

การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยกรดกำมะถัน
เพื่อใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์และโทลูอินพร้อมกัน

นายกฤตยณัฐ เหล่าเลิศรัตน



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

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.

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Modification of WO_3/TiO_2 Catalyst by Sulfuric Acid Treatment
for the Simultaneous Removal of Nitric oxide and Toluene

Mr. Kittayanat Laolertrattana



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยกรด
กำมะถันเพื่อใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์และโทลูอินพรั
อมกัน

โดย

นายกฤตยณัฐ เหล่าเลิศรัตน

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ดร. วรวิทย์ เต้ไพสิฐพงษ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณิชพร โทณานนท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)

กฤตยณัฐ เหล่าเลิศรัตน : การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยกรดกำมะถันเพื่อใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์และโทลูอินพร้อมกัน (Modification of WO_3/TiO_2 Catalyst by Sulfuric Acid Treatment for the Simultaneous Removal of Nitric oxide and Toluene) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ธราธร มงคลศรี, หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนีย (WO_3/TiO_2) ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอินที่มีอยู่ร่วมกันในแก๊สปล่อยทิ้ง โดยได้ทำการปรับสภาพตัวรองรับไทเทเนียด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 โมล/ลิตร ก่อนนำไปใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ซึ่งประกอบด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Nitrogen Physisorption, X-ray Diffraction (XRD), NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) และ Pyridine Adsorption ทำการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาใน 3 ระบบ ได้แก่ การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาที่ใช้กำจัดไนตริกออกไซด์ การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอิน และการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอินและไนตริกออกไซด์พร้อมกัน (ปฏิกิริยารวม) การทดสอบกระทำในช่วงอุณหภูมิ 120 - 450 °C สำหรับการกำจัดไนตริกออกไซด์ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.2 โมล/ลิตร มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ส่วนปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน จะมีประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอินได้ใกล้เคียงกัน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร สามารถเพิ่มปริมาณการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้น สำหรับปฏิกิริยารวม พบว่าที่อุณหภูมิสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ได้ดีขึ้นเมื่อมีโทลูอินอยู่ในระบบ เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปราศจากโทลูอิน

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2560

5870108821 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS:

KITTAYANAT LAOLERTRATTANA: Modification of WO_3/TiO_2 Catalyst by Sulfuric Acid Treatment for the Simultaneous Removal of Nitric oxide and Toluene.

ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, pp.

This research aimed to study the effect of sulfuric acid treatment on the catalytic performance of WO_3/TiO_2 for the simultaneous removal of nitric oxide and toluene co-existing in an exhaust gas. The TiO_2 support was treated with sulfuric acid aqueous solutions having concentrations of 0, 0.2 and 0.5 M before being used as catalyst support. The prepared catalysts were characterized by using ICP technique (ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV), Nitrogen Physisorption, X-ray Diffraction (XRD), NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) and Pyridine Adsorption. Catalyst performance evaluations were divided into three systems. The first system was nitric oxide removal system by the selective catalytic reduction (SCR) reaction. The second system is the elimination of toluene through the oxidation. The third system was the simultaneous nitric oxide and toluene removal system (mixed system). The reaction was carried out in the reaction temperature range of 120 - 450 °C. It was found that WO_3/TiO_2 catalyst treated with 0.2 M sulfuric acid had the highest catalytic activity for the reduction of nitrogen oxide. The WO_3/TiO_2 catalyst treated and untreated with sulfuric acid had about the same performance for toluene removal but WO_3/TiO_2 catalyst treated with 0.5 M sulfuric acid had higher the amount of carbon dioxide formation. For the mixed system, it was found that the presence of toluene enhanced the nitric oxide reduction at high reaction temperature compared with the SCR system without toluene.

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ บิดา มารดา และครอบครัวของข้าพเจ้าที่ให้การสนับสนุนทั้งด้านการเงิน การศึกษา และคำแนะนำต่าง ๆ นอกจากนี้วิทยานิพนธ์เล่มนี้จะไม่สำเร็จล่วงไปได้ หากขาดคำชี้แนะ และความช่วยเหลือจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่เป็นผู้ที่คอยให้คำชี้แนะ และช่วยหาทางแก้ปัญหาในระหว่างการทำวิจัย ทั้งยังมอบความรู้ทางวิชาการ และความรู้รอบตัวที่สามารถนำไปใช้แก้ปัญหาในการดำเนินชีวิต

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย ดร. วรัญ แต่ไพสิฐพงษ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐพร โทณานนท์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ ให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ท้ายสุดนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณเพื่อน พี่และน้อง ๆ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย และทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จล่วงไปได้ด้วยดี



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 สาเหตุและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ปฏิกริยาการเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Combustion).....	6
2.1.1 กระบวนการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Total Oxidation).....	6
2.1.2 กระบวนการเผาไหม้แบบบางส่วน (Partial Oxidation).....	6
2.2 ปฏิกริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction: SCR).....	7
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	8
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
บทที่ 3 อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีการดำเนินงานวิจัย.....	16
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
3.1.2 การปรับสภาพตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO ₂) ด้วยสารละลายกรดกำมะถัน (H ₂ SO ₄).....	16

3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ WO_3/TiO_2	17
3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
3.2.1 การหาปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP).....	18
3.2.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption.....	18
3.2.3 การศึกษารูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	19
3.2.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine Adsorption.....	19
3.2.5 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 - Temperature Programmed Desorption.....	20
3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
3.3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลอง.....	21
3.3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนตริกออกไซด์	21
3.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน	24
3.3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับ โทลูอีน	27
3.3.5 สมการที่ใช้ในการคำนวณ	30
บทที่ 4 การวิเคราะห์และทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	31
4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	31
4.1.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP).....	31
4.1.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption	31
4.1.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine Adsorption และ NH_3 Temperature Programmed Desorption	32

