเลือกเกิดเป็น CO_2

ของโพลูอินที่จะแปรผันตามอุณหภูมิ ทำให้การเลือกอุณหภูมิในการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องมีความเหมาะสม เช่น ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวมีความสามารถในการกำจัด NO ลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับจุดที่อุณหภูมิมีความสามารถในการกำจัด NO ได้ดีที่สุด แต่มีความสามารถในการกำจัดโพลูอินได้สูงขึ้นมาก อย่างไรก็ตามในระบบการกำจัด NO ร่วมกับโพลูอินจะใช้ปฏิกิริยา SCR ซึ่งเป็นปฏิกิริยาในการกำจัด NO เป็นหลัก หากที่อุณหภูมินั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการกำจัด NO ได้ไม่ดี อุณหภูมินั้นก็ไม่ใช่เหมาะสมที่จะเลือกใช้ในการทำปฏิกิริยา

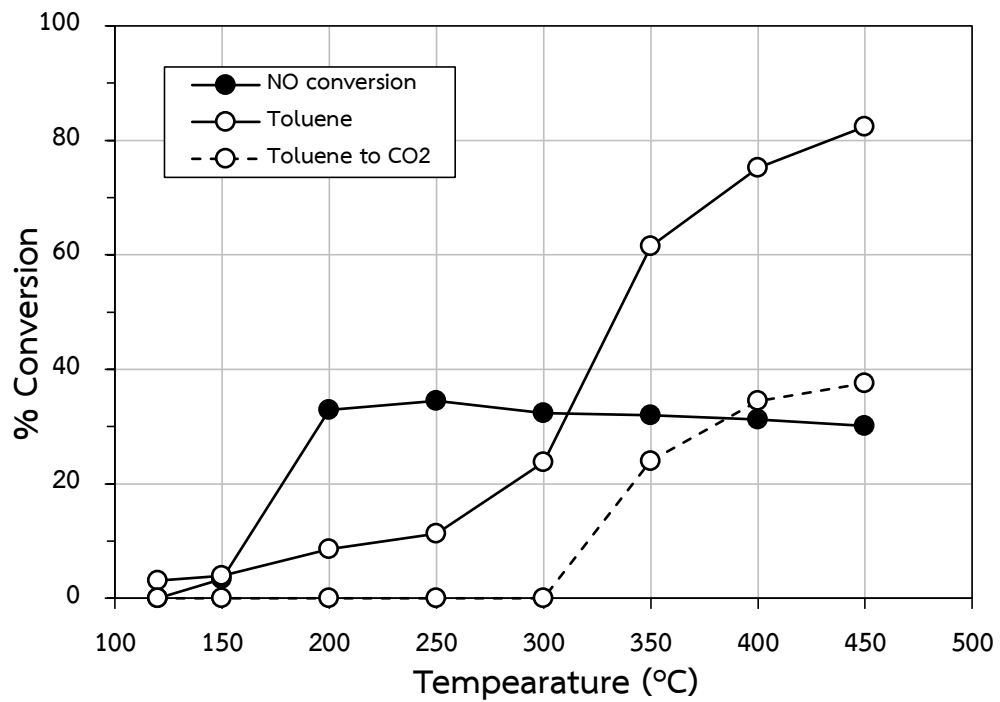
เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด NO การกำจัดโพลูอิน และการสลายตัวของโพลูอินไปเป็น CO₂ ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังวานาเดียมออกไซด์จะให้ค่า % NO conversion % Toluene conversion และ % Toluene convert to CO₂ สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ ดังรูปที่ 4.24-4.26 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) นั้น จะมีความสามารถในการกำจัด NO ได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ในทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา SCR คือตำแหน่งความเป็นกรดที่ไม่แรงเกินไป หรือที่จุดที่คายซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C หากแรงเกินไปก็จะเกิดเป็นปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) จะมีความสามารถในการกำจัดโพลูอิน และการสลายตัวของโพลูอินไปเป็น CO₂ ได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ เพราะมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่อุณหภูมิสูงกว่า 500°C มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ



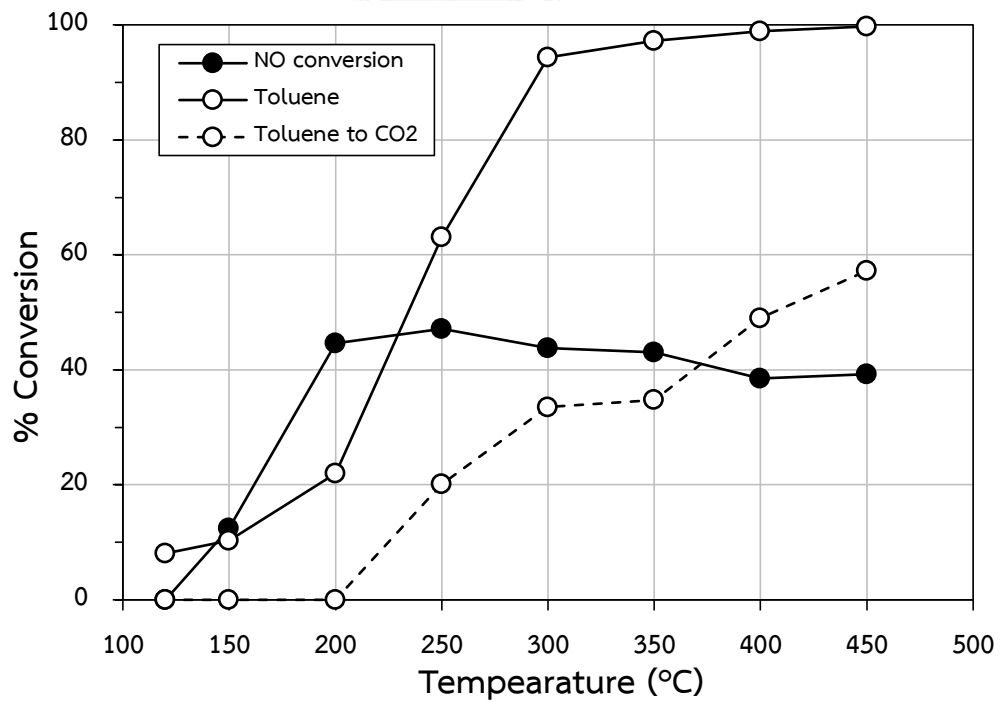
รูปที่ 4.18 แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M) ในระบบปฏิกิริยารวม



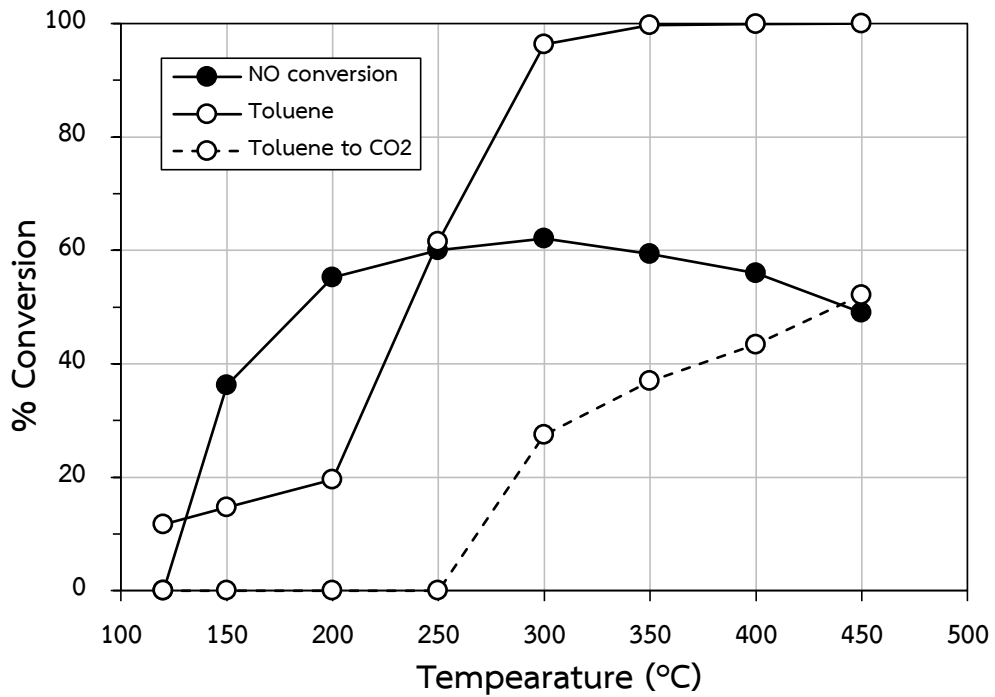
รูปที่ 4.19 แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยารวม



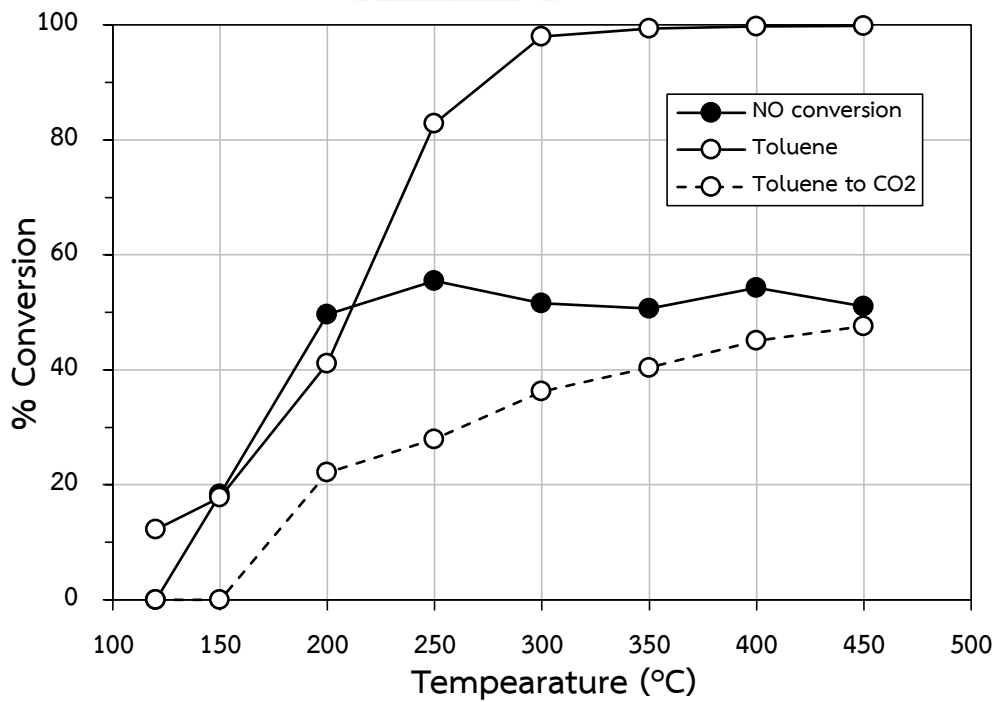
รูปที่ 4.20 แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยารวม



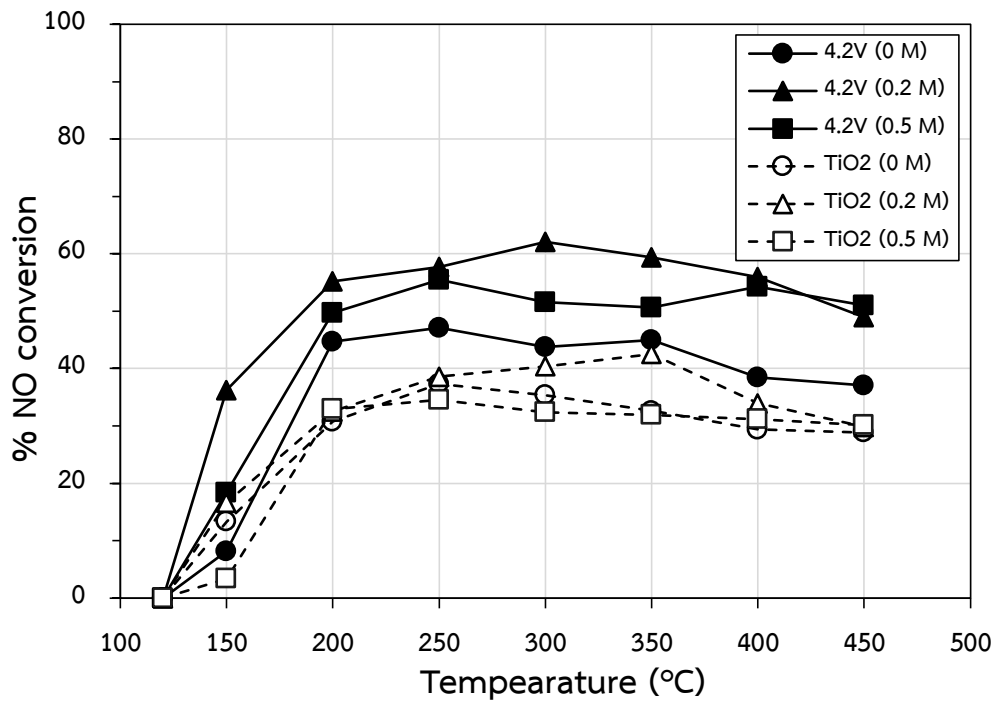
รูปที่ 4.21 แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M) ในระบบปฏิกิริยารวม