4.2 ผลทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	39
4.3.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction: SCR).....	39
4.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation)	41
4.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (ระบบรวม).....	45
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	53
5.1 สรุปผลการทดลอง	53
5.2 ข้อเสนอแนะ	54
.....	55
รายการอ้างอิง	55
ภาคผนวก.....	59
ภาคผนวก ก การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
ก.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	60
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP.....	61
ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve)	62
ค.1 กราฟมาตรฐานโทลูอิน	62
ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์.....	63
ค.3 กราฟมาตรฐาน NH_3 -TPD	65
ภาคผนวก ง การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วย เทคนิค NH_3 -TPD และ Pyridine	66
ง.1 ข้อมูล NH_3 -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	66
ง.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine Adsorption	69

ภาคผนวก จ กราฟ XRD pattern ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์	73
ภาคผนวก ฉ ข้อมูลการทดลอง.....	74
ภาคผนวก ช ข้อมูลพื้นที่ได้กราฟที่ได้จากการทดลอง	78
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	80



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยา SCR	10
ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในการกำจัดสาร VOCs	12
ตารางที่ 2.3 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดเข้มข้น	13
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	16
ตารางที่ 3.2 สารเคมี/แก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	21
ตารางที่ 3.3 สภาวะของเครื่อง Gas Chromatograph ที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	30
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวแบบ Nitrogen Physisorption ของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละความเข้มข้น	32
ตารางที่ 4.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ในแต่ละความเข้มข้น	33
ตารางที่ ค.1 การคำนวณค่ากราฟมาตรฐานโทลูอิน.....	62
ตารางที่ ค.2 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO ₂ ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ.....	64
ตารางที่ ค.3 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH ₃ ที่ปริมาตรต่าง ๆ.....	65
ตารางที่ ง.1 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริดีนของตัวรองรับ TiO ₂ (0M).....	71
ตารางที่ ง.2 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริดีนของตัวรองรับ TiO ₂ (0.2M).....	71
ตารางที่ ง.3 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริดีนของตัวรองรับ TiO ₂ (0.5M).....	71
ตารางที่ ง.4 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริดีนของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0M)	71
ตารางที่ ง.5 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริดีนของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.2M)...	71
ตารางที่ ง.6 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริดีนของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.5M)..	72
ตารางที่ ฉ.1 ข้อมูล %Conversion ของตัวรองรับ TiO ₂ (0M) ในการทดสอบประสิทธิภาพ.....	74
ตารางที่ ฉ.2 ข้อมูล %Conversion ของตัวรองรับ TiO ₂ (0.2M) ในการทดสอบประสิทธิภาพ	75

ตารางที่ ฉ.3 ข้อมูล %Conversion ของตัวรองรับ TiO_2 (0.5M) ในการทดสอบประสิทธิภาพ 75

ตารางที่ ฉ.4 ข้อมูล %conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0M) ในการทดสอบ
 ประสิทธิภาพ 76

ตารางที่ ฉ.5 ข้อมูล %Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.2M) ในการทดสอบ
 ประสิทธิภาพ 76

ตารางที่ ฉ.6 ข้อมูล %Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M) ในการทดสอบ
 ประสิทธิภาพ 77



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและ %NO Conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR.....	8
รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการกำจัดไนตริกออกไซด์.....	23
รูปที่ 3.2 แผนผังกระบวนการกำจัดโทลูอิน	26
รูปที่ 3.3 แผนผังกระบวนการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอิน	29
รูปที่ 4.1 โครงสร้างแบบ Polymeric Structure ของ Sulfated TiO ₂	34
รูปที่ 4.2 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0M).....	35
รูปที่ 4.3 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.2M).....	36
รูปที่ 4.4 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5M)	36
รูปที่ 4.5 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0M).....	37
รูปที่ 4.6 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.2M).....	37
รูปที่ 4.7 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.5M)	38
รูปที่ 4.8 %NO Conversion ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
รูปที่ 4.9 %Toluene Conversion ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน	41
รูปที่ 4.10 %Toluene Converted to CO ₂ ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน	42
รูปที่ 4.11 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ WO ₃ /TiO ₂ (0M) ในระบบกำจัด โทลูอิน	43
รูปที่ 4.12 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ WO ₃ /TiO ₂ (0.2M) ในระบบ กำจัดโทลูอิน	44
รูปที่ 4.13 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ WO ₃ /TiO ₂ (0.5M) ในระบบ กำจัดโทลูอิน	44
รูปที่ 4.14 %NO Conversion ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน	45

รูปที่ 4.15 %Toluene Conversion ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	47
รูปที่ 4.16 %Toluene Converted to CO ₂ ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยา ร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	47
รูปที่ 4.17 %NO Conversion, %Toluene Conversion และ %Toluene Converted to CO ₂ ในระบบเดียวกับระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0M).....	48
รูปที่ 4.18 %NO Conversion, %Toluene Conversion และ %Toluene Converted to CO ₂ ในระบบเดียวกับระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.2M).....	49
รูปที่ 4.19 %NO Conversion, %Toluene Conversion และ %Toluene Converted to CO ₂ ในระบบเดียวกับระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.5M).....	50
รูปที่ ค.1 Calibration Curve ของโทลูอิน.....	63
รูปที่ ค.2 Calibration Curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm).....	64
รูปที่ ค.3 Calibration Curve ของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ	65
รูปที่ ง.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	66
รูปที่ ง.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.2M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	66
รูปที่ ง.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	67
รูปที่ ง.4 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	67
รูปที่ ง.5 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.2M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	68
รูปที่ ง.6 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.5M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	68
รูปที่ ง.7 การเปลี่ยนแปลงของพีคระหว่างการดูดซับไพริดีนของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.2M)	70
รูปที่ จ.1 กราฟ XRD pattern ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	73
รูปที่ ข.1 การเปลี่ยนแปลงของพีค NO ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ (0.2M)...	78