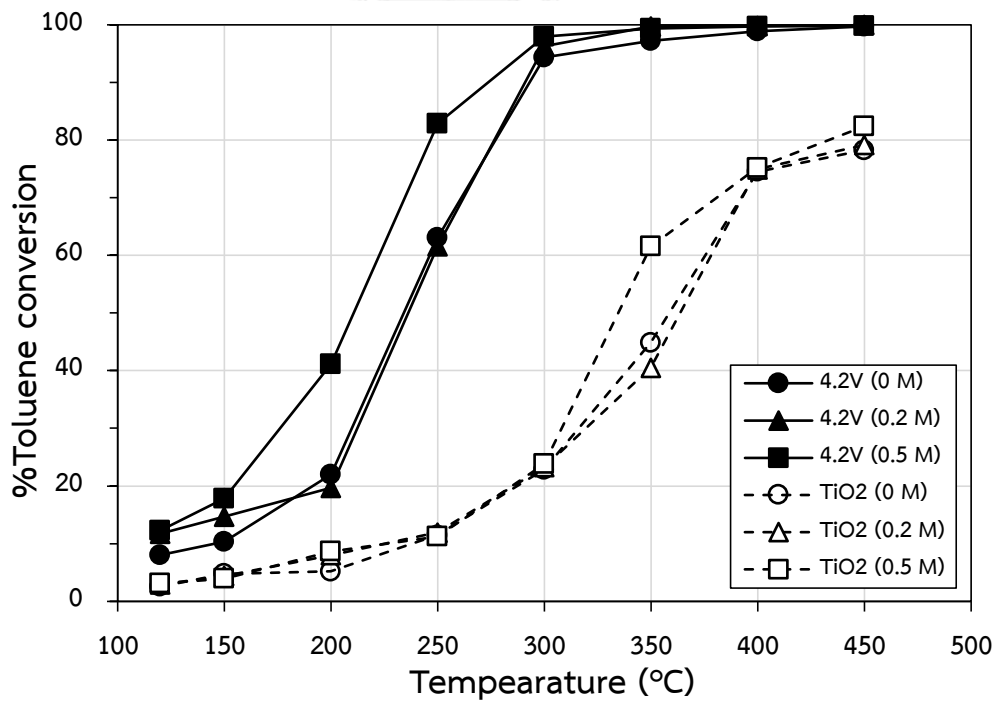
รูปที่ 4.22 แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยารวม



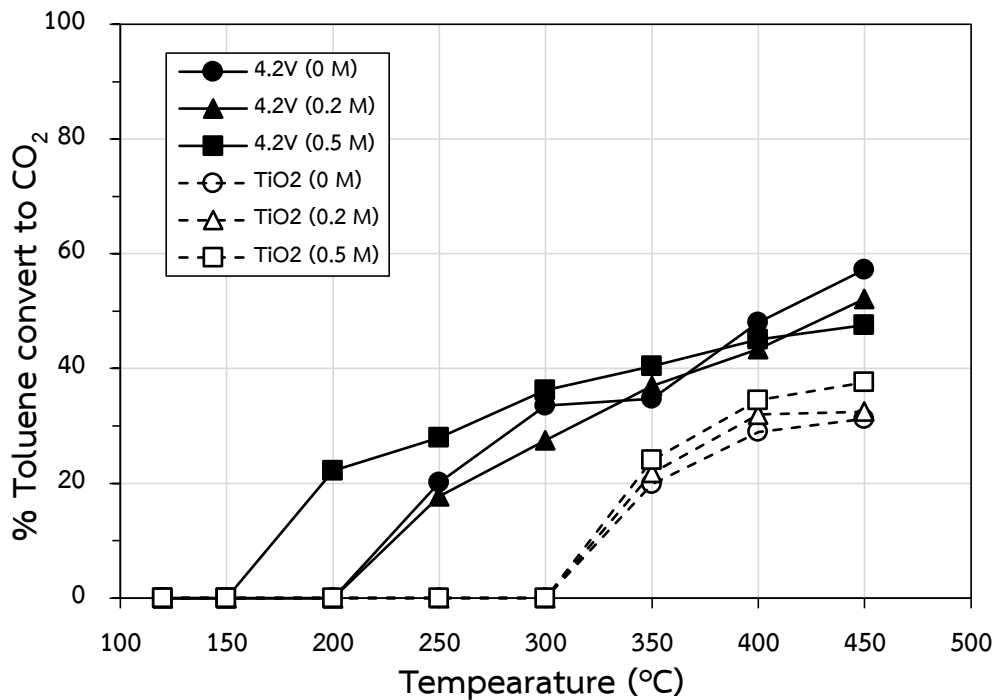
รูปที่ 4.23 แสดง %NO conversion, % Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยารวม



รูปที่ 4.24 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบปฏิกิริยารวม



รูปที่ 4.25 เปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบปฏิกิริยารวม



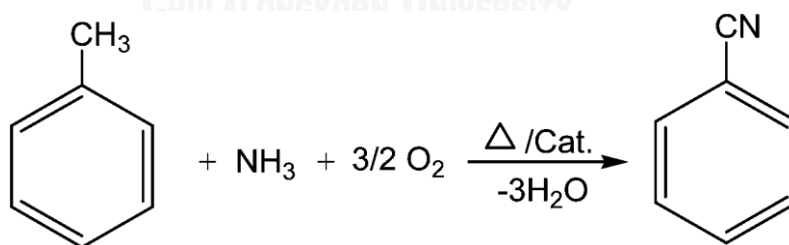
รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม

4.2.4 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม

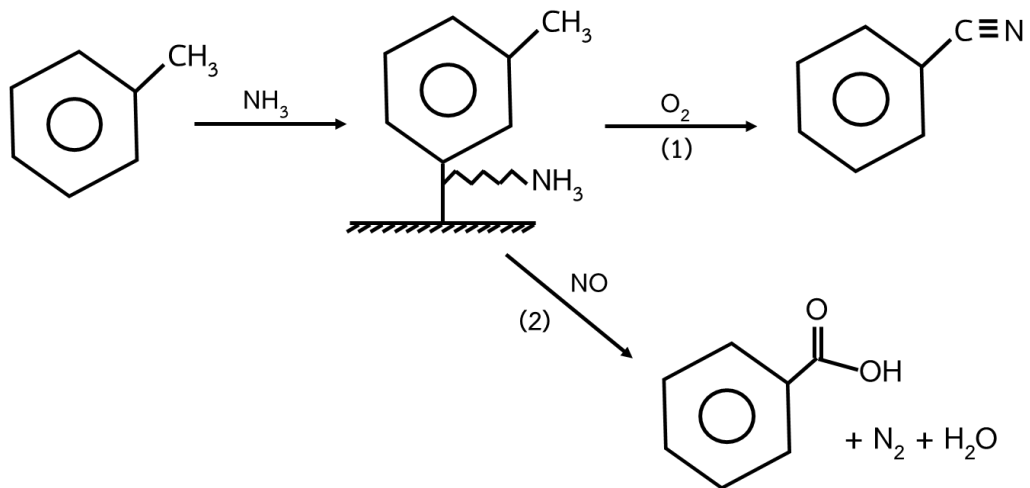
ระบบปฏิกิริยาเดี่ยว ได้แก่ ระบบการกำจัด NO และระบบการกำจัดโทลูอิน ส่วนระบบปฏิกิริยารวมคือ ระบบที่มีการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน เมื่อพิจารณาระบบการกำจัด NO กับระบบปฏิกิริยารวม พบว่าทั้งสองระบบมีความต่างกันคือ ในระบบปฏิกิริยารวมนั้นมีโทลูอินอยู่ในสายป้อนด้วย โดยโทลูอินนั้นจัดเป็นตัวรีดิวซ์ตัวหนึ่งที่สามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยา SCR ได้ดีขึ้น เนื่องจากปกติแล้วในการเกิดปฏิกิริยา SCR ทัวไป ไนโตรเจนออกไซด์ (NO) จะถูกรีดิวซ์ด้วยตัวรีดิวซ์คือแอมโมเนีย (NH₃) อยู่แล้ว การมีโทลูอินอยู่ในระบบจึงส่งผลให้ %NO conversion ดีขึ้น ทั้งนี้ %NO conversion ในระบบปฏิกิริยารวมของตัวรองรับ TiO₂ ก็ไม่ได้ดีขึ้นตามรูปที่ 4.29 -4.31 แสดงว่าโทลูอินไม่น่าจะเกิดปฏิกิริยากับ NO โดยตรง แต่น่าจะเกิดบนตัวโลหะออกไซด์ก่อน [22] แล้ว NO ค่อยมาเกิดปฏิกิริยาภายหลัง ซึ่งจะเห็นได้จาก %NO conversion ที่สูงขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ตามรูปที่ 4.32 - 4.34

ส่วนการกำจัดโทลูอีนนั่น พบว่าระบบการกำจัดโทลูอีกับระบบปฏิกิริยารวมทั้งสองระบบมีความสามารถในการกำจัดโทลูอีกันได้ใกล้เคียงกัน และยังมีการตรวจพบสารเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ปะปนมากับแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยเบนโซไนไตรล์จะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 250°C และเพิ่มสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 300°C หลังจากนั้นเบนโซไนไตรล์ก็จะเกิดลดลงเรื่อยๆตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งเบนโซไนไตรล์นี้เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) ของโทลูอีอื่น ดังรูปที่ 4.27

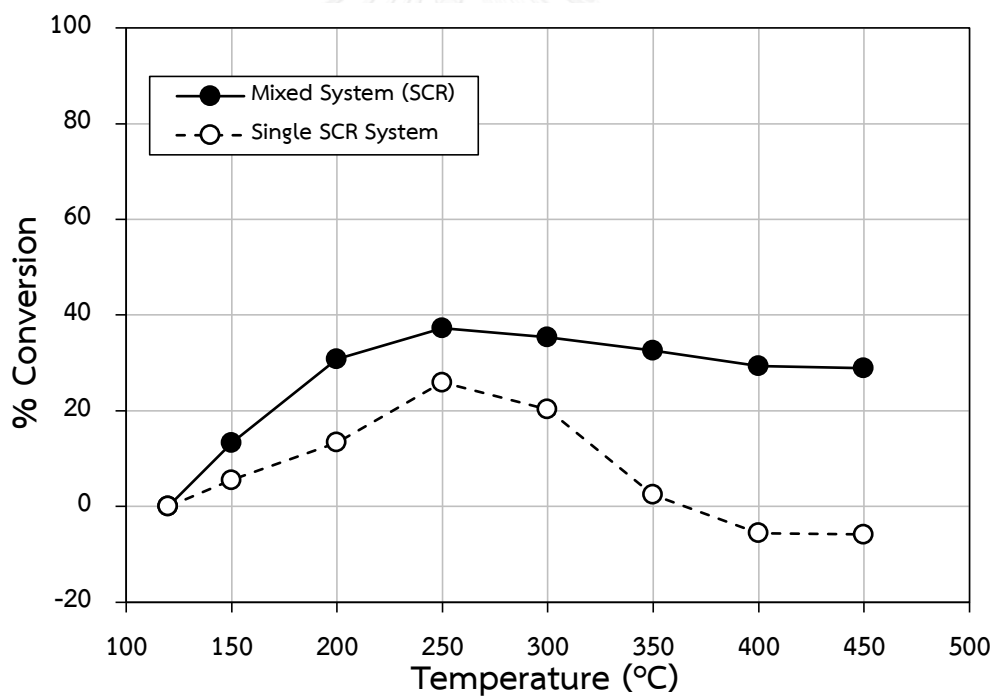
ซึ่งที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาประมาณ 250°C แอมโมเนียมีมากพอในการกำจัด NO ได้ดี และอาจสูญเสียแอมโมเนียบางส่วนในการเกิดปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน ในขณะที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 300°C ระบบการกำจัด NO จะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือ ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH₃ oxidation) ทำให้กำจัด NO ได้ลดลง แต่ในระบบปฏิกิริยารวม แอมโมเนียที่ทำปฏิกิริยากับโทลูอีอื่นในปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันนั้นจะไม่นำไปสู่การเกิดสารเบนโซไนไตรล์ เนื่องจาก NO จะเข้าทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์ (intermediate) แทนตามแนวทางที่ 2 ดังรูปที่ 4.28 จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันลดลง ส่งผลให้การกำจัด NO ดีขึ้นเมื่อเทียบกับระบบการกำจัด NO ทั้งนี้เมื่อดูการเลือกเกิดไปเป็น CO₂ ของโทลูอีอื่นในระบบปฏิกิริยารวม พบว่าไม่ได้ดีขึ้น แสดงว่าโทลูอีอื่นเกิดการสลายตัวไปเป็นสารอื่นที่ไม่ใช่ CO₂ หรือเลือกเกิดไปเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง นั่นคือกรดเบนโซอิกนั่นเอง



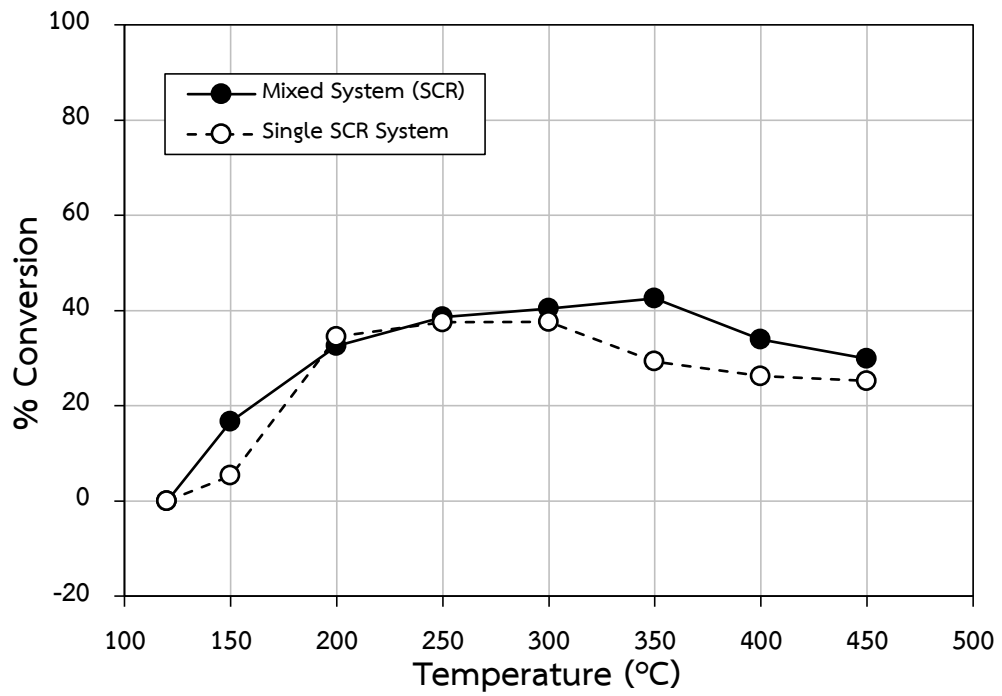
รูปที่ 4.27 ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation)



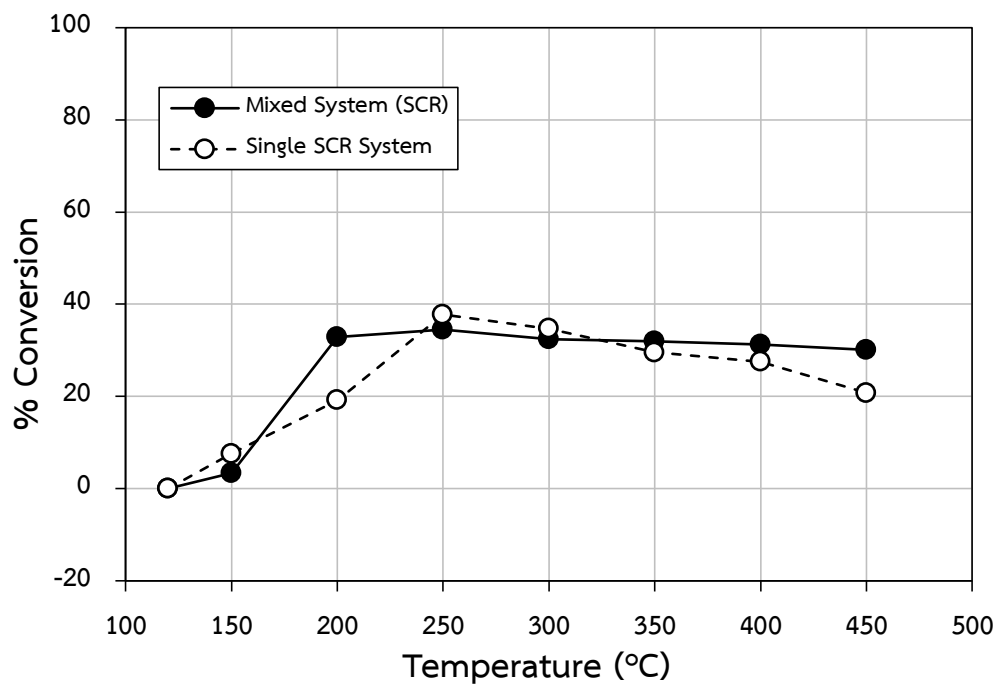
รูปที่ 4.28 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม



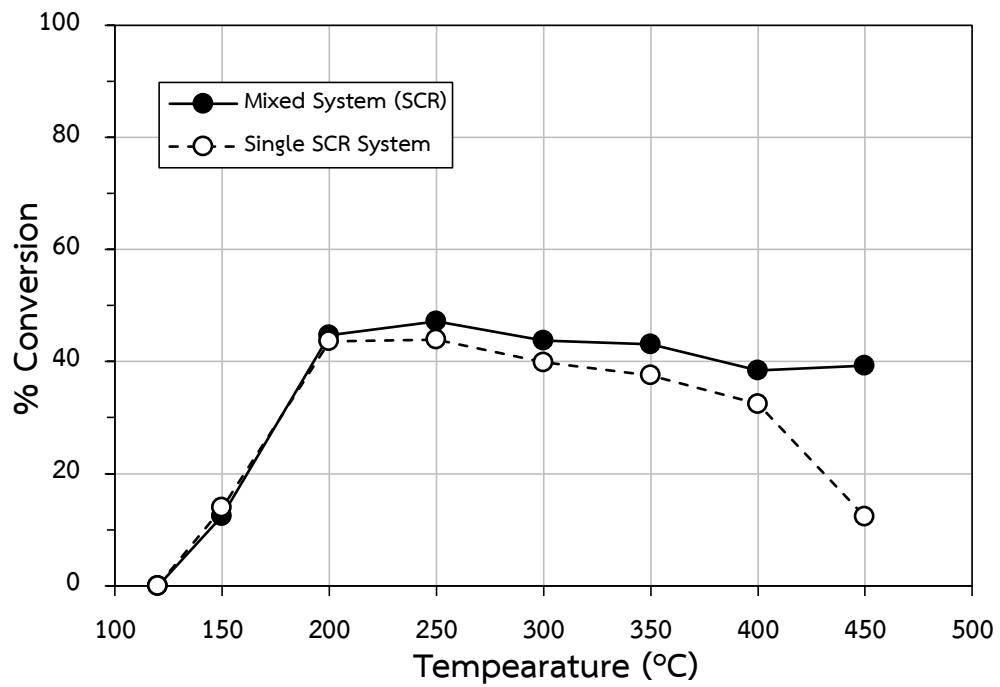
รูปที่ 4.29 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO_2 (0 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



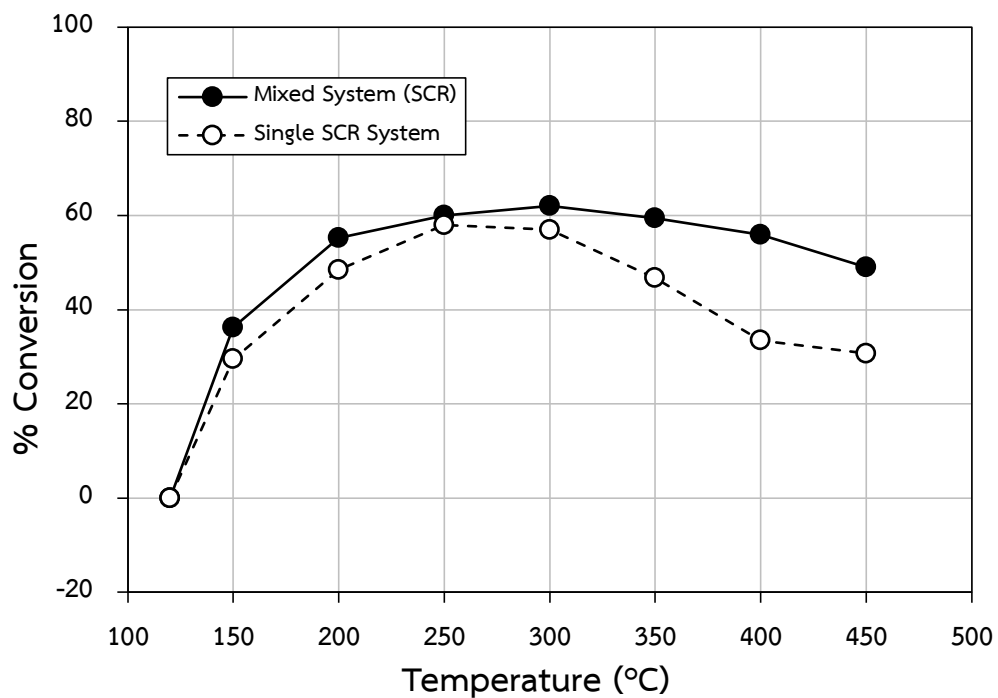
รูปที่ 4.30 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO₂ (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



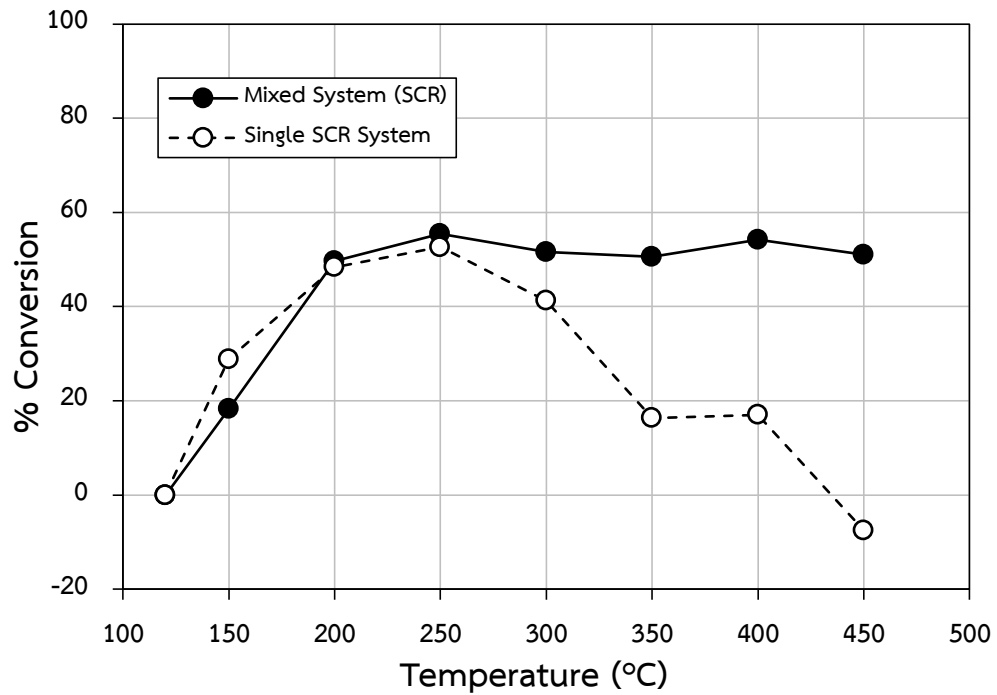
รูปที่ 4.31 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับ TiO₂ (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



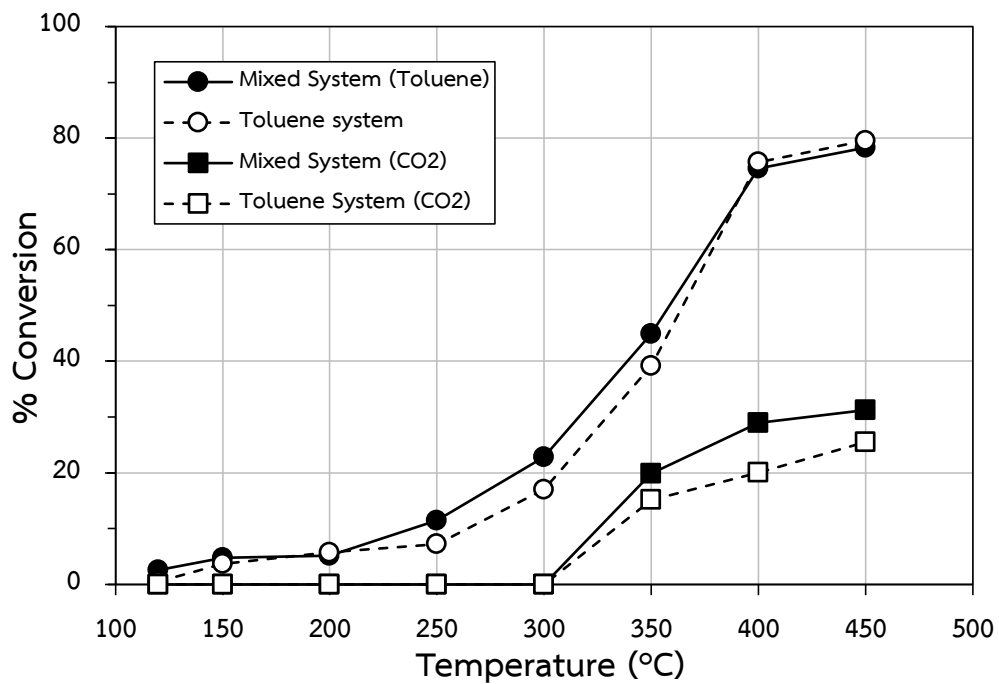
รูปที่ 4.32 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