รูปที่ ข.2 พิกัด NO จากการเก็บแก๊สตัวอย่าง 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 150 °C ของตัวเร่งปฏิกิริยา
 WO_3/TiO_2
 (0.2M)..... 78

รูปที่ ข.3 ตัวอย่างข้อมูลที่วัดได้จาก FID ซึ่งแสดงตำแหน่งที่เกิดพีก และพื้นที่ใต้กราฟของโพลูอินทั้งขา
 เข้าและออกจากท่อปฏิกรณ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่อุณหภูมิ 350 °C.....79

รูปที่ ข.4 ตัวอย่างข้อมูลที่วัดได้จาก TCD ซึ่งแสดงตำแหน่งที่เกิดพีกและพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2
 ทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่อุณหภูมิ 400
 °C..... 79



บทที่ 1

บทนำ

1.1 สาเหตุและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันปริมาณประชากรของโลกมีจำนวนมาก ทำให้ความต้องการของสินค้าอุปโภคและบริโภคมีจำนวนมากด้วย จึงทำให้อุตสาหกรรมในภาคการผลิตมีการขยายตัวมากขึ้น และหนึ่งในนั้นคืออุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่ได้มีการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้มีการปล่อยแก๊สต่าง ๆ ออกสู่ธรรมชาติ ซึ่งเป็นอันตรายต่อร่างกายของมนุษย์และเป็นมลพิษทางอากาศ เช่น สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ทั้งยังมีสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) ที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย และนำมาใช้เป็นตัวกลางในการผสมสารต่าง ๆ เช่น ทินเนอร์ กาว ยางอะแผลง น้ำยาลบคำผิด เป็นต้น ดังนั้นในการปล่อยแก๊สเสียต่าง ๆ ที่จะออกจากโรงงานอุตสาหกรรมจำเป็นต้องมีกระบวนการในการกำจัดแก๊สพิษเหล่านี้ให้มีความเข้มข้นตามที่กฎหมายกำหนดก่อนที่จะปล่อยออกสู่บรรยากาศ

สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) ถือเป็นสารเคมีที่เป็นพิษและจาก พรบ.วัตถุอันตราย พ.ศ. 2535 ระบุว่าสาร VOCs เป็นสารอันตรายชนิดที่ 3 ควบคุมโดยกรมโรงงานอุตสาหกรรม [1] สารเคมีชนิดนี้นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในโรงงานอุตสาหกรรม โดยส่วนมากจะนำสาร VOCs ใช้เป็นตัวทำละลาย จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการจัดการให้มีความเข้มข้นต่ำลงก่อนที่จะปล่อยออกสู่บรรยากาศ แต่ปัญหาของการกำจัดสาร VOCs คือ สาร VOCs ที่นำมาใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมนั้นมีความเข้มข้นที่ไม่สูงมาก จึงไม่เหมาะที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ ความดันที่ต่ำทำให้ยากที่จะทำให้ไหลผ่านระบบกำจัดที่มีความดันลดที่สูง เช่น ระบบดูดซับด้วยผงถ่านกัมมันต์รวมทั้งอุณหภูมิที่ใช้งานนั้นต่ำ จึงไม่สามารถใช้ระบบเบดตัวเร่งปฏิกิริยาทำการออกซิไดซ์ทำลายได้ [2]

สารประกอบที่พบในแก๊สปล่อยทิ้งจากกระบวนการเผาไหม้แก๊สธรรมชาติด้วยเครื่องยนต์กังหันแก๊ส เพื่อใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งจะประกอบไปด้วยไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ซึ่งสารประกอบส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของไนตริกออกไซด์ (NO) ที่มีความเข้มข้นและอุณหภูมิสูง เพราะฉะนั้นจึงต้องมีกระบวนการต่าง ๆ ก่อนปล่อยออกสู่อากาศ เช่นกระบวนการดึงความร้อนกลับและการกำจัดมลพิษต่าง ๆ โดยการกำจัดแก๊สพิษชนิดนี้ก่อนปล่อยออกสู่อากาศ ซึ่ง

กระบวนการที่นิยมใช้ในการใช้ในการกำจัดคือ กระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction : SCR) โดยกระบวนการนี้จะขึ้นอยู่กับการออกแบบว่าจะต้องการดึงความร้อนออกจากระบบแล้วทำปฏิกิริยา SCR หรือ ทำปฏิกิริยา SCR ก่อนแล้วดึงความร้อนออกจากระบบ โดยการออกแบบนั้นจะส่งผลต่อเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา [3]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดแก๊สปล่อยทิ้งทั้งไนตริกออกไซด์ และสาร VOCs จากทั้งสองแหล่งโดยนำแก๊สไอเสียมากำจัดพร้อมกัน ซึ่งวิธีนี้นอกจากจะประหยัดค่าใช้จ่ายแล้วยังช่วยลดระยะเวลาในการดำเนินงานลง ทั้งนี้ยังช่วยให้ภาระงานของผู้ปฏิบัติงานลดลงไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยา SCR คือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เช่น MoO_3 (โมลิบดีนัมออกไซด์) V_2O_5 (วานาเดียมออกไซด์) WO_3 (ทังสเตนออกไซด์) เป็นต้น และยังเป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ยังสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ [4] จึงมีความเป็นไปได้ที่จะสามารถกำจัดไนตริกออกไซด์และสาร VOCs ได้พร้อม ๆ กัน

สาร VOCs ที่เลือกใช้ในงานวิจัยคือโทลูอิน (Toluene) เพราะโทลูอินมีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ คือหมู่เมทิลที่มีความว่องไวสูง แต่การออกซิไดซ์หมู่ฟังก์ชันนี้จะนำไปสู่การเกิดหมู่คาร์บอกซิลเป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic Acid) ที่ไม่จับกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ทำให้ยากต่อการออกซิไดซ์ไปเป็น CO_2 ส่วนหมู่ฟังก์ชันที่สองคือหมู่วงแหวนเบนซีนที่ยากต่อการออกซิไดซ์มากกว่า แต่เมื่อวงแหวนเบนซีนแตกออกแล้วนำไปสู่การเกิด CO_2 ได้มากกว่า [5]

งานวิจัยก่อนหน้าได้รายงานไว้ในระบบ SCR ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3 จะทำปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ แต่จะเกิดปัญหาในการออกซิไดซ์โทลูอินที่จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ได้ค่า conversion และสัดส่วนการเกิด CO_2 ไม่สูงมาก ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 จะทำปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิปานกลาง จึงทำให้ได้ conversion ที่ดีขึ้น และสัดส่วนการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO_2 ได้มากขึ้นแต่ยังไม่เป็นที่น่าพึงพอใจ จึงได้เกิดแนวคิดในการเพิ่มความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินที่อุณหภูมิต่ำ และสัดส่วนการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO_2 ให้สูงขึ้นด้วยการเพิ่มความเป็นกรดของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยใช้สารละลายกรดกำมะถัน เหตุผลที่เลือกใช้สารละลายกรดกำมะถัน เพราะสารละลายกรดกำมะถันจะเกิดเป็นโครงสร้างที่เสถียรบนพื้นผิวตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ [6] แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง MoO_3 และ V_2O_5 จะเกิดปัญหาหนึ่งคือ การเกิดเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ที่เกิดจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) ของแอมโมเนียกับโทลูอิน ซึ่งมีความเป็นพิษที่สูงกว่าโทลูอิน [7]

ดังนั้นเพื่อที่จะหาวิธีหลีกเลี่ยงปัญหาข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ถูกเลือกใช้ในการกำจัดโพลีอินและไนตริกออกไซด์ในงานวิจัยนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนออกไซด์ (WO_3) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดจึงมีความว่องไวในปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทั้งยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิสูง [8] จึงเป็นข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ เพราะถ้าหากแก๊สไอเสียที่ปล่อยทิ้งนั้นมีอุณหภูมิสูงจะไม่จำเป็นที่จะต้องลดอุณหภูมิของแก๊สลง และยังหลีกเลี่ยงการเกิดเบนโซไนโตรลด์ได้ด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการเพิ่มความเข้มข้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมสารละลายกรดกำมะถันบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ดังเช่นงานวิจัยก่อนหน้า เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในปฏิกิริยาออกซิเดชันโพลีอิน [9] นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ยังมีต้นทุนที่ต่ำ มีความเสถียร ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [10-12]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนออกไซด์ (WO_3) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการกำจัดโพลีอินและไนตริกออกไซด์พร้อมกัน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาและทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดโพลีอินและไนตริกออกไซด์ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนออกไซด์ (WO_3) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ชนิด P25 ในเชิงพาณิชย์ และสารละลายกรดกำมะถัน ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ซึ่งประกอบด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Nitrogen Physisorption, X-ray Diffraction (XRD), NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) และ Pyridine Adsorption

1.3.3 องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองจะจำลองจากอัตราการไหลแก๊สปล่อยทิ้งจากโรงงาน ประกอบด้วย โทลูอิน 200 ppm, NO 120 ppm, NH₃ 120 ppm, SO₂ 30 ppm, O₂ 15 vol.% โดยจะใช้แก๊สไนโตรเจนในการปรับอัตราการไหลของแก๊สรวมให้เท่ากับ 200 ml/min และทำการเติมน้ำเพื่อจำลองระบบให้เหมือนภายในโรงงานในอัตรา 15 vol.% จากอัตราการไหล 200 ml/min ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 120 – 450 °C ในส่วนของการกำจัดโทลูอินจะทำได้โดยคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของโทลูอิน (%Toluene Conversion) และ ค่าร้อยละการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Toluene Converted to CO₂) ในส่วนของการกำจัดไนตริกออกไซด์ จะคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของไนตริกออกไซด์ (%NO Conversion)

1.3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (SCR) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้กำจัดไนตริกออกไซด์ด้วยแก๊สแอมโมเนีย ทำการทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120 – 450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบไปด้วย ไนตริกออกไซด์ 120 ppm ออกซิเจน 15 vol.% แอมโมเนีย 120 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm และไนโตรเจน โดยจะใช้แก๊สไนโตรเจนในการปรับอัตราการไหลของแก๊สรวมให้เท่ากับ 200 ml/min และทำการเติมน้ำเพื่อจำลองระบบให้เหมือนภายในโรงงานในอัตรา 15 vol.% จากอัตราการไหล 200 ml/min

2.) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอิน ทำการทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120 – 450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบไปด้วย โทลูอิน 200 ppm ออกซิเจน 15 vol.% ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm และไนโตรเจน โดยจะใช้แก๊สไนโตรเจนในการปรับอัตราการไหลของแก๊สรวมให้เท่ากับ 200 ml/min

3.) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอิน และไนตริกออกไซด์พร้อมกัน ทำการทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120 - 450°C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบไปด้วย โทลูอิน 200 ppm ออกซิเจน 15 vol.% ไนตริกออกไซด์ 120 ppm แอมโมเนีย 120 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm และไนโตรเจน โดยจะ