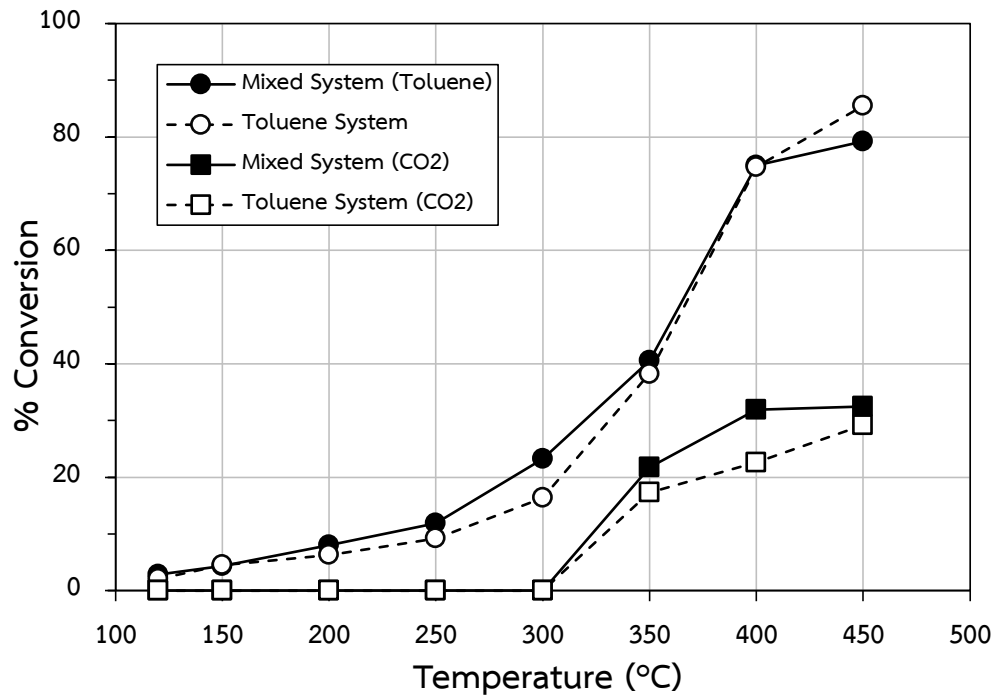
รูปที่ 4.33 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



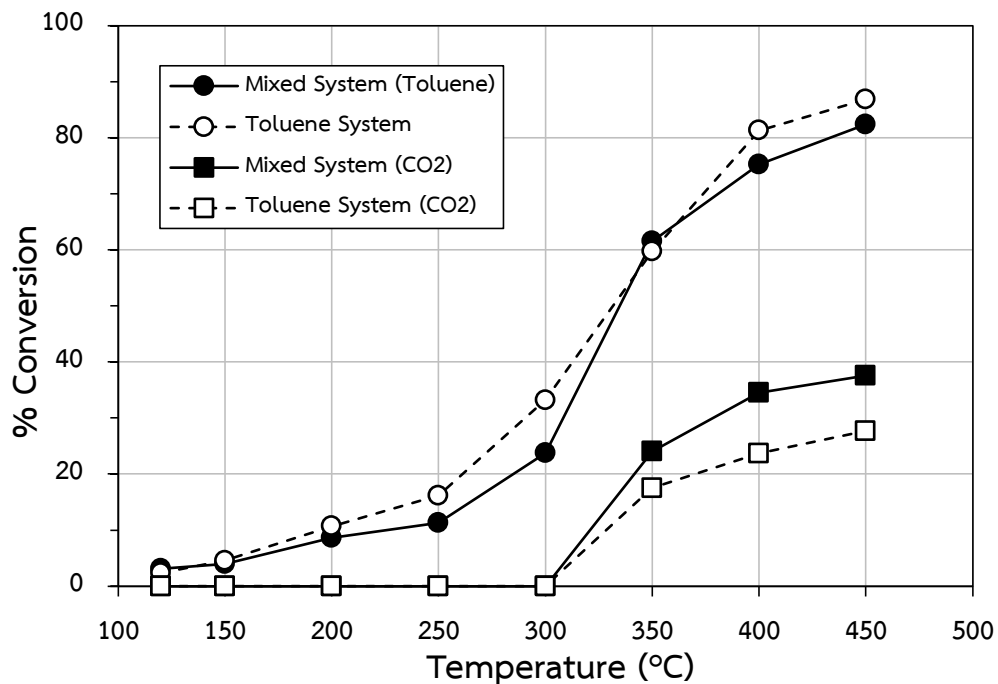
รูปที่ 4.34 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



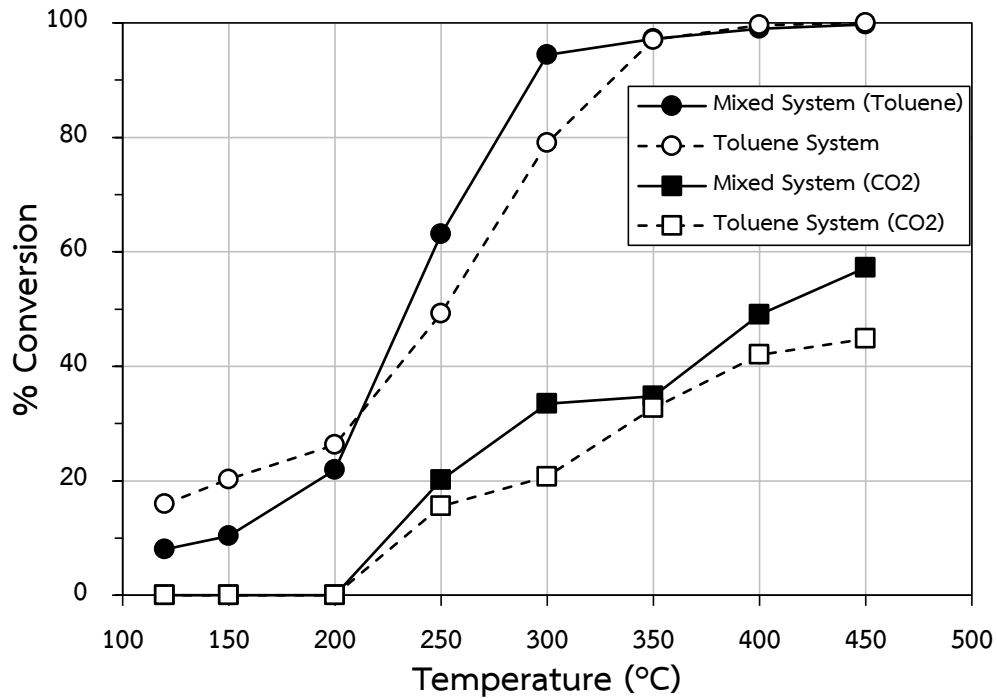
รูปที่ 4.35 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอีนและการสลายตัวของโทลูอีนไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



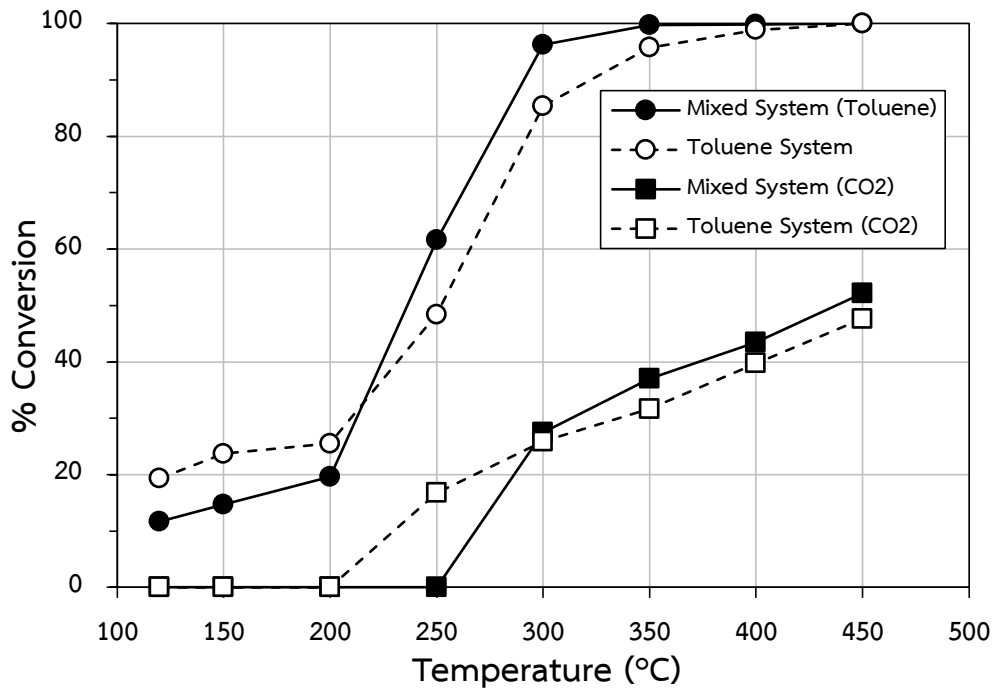
รูปที่ 4.36 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอีนและการสลายตัวของโทลูอีนไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



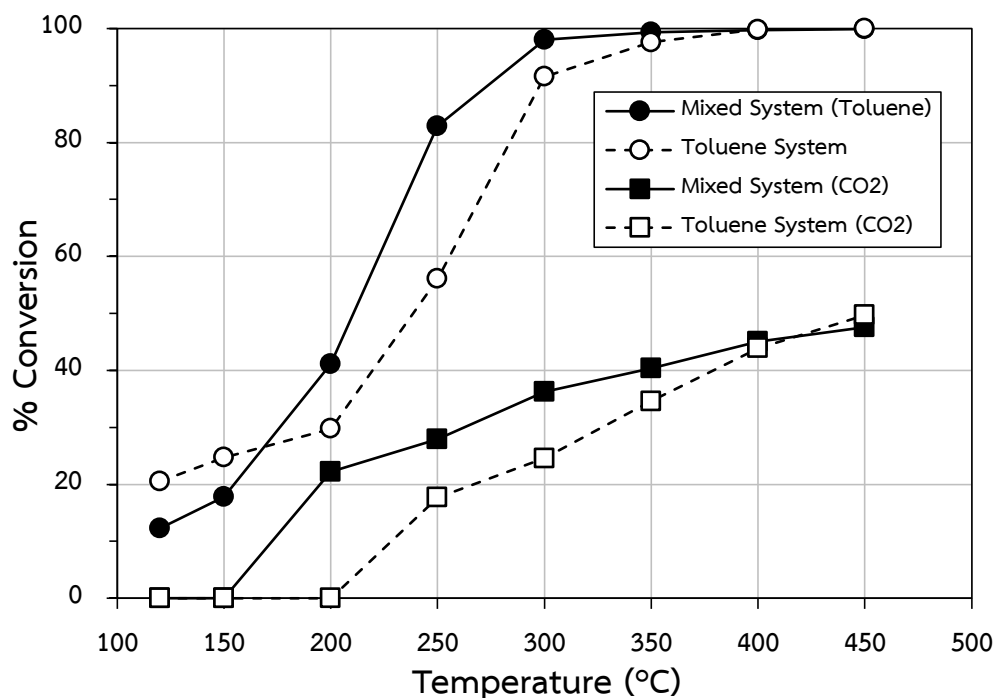
รูปที่ 4.37 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอีนและการสลายตัวของโทลูอีนไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



รูปที่ 4.38 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอีนและการสลายตัวของโทลูอีนไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



รูปที่ 4.39 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอีนและการสลายตัวของโทลูอีนไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



รูปที่ 4.40 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอีนและการสลายตัวของโทลูอีนไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (0.5 M) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม

4.2.5 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้พบว่าการปรับสภาพตัวรองรับ TiO_2 ด้วยสารละลายกรดกำมะถัน ก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ต้องมีความเข้มข้นของกรดกำมะถันที่มีความสามารถในการเพิ่มปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่มีความแรงที่เหมาะสมในการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีนได้ การมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่สูงอาจจะไม่สามารถกำจัด NO ได้ดี หากความแรงไม่มากพอ และยังเห็นอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ มีความสามารถในการกำจัดโทลูอีนได้ดี ซึ่งให้ค่า %Toluene oxidation สูงถึง 100% แต่มีการเลือกเกิดเป็น CO_2 ได้ต่ำ แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เกิดเป็นสารเบนโซไนโตรลีนในระบบ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงสรุปผลการวิจัยทั้งหมดและข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่ควรจะศึกษาต่อไปในอนาคต

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนีย (V_2O_5/TiO_2) ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอิน โดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C สามารถสรุปได้ดังนี้

สำหรับระบบปฏิกิริยาเดี่ยว ในช่วงอุณหภูมิการทำงาน 250-300 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 มีความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยใช้ปฏิกิริยา SCR ได้ดี ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เข้มข้น 0.2 M มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ เนื่องจากมีความแรงของตำแหน่งความเป็นกรดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C (วิเคราะห์ได้จากเทคนิค NH_3 -TPD) สูงสุด รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เข้มข้น 0.5 M และ 0 M ตามลำดับ ส่วนปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เข้มข้น 0.5 M มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดโทลูอิน เพราะมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C (ผลต่างของตำแหน่งความเป็นกรดที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค NH_3 -TPD และการดูดซับไพริดีน) สูงสุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เข้มข้น 0.2 M และ 0 M มีประสิทธิภาพในการกำจัดได้ใกล้เคียงกัน

สำหรับระบบปฏิกิริยารวม จะต่างจากระบบการกำจัด NO คือ เป็นระบบที่มีโทลูอินรวมอยู่ในสายป้อน และพบสารเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Amoxidation) โดยที่อุณหภูมิในการทำงานสูงกว่า 300°C ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้น เมื่อเทียบกับระบบปฏิกิริยาเดี่ยว เนื่องจากไนโตรเจนมอนอกไซด์เข้าทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์ (intermediate) ของปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันเกิดเป็นกรดเบนโซอิกขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรมีการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) ที่เกิดขึ้น เพื่อทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 มีความสามารถในการเลือกเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์ตัวใด
- ควรมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทำการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาว่าสารประกอบซัลเฟตยังคงอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนเดิมหรือไม่



รายการอ้างอิง

- [1] สำนักโรคจากการประกอบอาชีพและสิ่งแวดล้อม. Available from: <http://envocc.ddc.moph.go.th/contents/view/58> สืบค้นเมื่อวันที่ 18 ธันวาคม 2559
- [2] Kamal, M.S., Razzak, S.A., and Hossain, M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)–A review. *Atmospheric Environment* 140 (2016): 117-134.
- [3] Liotta, L. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied catalysis B: environmental* 100(3) (2010): 403-412.
- [4] Ma, Z., Yue, Y., Deng, X., and Gao, Z. Nanosized anatase TiO₂ as precursor for preparation of sulfated titania catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 178(1) (2002): 97-104.
- [5] Kim, D.-s., Lee, J.-K., Kim, B.-S., Lee, S.-j., and Kha, M.-J. Catalyst for removing aromatic halogenated compounds comprising dioxin, carbon monoxide, and nitrogen oxide and use thereof. 2006, Google Patents.
- [6] Ge, H., Chen, G., Yuan, Q., and Li, H. Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. *Catalysis today* 110(1) (2005): 171-178.
- [7] Heck, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides–stationary applications. *Catalysis today* 53(4) (1999): 519-523.
- [8] Shiju, N. Support vanadium oxide catalysts in oxidation and oxidative dehydrogenation reaction: structure and catalytic properties. National Chemical Laboratory, Pune, India, 2004.
- [9] Cho, C.-H. and Ihm, S.-K. Development of new vanadium-based oxide catalysts for decomposition of chlorinated aromatic pollutants. *Environmental science & technology* 36(7) (2002): 1600-1606.
- [10] Jones, J. and Ross, J.R. The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases. *Catalysis today* 35(1-2) (1997): 97-105.
- [11] Soleimanzadeh, H., Niaei, A., Salari, D., Mousavi, S., and Tarjamannejad, A. Performance study of V₂O₅/TiO₂ mixed metal oxide nanocatalysts in selective

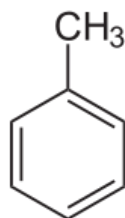
- catalytic reduction of Nox prepared by co-precipitation method. Procedia Materials Science 11 (2015): 655-660.
- [12] Irfan, M.F., Goo, J.H., and Kim, S.D. Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process. Applied catalysis B: environmental 78(3) (2008): 267-274.
- [13] Fushun, T., Ke ,Z., Fang, Y., Lili, Y., Bolian, X., Jinheng, Q., Yining, F. Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. Chinese Journal of Catalysis 33(4) (2012): 933-940.
- [14] Huang, X., Zhang, S., Chen, H., and Zhong, Q. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅ supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study. Journal of Molecular structure 1098 (2015): 289-297.
- [15] Matralis, H., Papadopoulou, C., Kordulis, C., Elguezabal, A.A., and Corberan, V.C. Selective oxidation of toluene over V₂O₅/TiO₂ catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties. Applied Catalysis A: General 126(2) (1995): 365-380.
- [16] Bautista, F., Campelo, J., Luna, D., Luque, J., and Marinas, J. Gas-phase selective oxidation of toluene on TiO₂-sepiolite supported vanadium oxides: Influence of vanadium loading on conversion and product selectivities. Catalysis Today 128(3) (2007): 183-190.
- [17] Lichtenberger, J. and Amiridis, M.D. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V₂O₅/TiO₂ catalysts. Journal of Catalysis 223(2) (2004): 296-308.
- [18] Krishnamoorthy, S., Baker, J.P., and Amiridis, M.D. Catalytic oxidation of 1, 2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-based catalysts. Catalysis Today 40(1) (1998): 39-46.
- [19] Choo, S.T., Lee, Y.G., Nam, I.-S., Ham, S.-W., and Lee, J.-B. Characteristics of V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃. Applied Catalysis A: General 200(1) (2000): 177-188.
- [20] Boudali, L.K., Ghorbel, A., and Grange, P. SCR of NO by NH₃ over V₂O₅ supported sulfated Ti-pillared clay: reactivity and reducibility of catalysts. Applied Catalysis A: General 305(1) (2006): 7-14.

- [21] Zhao, H., Jiang, P., Dong, Y., Huang, M., and Liu, B. A high-surface-area mesoporous sulfated nano-titania solid superacid catalyst with exposed (101) facets for esterification: facile preparation and catalytic performance. New Journal of Chemistry 38(9) (2014): 4541-4548.
- [22] Teimouri, A., Najari, B., Chermahini, A.N., Salavati, H., and Fazel-Najafabadi, M. Characterization and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on $ZrO_2-\gamma-Al_2O_3$ for ammoxidation of toluene. RSC Advances 4(71) (2014): 37679-37686.
- [23] Streicher, H.Z., Gabow, P.A., Moss, A.H., Kono, D., and Kaehny, W.D. Syndromes of toluene sniffing in adults. Annals of Internal Medicine 94(6) (1981): 758-762.
- [24] Devathasan, G., Low, D., Teoh, P., Wan, S., and Wong, P. Complications of chronic glue (toluene) abuse in adolescents. Australian and New Zealand journal of medicine 14(1) (1984): 39-43.
- [25] สยามเคมีคอม. 2014. Available from: <http://www.siamchemi.com>
สืบค้นเมื่อวันที่ 7 ธันวาคม 2559



ภาคผนวก ก
คุณสมบัติของโทลูอีน

โทลูอีน



รูปที่ ก.1 โครงสร้างของโทลูอีน

โทลูอีน หรือ เมทิลเบนซีน หรือ ฟีนิลมีเทน เป็นสารปิโตรเคมีที่ได้จากการกลั่นน้ำมันและแก๊สธรรมชาติ เป็นสารประกอบอะโรมาติกที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมต่างๆ สำหรับเป็นตัวทำละลายและเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตสารชนิดอื่นๆ เช่น สี กาว ทินเนอร์ แลคเกอร์ หมึกพิมพ์ เป็นต้น มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ไม่ละลายในน้ำ มีกลิ่นคล้ายสีทาบ้าน โทลูอีนเป็นสารระเหยที่มีคนสูดดมและเกิดอาการเสพติดได้ ซึ่งทำให้เกิดการระคายเคืองเยื่อๆ กตประสาท ทำให้หัวใจเต้นผิดจังหวะ เป็นพิษต่อตับและไตได้ [23, 24] มีระดับความเป็นอันตรายในมนุษย์ดังนี้ [25]

- ความเข้มข้น 50-100 ppm จะไม่สังเกตเห็นความผิดปกติหลังการสัมผัส แต่ในบางรายอาจเกิดอาการร่างกายเหนื่อยล้า อ่อนเพลียได้ง่าย
- ความเข้มข้น 200 ppm ในระยะเวลา 8 ชั่วโมง เกิดอาการเหนื่อยล้า และความคิดสับสน
- ความเข้มข้น 300 ppm ในระยะเวลา 8 ชั่วโมง เกิดอาการเหนื่อยล้า เกิดการชาที่ผิวหนังนอนไม่หลับ กระวนกระวาย
- ความเข้มข้น 400 ppm ในระยะเวลา 8 ชั่วโมง เกิดอาการเช่นเดียวกับความเข้มข้น 300 ppm แต่อาการจะแสดงนานขึ้น
- ความเข้มข้น 600 ppm ในระยะเวลา 3 ชั่วโมง เกิดอาการเช่นเดียวกับความเข้มข้น 300 ppm ระยะเวลาแสดงอาการนานขึ้น จิตใจฟุ้งซ่าน สับสน
- ความเข้มข้น 800 ppm ในระยะอันสั้น มีอาการมึนงง สับสน อาการเหนื่อยล้ามาก และแสดงอาการนาน เวียนศีรษะ คลื่นเหียนอาเจียน บางรายอาจหมดสติ
- ความเข้มข้นมากกว่า 800 ppm ในระยะอันสั้น เกิดอาการเช่นเดียวกับความเข้มข้น 800 ppm บางรายอาจเกิดอาการโลหิตจาง และตับโต

ในประเทศไทยตามประกาศของกระทรวงมหาดไทย เรื่องความปลอดภัยในการทำงานเกี่ยวกับภาวะแวดล้อม (สารเคมี) ตามประกาศของคณะปฏิวัติ ฉบับที่ 103 ลงวันที่ 16 มีนาคม 2515 ห้ามมิให้ลูกจ้างทำงานในที่ที่มีปริมาณโพลูอินเข้มข้นเฉลี่ยตลอดระยะเวลาการทำงานปกติเกินกว่า 200 ppm ปริมาณความเข้มข้นสูงสุดในช่วงเวลาที่จำกัด 500 ppm โดยมีระยะเวลาที่กำหนดให้ทำงานได้ 10 นาที และปริมาณความเข้มข้นที่อาจยอมให้มีได้ 300 ppm [1]



ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณปริมาณของวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียม (V_2O_5/TiO_2) ให้ได้ปริมาณ V_2O_5 4 wt.% มีวิธีการคำนวณดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้

- ไทเทเนียมออกไซด์ Commercial grade (TiO_2 , P25)
- แอมโมเนียมเมทตาวานาเดท (NH_4VO_3) 99.99%
- กรดออกซาลิก ($H_2C_2O_4$)

มวลโมเลกุลของสาร

1. สารตั้งต้น NH_3VO_3 มวลโมเลกุล 116.98
2. โลหะออกไซด์ V_2O_5 มวลโมเลกุล 181.88

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่มีปริมาณโลหะออกไซด์ V_2O_5 4 wt.% โดยใช้สารตั้งต้น NH_4VO_3 และใช้ตัวรองรับ TiO_2 ปริมาณ 2.4 กรัม จะได้

$$\frac{x}{x + 2.4} = 0.04 \text{ เมื่อ } x \text{ คือ ปริมาณ } V_2O_5$$

$$x = 0.1 \text{ กรัม}$$

ถ้าต้องการ V_2O_5 หนัก 181.88 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $NH_3VO_3 = 2 \times 116.98 = 233.86$ กรัม

ถ้าต้องการ V_2O_5 หนัก 0.1 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $NH_3VO_3 = 0.1286$ กรัม

ดังนั้นต้องใช้ NH_3VO_3 จำนวน 0.1286 กรัม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 4 wt.%

ภาคผนวก ค

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

การคำนวณการเตรียมสารละลาย ICP สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ V_2O_5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 โดยใช้ standard V เข้มข้น 10 ppm (10 mg/L)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี V_2O_5 4 wt.%

V_2O_5 181.88 กรัม มี V = $2 \times 50.94 = 101.88$ กรัม

V_2O_5 0.04 กรัม มี V 0.0224 กรัม

V 22.4 มิลลิกรัม ในตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 1 กรัม

V 10 มิลลิกรัม ในตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 0.446 กรัม