ใช้แก๊สไนโตรเจนในการปรับอัตราการไหลของแก๊สรวมให้เท่ากับ 200 ml/min และทำการเติมไอน้ำ เพื่อจำลองระบบให้เหมือนภายในโรงงานในอัตรา 15 vol.% จากอัตราการไหล 200 ml/min

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะแบ่งเนื้อหาออกเป็นบทต่าง ๆ ซึ่งประกอบด้วย

บทที่ 1 สาเหตุและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ และขอบเขตงานวิจัย

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบประสิทธิภาพ ในการกำจัดโทลูอีนและไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการกำจัดโทลูอีนและไนตริกออกไซด์

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

และส่วนท้ายของวิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนของภาคผนวกซึ่งรวบรวมการคำนวณและเนื้อหาอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไว้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนของทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาโพลูอินออกซิเดชัน และปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ปฏิกิริยาการเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Combustion)

โพลูอินเป็นสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายและเป็นสารอันตราย การกำจัดนั้นทำได้ยากเพราะเป็นสารที่ค่อนข้างเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยา [13] การกำจัดโพลูอินนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ช่วยในการออกซิไดซ์โพลูอิน ระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะประหยัดค่าเชื้อเพลิงประมาณครึ่งหนึ่งของระบบเผาไหม้โดยตรง เพราะอุณหภูมิที่ต้องการในการเผาไหม้จะต่ำลง [14] ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์นิยมใช้มากในพวกการเผา VOCs ที่มีความเข้มข้นไม่สูงมากนักคือ 100 – 3,000 ppm ถ้าหากสูงกว่านี้ควรใช้วิธีเผาโดยตรงจะดีกว่า [15] โดยปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโพลูอิน คือปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Combustion หรือ Total Oxidation) และจะมีปฏิกิริยาข้างเคียง คือปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบบางส่วน (Partial Oxidation)

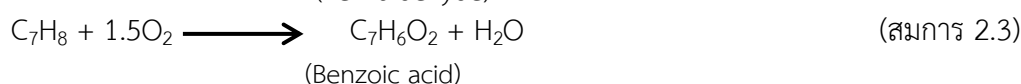
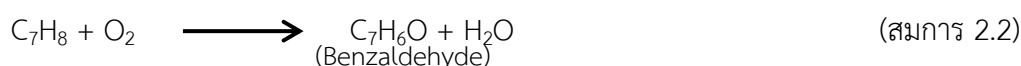
2.1.1 กระบวนการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Total Oxidation)

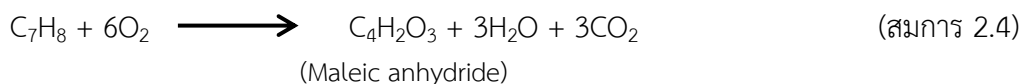
เป็นกระบวนการออกซิไดซ์สารอินทรีย์โดยใช้ออกซิเจนในการเผาไหม้เพื่อเปลี่ยนโพลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Total Oxidation) แสดงดังสมการ 2.1



2.1.2 กระบวนการเผาไหม้แบบบางส่วน (Partial Oxidation)

เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนสารอินทรีย์ไปเป็นสารประกอบประเภทอื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนไดออกไซด์ หรือบางครั้งอาจเรียกว่าสารประกอบออกซิเจนเตต (Oxygenated Compound) แสดงดังสมการ 2.2-2.4 [16]

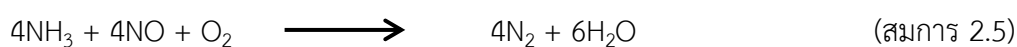




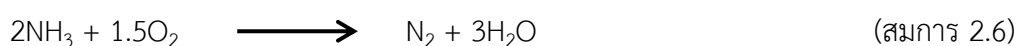
2.2 ปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction: SCR)

สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน มีชื่อเรียกลย่อว่า NO_x คือชื่อเรียกของสารกลุ่มไนโตรเจนที่มีออกไซด์ประกอบอยู่ ประกอบด้วยสารที่สำคัญ เช่น ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และไนตริกออกไซด์ (NO) ซึ่งเป็นปัญหาด้านมลพิษในสิ่งแวดล้อม เช่น ฝนกรด คิวโนพิษ และ เป็นส่วนหนึ่งของการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse Effect) แก๊สทั้งสองชนิดเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการย่อยสลายสารประกอบไนโตรเจนโดยแบคทีเรียหรือภูเขาไฟระเบิด แก๊สในกลุ่มนี้เข้าสู่ร่างกายโดยการหายใจโดยตรงหรือในรูปไอระเหยของละอองของกรดไนตริกหรือไนตริกส หลังจากแก๊สรวมตัวกับละอองน้ำหรือความชื้น ซึ่งทำให้เกิดการระคายเคืองอย่างรุนแรงต่อระบบทางเดินหายใจ ตา จมูก เยื่อเมือก และผิวหนังที่สัมผัส [17]

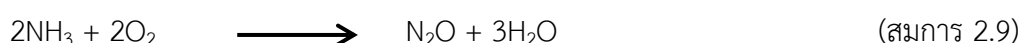
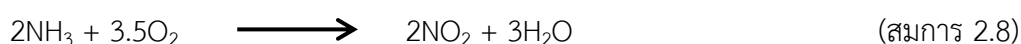
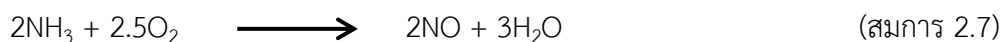
งานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจในการกำจัดไนตริกออกไซด์เป็นหลัก เนื่องจากมีสัดส่วนในปริมาณที่มากกว่าออกไซด์ตัวอื่น ๆ ส่วนเทคนิคที่ได้รับความนิยมใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์คือ ปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction ; SCR) ดังแสดงในสมการที่ 2.5 [18]