ดังนั้น ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 จำนวน 0.0446 กรัม

ภาคผนวก ง

การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

ง.1 กราฟมาตรฐานของโทลูอีน

การสร้าง calibration curve ของโทลูอีน ทำได้โดยใช้สารละลายผสมระหว่างโทลูอีน เมทิลแอลกอฮอล์และน้ำ โดยเริ่มจากการชั่งโทลูอีนหนัก 0.1204 กรัม ลงไปใน volumetric flask 100 ml แล้วเติมน้ำกลั่น 30 ml ลงไป จากนั้นเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอีน ละลายในน้ำได้ แล้วปรับปริมาตรสารละลายด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 100 ml โดยความเข้มข้นของโทลูอีนใน สารละลายคำนวณได้จาก

$$\text{Toluene concentration} = \frac{\text{Mass of toluene} \times \text{Inject volume} \times 10^6}{\text{M.W. of toluene} \times \text{Solution volume} \times \text{Mole of solution}}$$

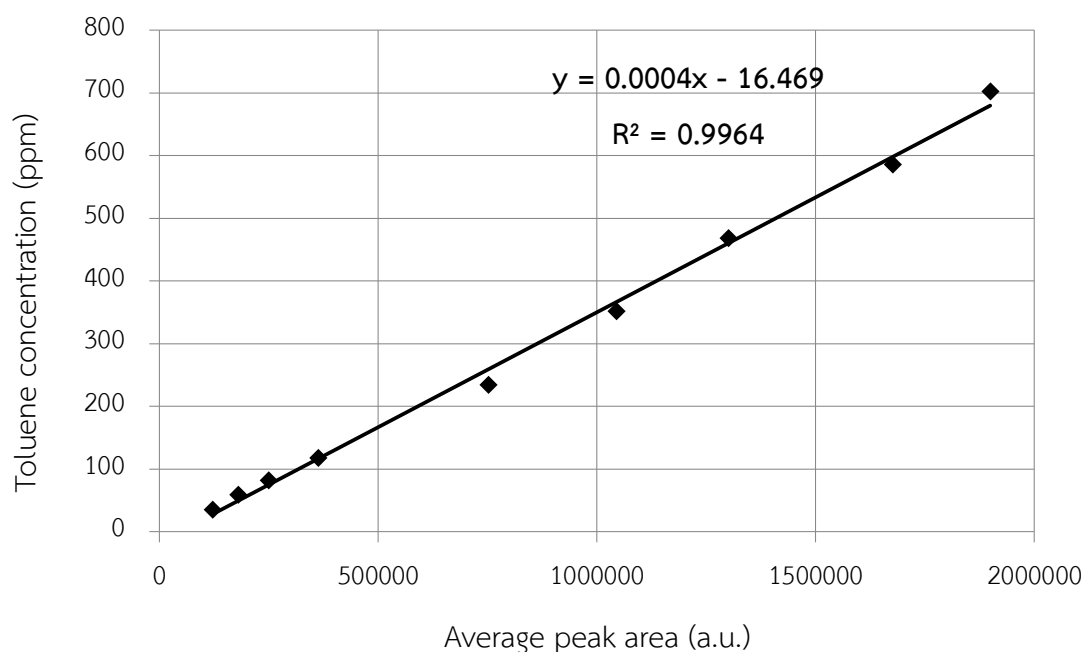
ตัวอย่างเช่น กรณีที่ฉีดสารละลายโทลูอีน 0.3 μl

$$\text{Toluene concentration} = \frac{0.1204 \times 0.0003 \times 22400 \times 10^6}{92.14 \times 250} = 35.12 \text{ ppm}$$

ตารางที่ ง.1 แสดงผลการคำนวณของโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)

Toluene (g.)	Solution (ml)	C_T (mol/ml)	Sample (ml)	N_T (mol)	$\%N_G$ (mol %)	Toluene (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

ผลการสอบเทียบค่าระหว่างพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้จากเครื่อง GC กับ ปริมาณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (calibration curve ของโทลูอิน) แสดงดังรูปที่ ง.1



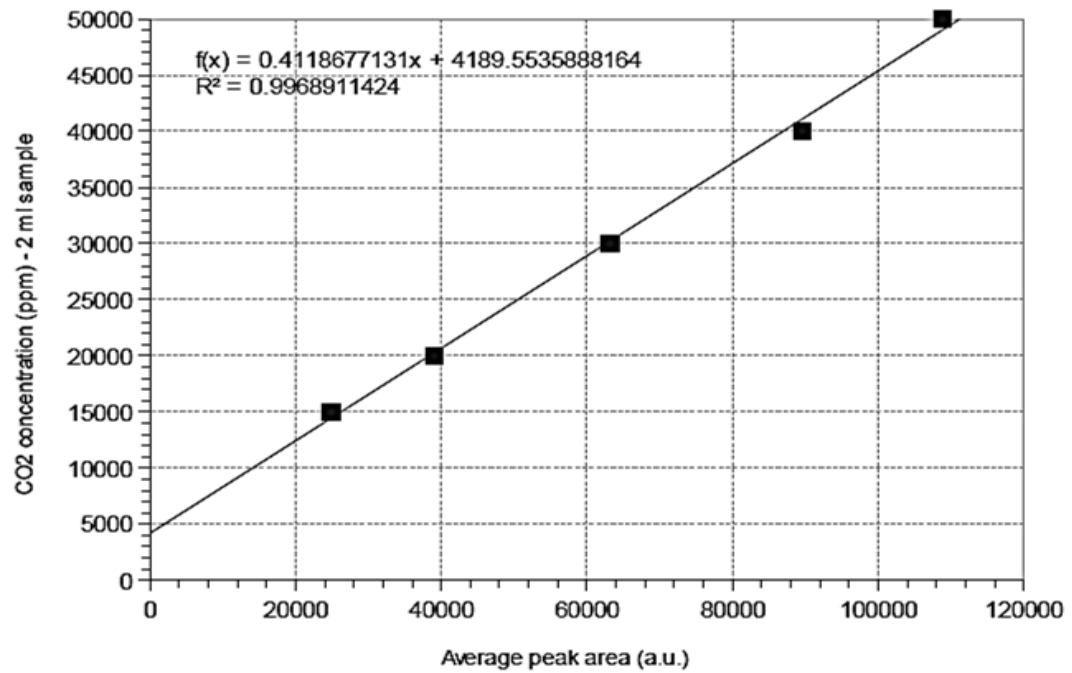
รูปที่ ง.1 กราฟ Calibration curve ของโทลูอิน

ง.2 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์

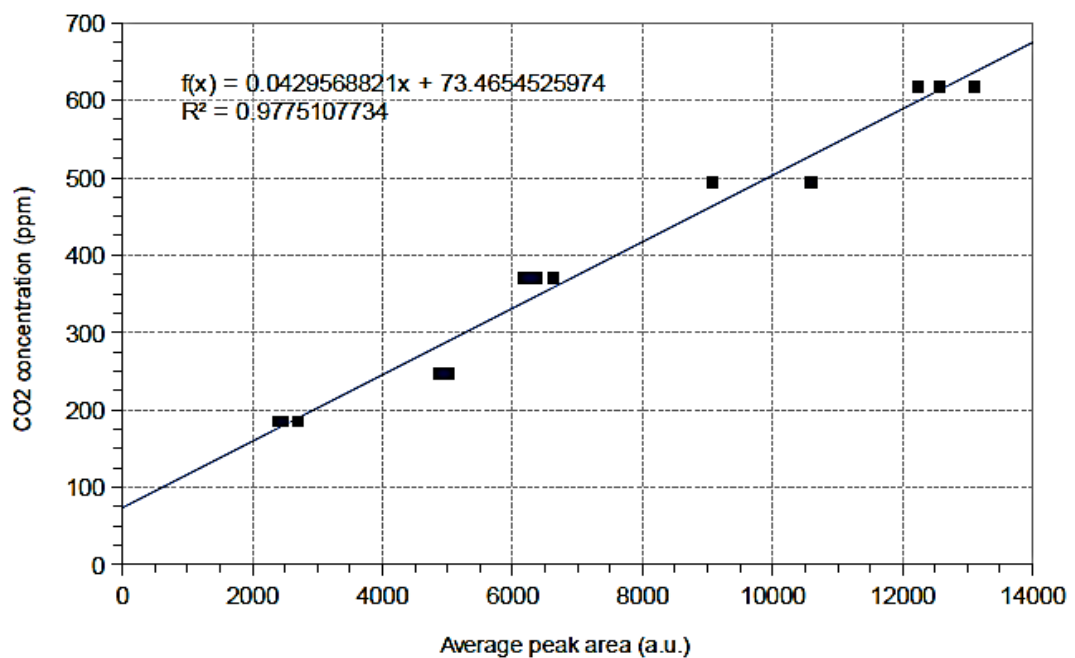
การสร้าง calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำโดยการฉีดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ความเข้มข้น 100%) ที่ปริมาตรต่าง ๆ โดยใช้เข็มขนาด 100 μ l แล้วคำนวณว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ฉีดไป เมื่อเทียบกับกรณีที่ฉีดด้วยเข็ม 2 ml จะเทียบความเข้มข้นเป็น ppm โดยค่าพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง แสดงในตารางที่ ง.2 และ กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และ ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูงและต่ำ แสดงในรูปที่ ง.2 และ ง.3 ตามลำดับ

ตารางที่ ง.2 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นสูง

CO_2 concentration (ppm)	15000	20000	30000	40000	50000
Peak area	26247	38387	62667	86947	111226



รูปที่ ง.2 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm)
TCD current 100 mA



รูปที่ ง.3 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm) TCD
current 120 mA อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C อุณหภูมิ TCD 150°C

การสร้าง calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ ทำโดยการนำสารละลาย ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3 M.W. 79.056) ความเข้มข้น 0.1 mol/L ฉีดเข้าไปในคอลัมน์ GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD ในช่วงปริมาตร 0.3 – 1.0 μl เมื่อสารได้รับความร้อน (สูงกว่า 50°C) สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ ง.1 และผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ในช่วงความเข้มข้นต่ำ แสดงในตารางที่ ง.3



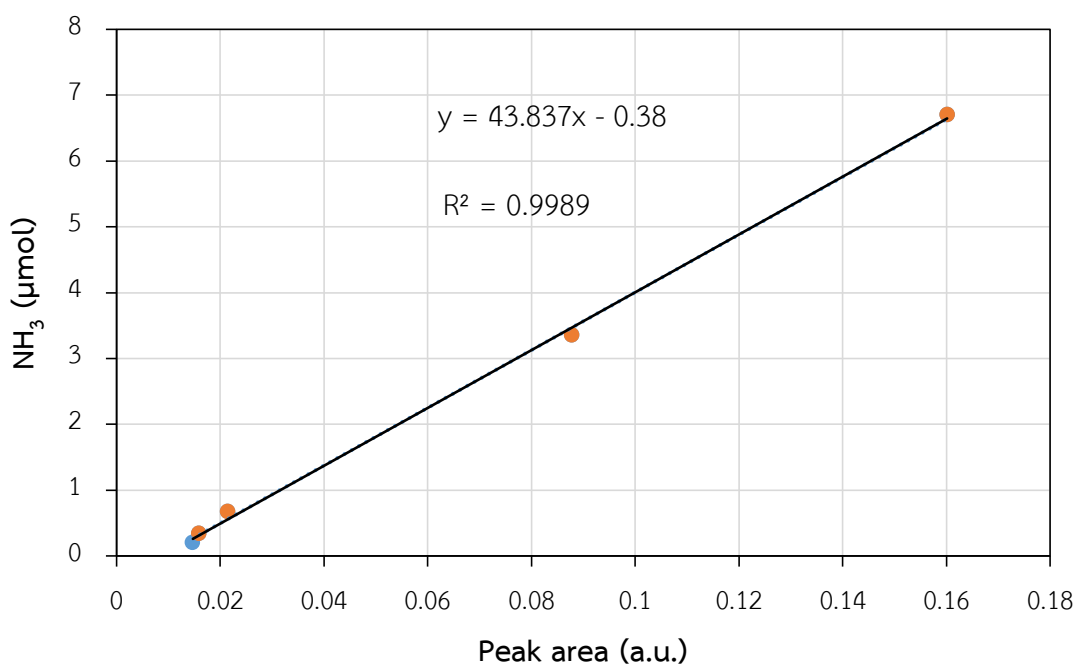
ตารางที่ ง.3 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ

Peak area	CO_2 concentration (ppm)				
	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

ภาคผนวก จ
การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2
ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD และ Pyridine adsorption

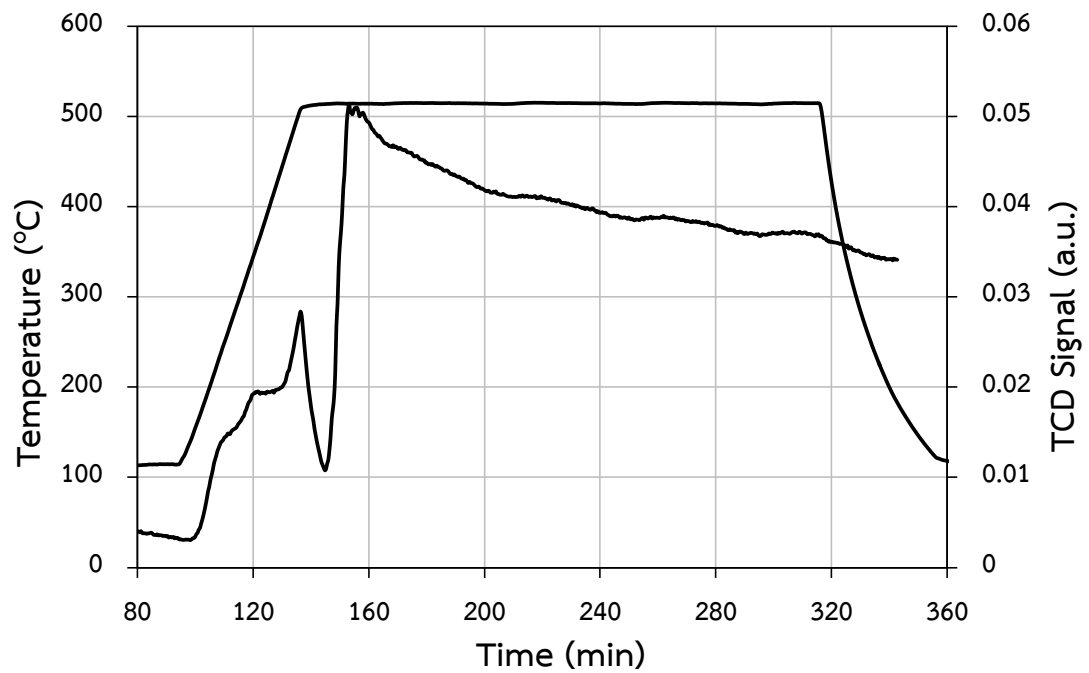
จ. 1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

การคำนวณปริมาณการคายซับของแอมโมเนีย เพื่อใช้หาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเทคนิค NH_3 -TPD ให้เป็นปริมาณตำแหน่งกรด โดยการใช้ calibration curve ของ NH_3 แสดงดังรูปที่ ง. 1



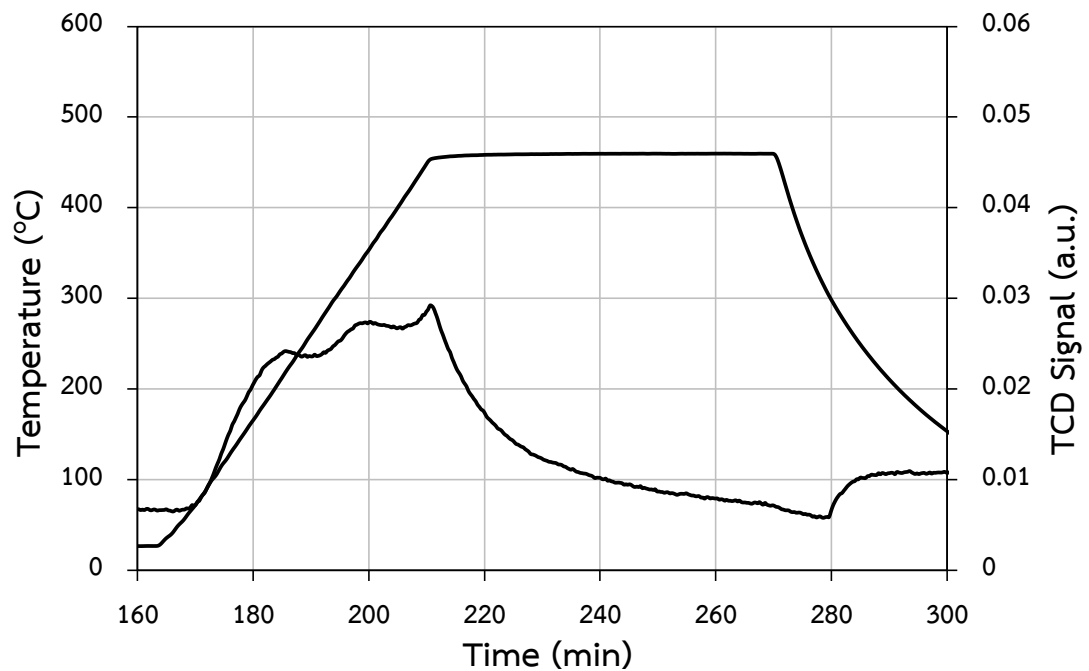
รูปที่ จ.1 กราฟ Calibration curve ของ NH_3

จ. 2 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M)



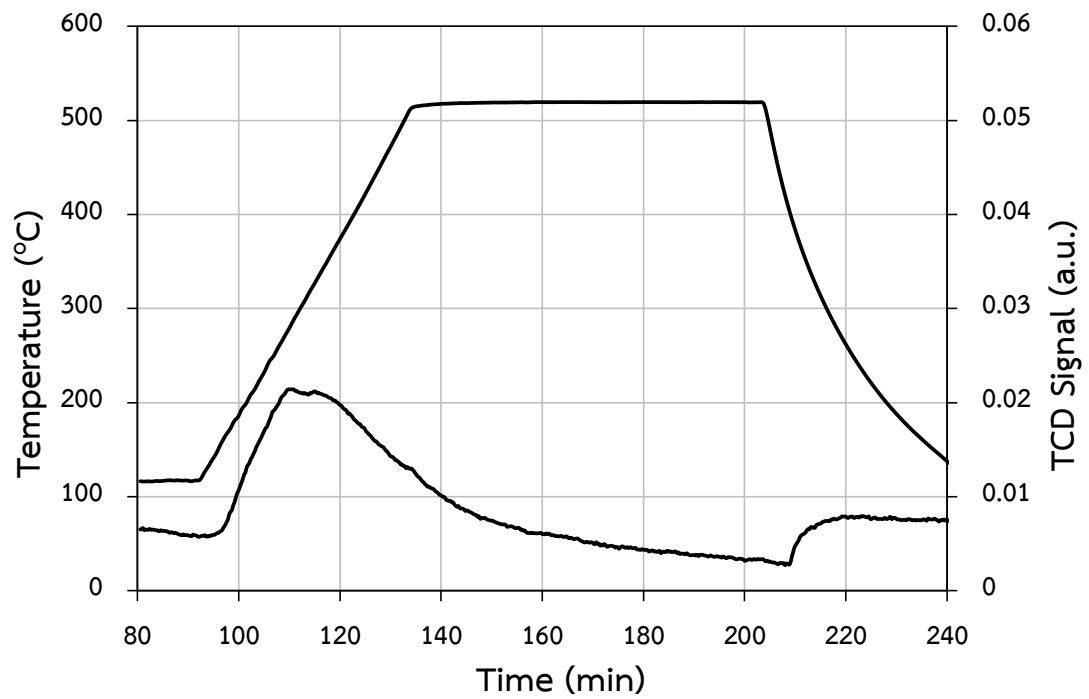
รูปที่ จ.2 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M)

จ. 3 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M)



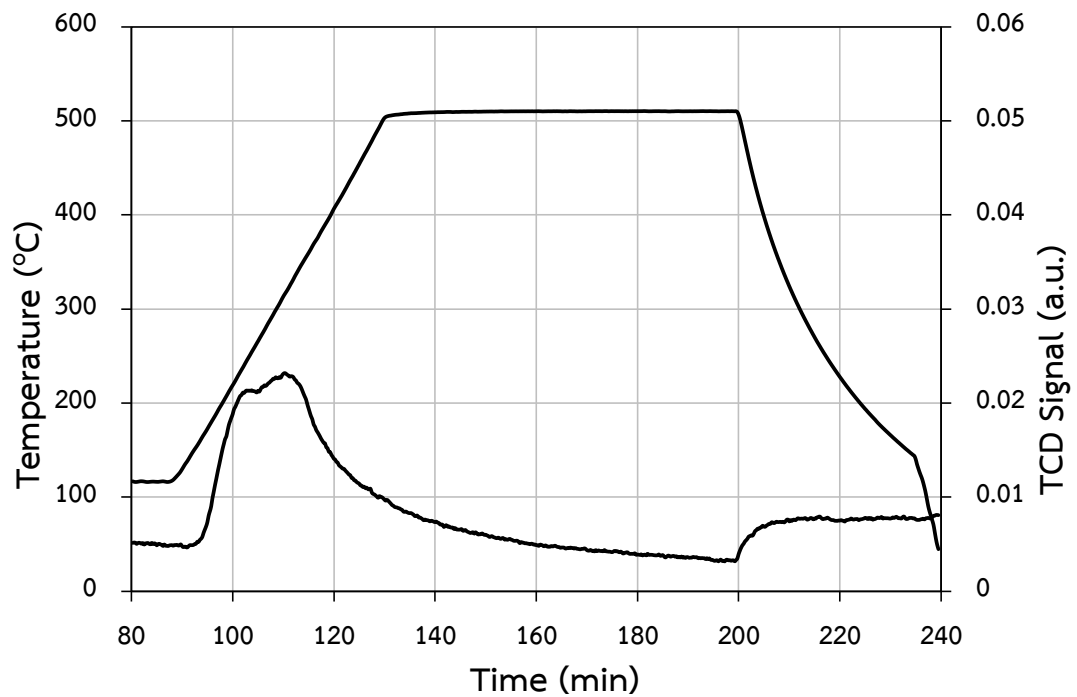
รูปที่ จ.3 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M)

จ. 4 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)



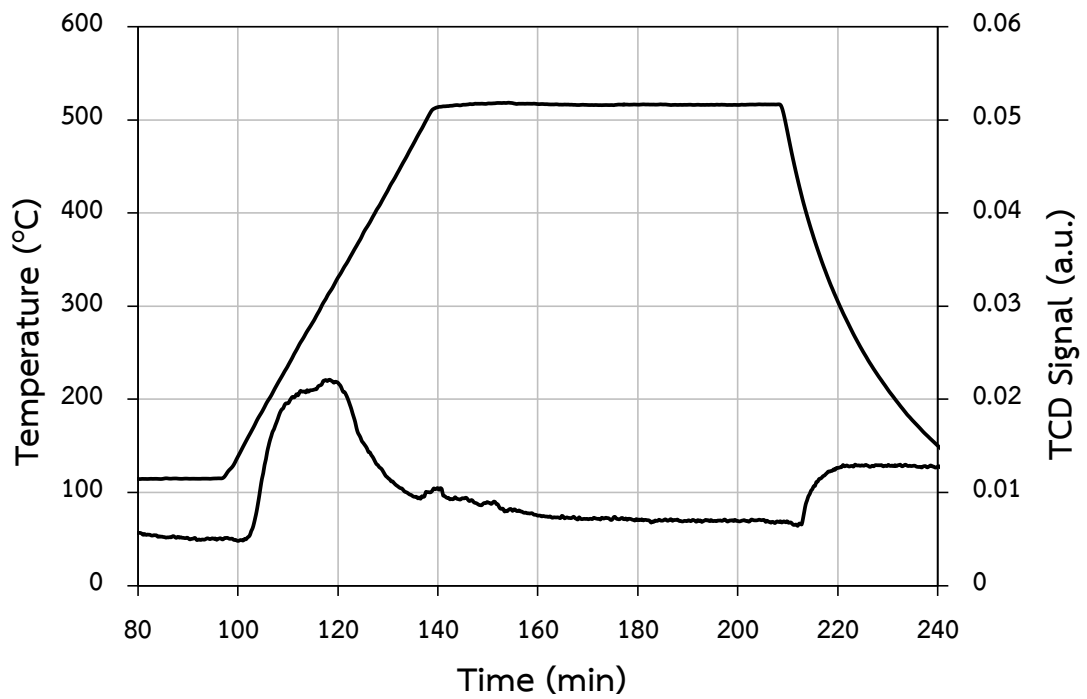
รูปที่ จ.4 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)

จ. 5 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M)



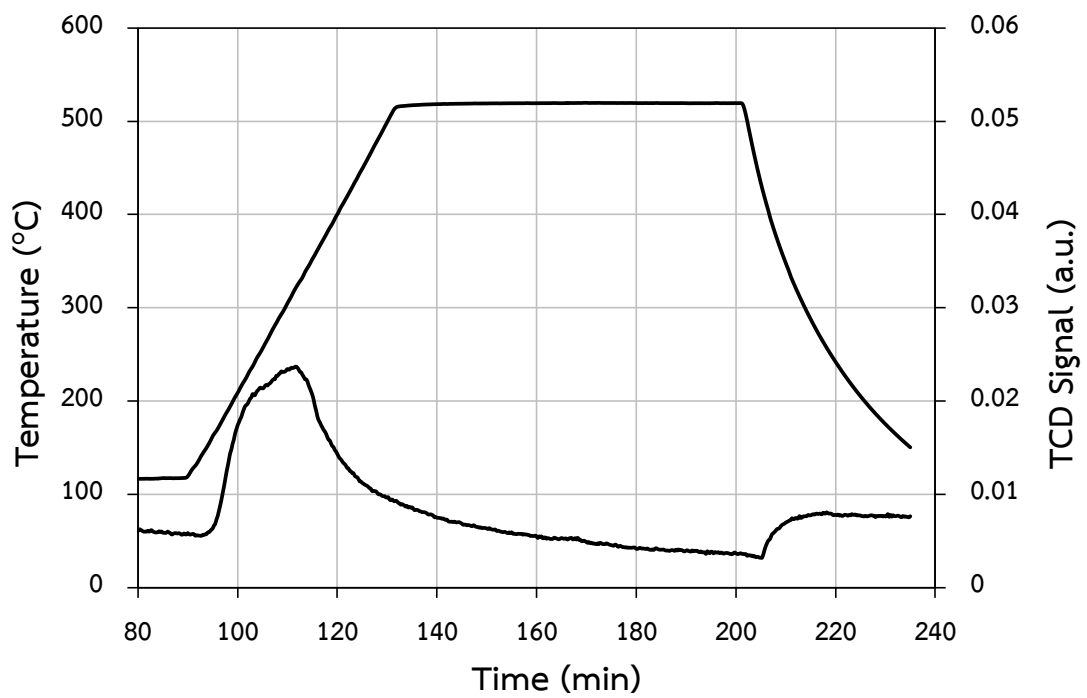
รูปที่ จ.5 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M)