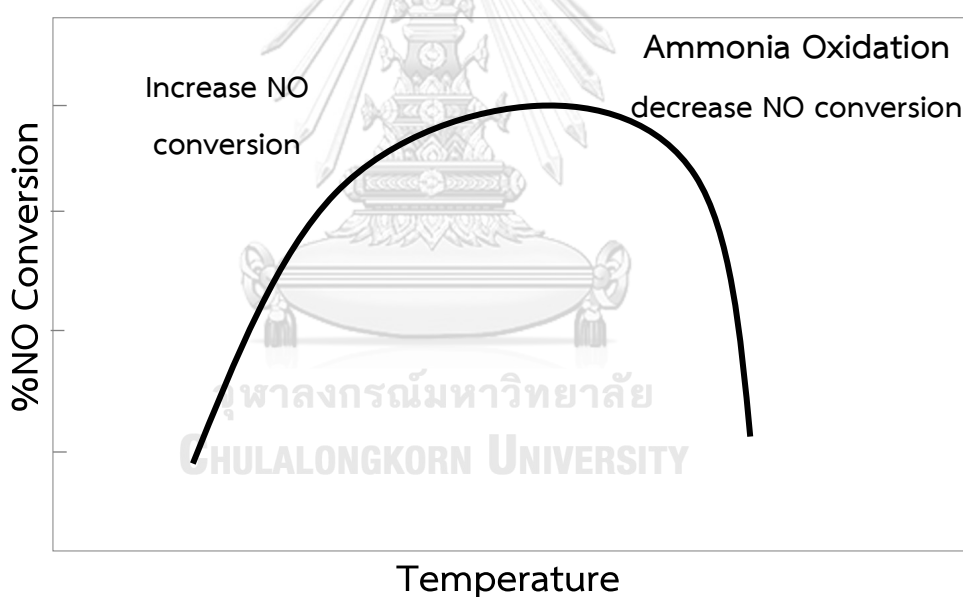
แต่เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ช่วงอุณหภูมิ 120 – 450 °C จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่อุณหภูมิสูงซึ่งจะเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ปฏิกิริยานี้มักจะเกิดที่อุณหภูมิมากกว่า 350 °C โดยปฏิกิริยาข้างเคียงจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ลดลง เพราะแอมโมเนียที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนไปเป็นไนโตรเจนและไอน้ำ ดังแสดงในสมการที่ 2.6 [19]



นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงย่อยอื่น ๆ ซึ่งก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ เช่น NO, NO₂ และ N₂O ดังแสดงในสมการที่ 2.7-2.9 [20]



เนื่องจากที่สภาวะอุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเหล่านี้ไปพร้อม ๆ กับปฏิกิริยา SCR จึงทำให้แอมโมเนียที่จะใช้ในปฏิกิริยา SCR ถูกดึงออกไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ลดลงแล้ว %NO Conversion ที่ได้ก็จะต่ำลงด้วย ดังแสดงดังรูป 2.1



รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและ %NO Conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และปฏิกิริยา NH₃ Oxidation [21]

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยความสามารถในการกำจัดโทลูอินและแก๊สไนตริกออกไซด์จะขึ้นอยู่กับความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (acid

strength) และ ปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (acid sites) ของโลหะออกไซด์ ซึ่งตัวรองรับที่ใช้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P25 ที่มีโครงสร้างผสมระหว่างวัฏภาคอะนาเทส (Anatase phase) กับ วัฏภาครูไทล์ (Rutile phase) [22] แต่ในการทำปฏิกิริยานั้นจะต้องคำนึงถึงอุณหภูมิที่ใช้ ถ้าสูงเกินไป จะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนจากวัฏภาคอะนาเทสไปเป็นรูไทล์หรือบรูคไคท์ (Brookite phase) ได้ง่าย ซึ่งทั้ง 2 วัฏภาคนี้จะส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง [22] แต่จากที่ทราบว่าการกำจัดโพลีอินและแก๊สไนตริกออกไซด์จะขึ้นอยู่กับความแรงและตำแหน่งของความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในงานวิจัยจึงได้ทำการปรับสภาพตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยสารละลายกรดกำมะถันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับข้อมูลตัวเร่งปฏิกิริยา มีคำอธิบายเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้นที่ใช้ในปฏิกิริยาต่าง ๆ [23] แต่ยังไม่มียานวิจัยที่นำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้นมาใช้ในปฏิกิริยาการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (SCR) ร่วมกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโพลีอินออกซิเดชัน

ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยา SCR

ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุปผลการทดลอง
Promotional roles of ZrO ₂ and WO ₃ in V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ -ZrO ₂ catalysts for NO _x reduction by NH ₃ : Catalyst performance, morphology, and reaction mechanism [24]	- V ₂ O ₅ - WO ₃ /TiO ₂ - ZrO ₂ โดยใช้ WO ₃ loadings: 6, 9, 12wt% ลงบนตัวเร่ง ปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ - ZrO ₂	- กำจัด NO <u>องค์ประกอบในระบบ</u> - NO 0.08 vol.% - NH ₃ 0.08 vol.% - O ₂ 5 vol.% <u>อัตราการไหลรวมของ</u> <u>แก๊สผสม</u> - Balance N ₂ 100 ml/min <u>อุณหภูมิในการทดลอง</u> 200-450 °C	- ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ - 9%WO ₃ /TiO ₂ -ZrO ₂ ได้ค่า NO _x conversion สูงที่สุดที่ อุณหภูมิ ระหว่าง 300 และ 450 °C - การเคลือบฝังโลหะ WO ₃ ที่ 9 wt.% ช่วยเพิ่มการ กระจายตัวบนตัวรองรับ และเพิ่มความเป็นกรดใน ตำแหน่ง Brönsted acid site ในส่วนผลของการเติม ตัว promoter TiO ₂ -ZrO ₂ สามารถเพิ่มความเป็นกรด ในตำแหน่ง Lewis acid site ซึ่งช่วยเพิ่มทางเลือก ของการกำจัด NO 2 ทางคือ [NH ₄ ⁺ -NO-Brönsted acid site], [NH ₂ -NO- Lewis acid site]

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุปผลการทดลอง
Property influence and poisoning mechanism of HgCl ₂ on V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ SCR-DeNO _x catalysts [25]	- V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ โดย HgCl ₂ loadings:0.01, 0.1, 0.5wt%	- กำจัด NO องค์ประกอบในระบบ - NO 500 ppm, NH ₃ 500 ppm, O ₂ 4.4 vol.%, H ₂ O 5 vol.%, Balance N ₂ 150 ml/min <u>อุณหภูมิในการทดลอง</u> 200-450 °C	- %NO Conversion จะลดลง เมื่อความเข้มข้นของ HgCl ₂ มีค่าสูงขึ้น สาเหตุเป็นเพราะ HgCl ₂ ไปทำลายความสามารถในการกำจัด NO
A microwave-based method to monitor the ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst [26]	- V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ แบบ honeycomb monolith	- กำจัด NO องค์ประกอบในระบบ - NO 900 ppm, NH ₃ 900 ppm, O ₂ 7 vol.% <u>อัตราการไหลรวมของแก๊สผสม</u> - Balance N ₂ - GHSV = 60,000 h ⁻¹ <u>อุณหภูมิในการทดลอง</u> 150-450 °C	- %NO Conversion สูงถึง 90% ที่ 300 °C แล้วจากนั้น %NO Conversion ค่อยมีการลดลง สาเหตุเกิดจากการปฏิกิริยาการออกซิเดชันของแอมโมเนียที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในการกำจัดสาร VOCs

ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุปผลการทดลอง
Evaluation of $V_2O_5-WO_3-TiO_2$ and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs [27]	- V_2O_5 - WO_3/TiO_2	- กำจัด VOCs <u>องค์ประกอบในระบบ</u> - VOC : oxygen = 1 : 6, 1 : 10 โมล/ลิตร <u>อัตราการไหลรวมของ</u> <u>แก๊สผสม</u> - 100 – 370 ml/min <u>อุณหภูมิในการทดลอง</u> 227-427 °C	- พบว่าปฏิกิริยา oxidation ขึ้นกับปริมาณของ วานาเดียมออกไซด์ โดยได้ผลิตภัณฑ์บางส่วนเป็นแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂)
Hydrocarbon oxidation with nitric oxide and oxygen [28]	- ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	- กำจัด Toluene <u>องค์ประกอบในระบบ</u> - O ₂ 250 ml/min, NO 25 ml/min ในระบบ separation gases	- การใช้ NO ในปฏิกิริยา oxidation ในการเปลี่ยน Toluene ให้เกิดผลิตภัณฑ์ benzoic acid, α -nitro toluene, benzaldehyde, benzyl nitrate, ortho- และ para-nitrotoluenes

ตารางที่ 2.3 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดเข้มข้น

ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุปผลการทดลอง
A high-surface-area mesoporous sulfated nano-titania solid superacid catalyst with exposed (101) facets for esterification: facile preparation and catalytic performance [29]	- $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$	- นำไปใช้ในปฏิกิริยา esterification ที่ทำปฏิกิริยากันระหว่าง acetic acid กับ n-butanol	- พบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของ butyl acetate เพิ่มขึ้นเป็น 92.2%
Characteristic of V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 for selective catalytic reduction of NO by NH_3 , 2000 [30]	- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ ปรับสภาพด้วยกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 3 wt. %	- กำจัด NO <u>องค์ประกอบในระบบ</u> - O_2 5 vol.%, NO 500 ppm, NH_3 500 ppm <u>อัตราการไหลรวมของแก๊ส</u> เวลาที่ทำปฏิกิริยา $100,000 \text{ h}^{-1}$ <u>อุณหภูมิในการทดลอง</u> 200-450 °C	- ในช่วงอุณหภูมิ 200-350 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาทำการกำจัด NO ดีขึ้น แต่ที่อุณหภูมิ 350 °C %NO Conversion จะลดลง

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุปผลการทดลอง
Catalyst for removing aromatic halogenated compounds comprising dioxin, carbon monoxide, and nitrogen oxide and use thereof [31]	- Ag-V- 6V/TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	- กำจัดสารประกอบแฮโลจิเนตที่ประกอบด้วย ไดออกซินคาร์บอนมอนอกไซด์ และไนโตรเจนออกไซด์	- ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีความสามารถในการกำจัด 1,2-dichlorobenzene ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของไดออกซิน และคาร์บอนมอนอกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่
Nanosized anatase TiO ₂ as precursor for preparation of sulfated titania catalysts [32]	- TiO ₂ -SO ₄ ²⁻	- ใช้ในปฏิกิริยา isopropanol dehydration และ cumene cracking	- ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ %Conversion สูงที่สุดทั้ง 2 ปฏิกิริยา โดยการใช้ H ₂ SO ₄ มาปรับสภาพ TiO ₂
Effect of sulfation on the photoactivity of TiO ₂ sol-gel derived catalyst [33]	- TiO ₂ -SO ₄ ²⁻ - TiO ₂	- กำจัด 2,4-dinitroaniline	- ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ -SO ₄ ²⁻ มีความไวในการกำจัด 2,4-dinitroaniline มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ ซึ่งช่วยเพิ่มความความสามารถในการกำจัด 2,4-dinitroaniline