จ. 6 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ จ.6 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M)

จ. 7 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M)



รูปที่ จ.7 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M)

จ. 8 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption

การวิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยเทคนิค pyridine adsorption ทำโดยการฉีดไพริดีนปริมาตร 0.2 μl เข้าเครื่อง GC โดยจะทำซ้ำจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว ซึ่งจะพบว่าพื้นที่ใต้กราฟของไพริดีนจะเริ่มมีค่าคงที่ จากนั้นจึงกำหนดให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนได้อิ่มตัวเป็นค่ามาตรฐาน แล้วนำค่าผลรวมของผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับไพริดีนกับตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัวแล้ว มาทำการเทียบบัญญัติไตรยางค์กับค่ามาตรฐาน จะได้ค่าปริมาณไพริดีนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับได้

ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม คิดจาก

$$\text{Amount of pyridine} = \frac{\text{Density of pyridine} \times \text{Inject volume}}{\text{M.W. of pyridine}}$$

$$\text{ดังนั้น ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม} = \frac{0.973 \times 0.2 \times 10^4}{79.099} = 24.60 \mu\text{mol/g}$$

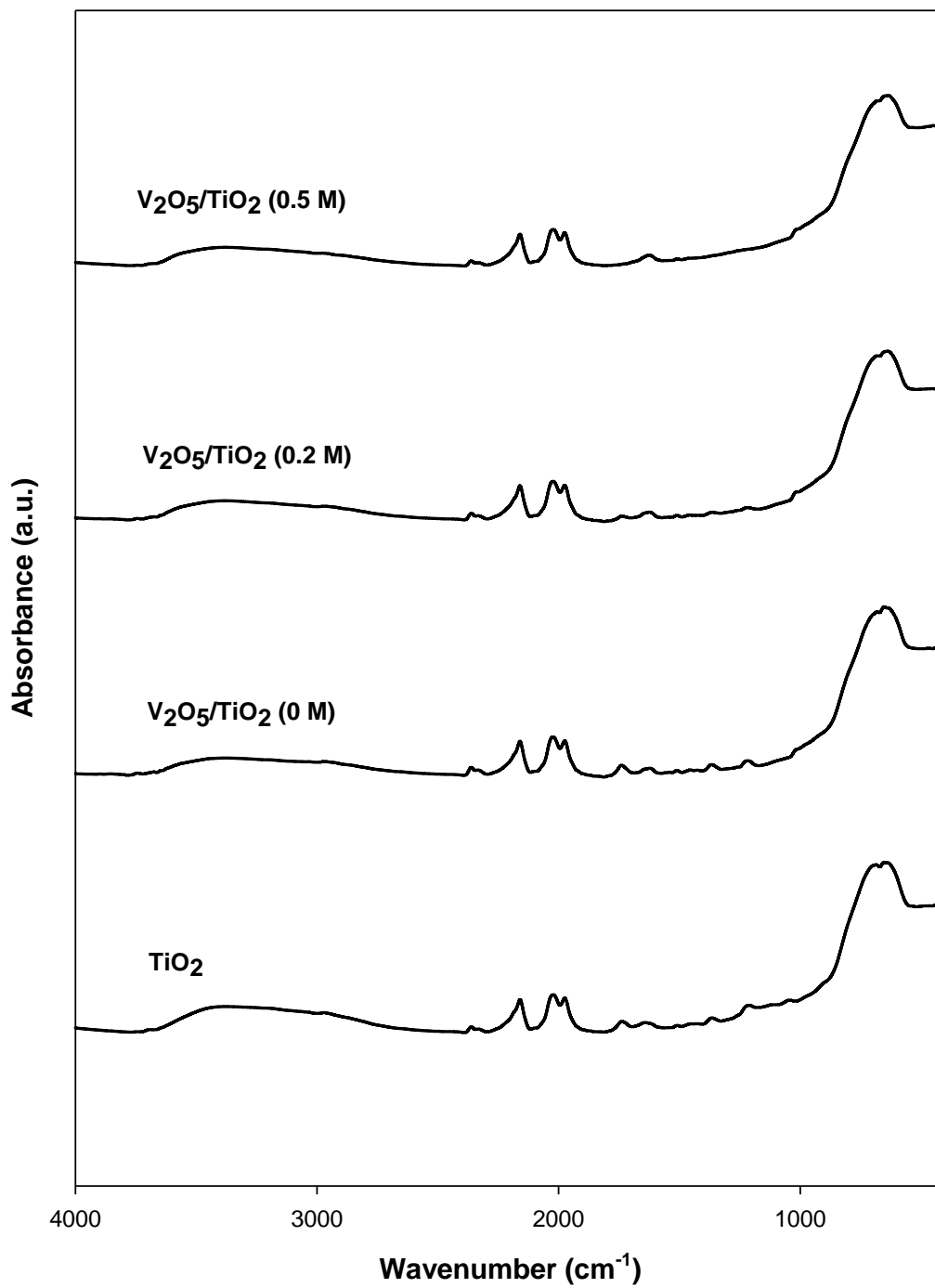
ตัวอย่าง การคำนวณความเป็นกรดด้วยเทคนิค pyridine adsorption ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2
(0 M)

ตารางที่ จ. 1 แสดงพื้นที่ใต้กราฟของไพริดีนที่อ่านได้จากเครื่องตรวจวัด

จำนวนครั้งที่ฉีด	พื้นที่ใต้กราฟ	ผลต่างพื้นที่ใต้กราฟระหว่างตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัวกับที่ยังไม่อิ่มตัว
1	0	$819159-0 = 819159$
2	44091	$819159-44091 = 775068$
3	240336	$819159-240336 = 578823$
4	404542	$819159-404542 = 414617$
5	528453	$819159-528453 = 290706$
6	731393	$819159-731393 = 87766$
7	739210	$819159-739210 = 79949$
8	815013	$819159-815013 = 4146$
9	788671	$819159-788671 = 30488$
10 (จุดอิ่มตัว)	819159	0
	Σ	3080722

ตำแหน่งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 819159 ซึ่งเท่ากับปริมาณไพริดีนที่ฉีดเท่ากับ $24.6 \mu\text{mol/g}$ แสดงว่า ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพริดีนไปเป็นพื้นที่ทั้งหมดเท่ากับ 3080722 จะให้ค่าความกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ $92.52 \mu\text{mol/g}$

ภาคผนวก ฉ
ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR



รูปที่ ฉ.1 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR

ภาคผนวก ข
ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0 M)

Temp	ปฏิกิริยา SCR ระบบรวม	ปฏิกิริยา SCR ระบบเดี่ยว	ปฏิกิริยา Toluene ระบบรวม	ปฏิกิริยา Toluene ระบบเดี่ยว	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบรวม	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบเดี่ยว
120	0.00	0.00	2.52	0.50	0.00	0.00
150	13.34	5.51	4.74	3.71	0.00	0.00
200	30.76	13.40	5.17	5.76	0.00	0.00
250	37.32	25.95	11.45	7.24	0.00	0.00
300	35.37	20.32	22.87	17.03	0.00	0.00
350	32.61	2.47	44.88	39.23	19.84	15.18
400	29.37	-5.57	74.55	75.70	28.95	20.05
450	28.88	-5.82	78.29	79.57	31.23	25.51

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.2 M)

Temp	ปฏิกิริยา SCR ระบบรวม	ปฏิกิริยา SCR ระบบเดี่ยว	ปฏิกิริยา Toluene ระบบรวม	ปฏิกิริยา Toluene ระบบเดี่ยว	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบรวม	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบเดี่ยว
120	0.00	0.00	4.39	2.08	0	0.00
150	16.61	5.31	4.53	4.53	0	0.00
200	32.52	34.46	8.01	6.30	0	0.00
250	38.55	37.50	11.93	9.21	0	0.00
300	40.39	37.60	23.27	16.37	0	0.00
350	42.51	29.26	40.54	38.25	21.77	17.32
400	33.93	26.18	74.96	74.71	31.95	22.65
450	29.82	25.17	79.17	85.48	32.46	29.20

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.5 M)

Temp	ปฏิกิริยา SCR ระบบรวม	ปฏิกิริยา SCR ระบบเดี่ยว	ปฏิกิริยา Toluene ระบบรวม	ปฏิกิริยา Toluene ระบบเดี่ยว	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบรวม	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบเดี่ยว
120	0.00	0.00	3.07	2.33	0	0.00
150	3.39	7.56	3.92	4.54	0	0.00
200	32.93	19.19	8.63	10.69	0	0.00
250	34.54	37.75	11.25	16.19	0	0.00
300	32.37	34.70	23.80	33.20	0	0.00
350	31.94	29.54	61.57	59.74	24.01	17.51
400	31.20	27.55	75.23	81.33	34.47	23.68
450	30.16	20.76	82.41	86.86	37.58	27.70

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (0 M)

Temp	ปฏิกิริยา SCR ระบบรวม	ปฏิกิริยา SCR ระบบเดี่ยว	ปฏิกิริยา Toluene ระบบรวม	ปฏิกิริยา Toluene ระบบเดี่ยว	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบรวม	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบเดี่ยว
120	0.00	0.00	8.04	15.92	0.00	0.00
150	12.41	13.92	10.33	20.28	0.00	0.00
200	44.66	43.63	21.95	26.25	0.00	0.00
250	47.14	43.91	63.08	49.21	20.12	15.53
300	43.78	39.88	94.39	79.00	33.50	20.75
350	43.09	37.56	97.22	97.04	34.76	32.69
400	38.46	32.44	98.95	99.64	48.03	42.00
450	39.26	12.30	99.71	100.00	57.23	44.80

ตารางที่ ข.5 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.2 M)

Temp	ปฏิกิริยา SCR ระบบรวม	ปฏิกิริยา SCR ระบบเดี่ยว	ปฏิกิริยา Toluene ระบบรวม	ปฏิกิริยา Toluene ระบบเดี่ยว	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบรวม	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบเดี่ยว
120	0.00	0.00	11.72	19.34	0.00	0.00
150	36.20	29.54	14.67	23.70	0.00	0.00
200	55.22	48.46	19.64	25.53	0.00	0.00
250	57.70	60.40	61.58	48.39	0.00	16.78
300	62.09	56.96	96.29	85.39	27.48	25.90
350	59.40	46.72	99.74	95.73	36.98	31.67
400	55.95	33.46	99.85	98.87	43.42	39.76
450	48.99	30.69	100.00	100.00	52.15	47.66

ตารางที่ ข.6 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M)

Temp	ปฏิกิริยา SCR ระบบรวม	ปฏิกิริยา SCR ระบบเดี่ยว	ปฏิกิริยา Toluene ระบบรวม	ปฏิกิริยา Toluene ระบบเดี่ยว	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบรวม	CO ₂ ที่ เกิดขึ้นใน ระบบเดี่ยว
120	0.00	0.00	12.28	20.50	0.00	0.00
150	18.34	28.88	17.83	24.70	0.00	0.00
200	49.67	48.42	41.12	29.77	22.17	0.00
250	55.50	52.67	82.90	56.07	27.96	17.67
300	51.56	41.28	98.00	91.56	36.27	24.55
350	50.64	16.34	99.33	97.60	40.40	34.57
400	54.24	17.01	99.74	99.82	45.06	43.90
450	50.99	-7.48	99.87	100.00	47.61	49.68

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนันทญา อิมประพันธ์ตรี เกิดวันอังคารที่ 17 สิงหาคม พ.ศ. 2536 ภูมิลำเนา จังหวัดสงขลา จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น และตอนปลาย สาขาวิทย์-คณิต จาก โรงเรียนหาดใหญ่วิทยาลัยสมบูรณกุลกันยา ในปี พ.ศ. 2554 และสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ ในปี พ.ศ. 2557 และได้ศึกษาต่อในในระดับปริญญาโท หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ. 2558-2559