จากตารางที่ 2.1 ซึ่งแสดงข้อมูลงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ ในปฏิกิริยา SCR เพื่อกำจัด NO พบว่าส่วนใหญ่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ที่ 150-450 °C ซึ่งอุณหภูมิที่ทำให้ปฏิกิริยาได้ดีที่สุดจะอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 300 °C แล้วจากนั้น %NO Conversion ค่อยมีการลดลง สาเหตุจากการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนียที่เพิ่มขึ้น

จากตารางที่ 2.2 ซึ่งแสดงข้อมูลงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ แล้วนำไปกำจัดสารประกอบ VOCs ที่อุณหภูมิ 200-450 °C พบว่าจะให้ %Conversion สูงสุดที่อุณหภูมิ 450 °C

ตารางที่ 2.3 ซึ่งแสดงข้อมูลงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็น sulfated TiO_2 ทำให้เพิ่มตำแหน่งความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าจากการทดลองของงานวิจัยต่าง ๆ เมื่อใช้ sulfated TiO_2 จะช่วยให้ความเป็นกรดเพิ่มมากขึ้น เพื่อช่วยให้ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น

อย่างไรก็ตาม ยังไม่พบงานวิจัยใดที่ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันแล้วนำมาใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์และโทลูอินพร้อมกัน โดยจะเป็นการรวมปฏิกิริยาระหว่างปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันเข้าด้วยกัน

บทที่ 3

อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีการดำเนินงานวิจัย

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการกำจัดโพลูอินและไนตริกออกไซด์ ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนดังต่อไปนี้

- 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
Titania P25	Aeroxide
Oxalic acid hydrate (Laboratory grade)	Fluka
Ammoniumparatungstan ((NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ •7H ₂ O) 99 wt.%	Aldrich
Sulfuric acid 95-97 wt.%	Merck

3.1.2 การปรับสภาพตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ด้วยสารละลายกรดกำมะถัน (H₂SO₄)

การปรับสภาพตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (TiO₂) ด้วยสารละลายกรดกำมะถัน (H₂SO₄) มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ละลายไทเทเนียมไดออกไซด์ด้วยน้ำกลั่น ในอัตราส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ 5 g ต่อน้ำกลั่น 5 ml นำสารที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2. ทำการอบไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากข้อ 1 ให้ละเอียดจนเป็นผง จากนั้นนำไปเผาในอากาศ โดยให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 500 °C เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการ ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min เพื่อควบคุมการระเหยของของน้ำให้มีอัตราที่คงที่ และรักษาอุณหภูมิที่ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
3. ทำการหยดน้ำกลั่นหรือสารละลายกรดกำมะถันความเข้มข้น 0.2 หรือ 0.5 M ลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ในอัตราส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์ 3 g ต่อสารละลายกรดกำมะถันหรือน้ำกลั่น 4 ml
4. นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C จนน้ำระเหยจนหมด
5. นำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
6. จากนั้นนำไปเผาในอากาศ โดยให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 500 °C เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการ ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min เพื่อควบคุมการระเหยของของน้ำให้มีอัตราที่คงที่ และรักษาอุณหภูมิที่ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ WO₃/TiO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO₃/TiO₂) เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่เติมจะถูกกำหนดให้มีสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ที่ 7 wt.% ซึ่งเป็นสัดส่วนโลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่เหมาะสม สำหรับปฏิกิริยาการกำจัดไนตริกออกไซด์ [34] เนื่องจากการกระจายตัวของโลหะออกไซด์จะเกิดขึ้นในปริมาณที่เหมาะสมบนพื้นผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

1. ละลายแอมโมเนียมพาราทังสเตนด้วยน้ำกลั่นและกรดออกซาลิก ในอัตราส่วนแอมโมเนียมพาราทังสเตน 0.2155 g ต่อน้ำกลั่น 20 ml ต่อกกรดออกซาลิก 1 g ใช้แท่งแก้วคนสารจนเกลือโลหะละลายจนหมด
2. ใส่ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์จำนวน 2.5 g ลงไปในสารละลาย
3. ทำการปั่นกวนและให้ความร้อนกับสารละลายจนน้ำระเหยออกไปบางส่วน จนได้สารละลายที่มีลักษณะข้นและเป็นเนื้อเดียวกัน

4. นำสารละลายที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้สารที่มีลักษณะเป็นของแข็ง
5. ทำการอบสารให้ละเอียดจนเป็นผง จากนั้นนำไปเผาในอากาศ โดยให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 500 °C เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการ ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min เพื่อควบคุมการระเหยของของน้ำให้มีอัตราที่คงที่ และรักษาอุณหภูมิที่ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ทั้งหมด 5 วิธี ได้แก่ Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, Nitrogen Physisorption, X-Ray Diffraction, Pyridine Adsorption และ NH_3 Temperature Programmed Desorption

3.2.1 การหาปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP)

การวัดปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV สารตัวอย่างเตรียมได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบผงจากการคำนวณปริมาณ 0.01802 กรัม มาละลายในสารละลายผสมระหว่างกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4 95-97 wt.%, 20 ml) และ แอมโมเนียมซัลเฟต ($(NH_4)_2SO_4$ 99 wt.%, 15 g) ใส่ขวดรูปชมพู่ ปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 80 °C เมื่อสารละลายเปลี่ยนเป็นสารละลายใส จึงปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 ml แล้วทำการส่งวิเคราะห์ ได้ผลวิเคราะห์ในหน่วย mg/L จากนั้นนำไปคำนวณเป็น %ปริมาณโลหะในรูปของโลหะออกไซด์ต่อไป

3.2.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้หลักการแบบ Single point BET โดยเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ คือ Micromeritics Chemisorb 2750 ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ 0.1 g บรรจุในหลอดแก้ว

แก๊สพาหะ (carrier gas) ที่ใช้คือ แก๊สไนโตรเจน 30 vol.% ในแก๊สฮีเลียม ในการไล่น้ำออกจากสารตัวอย่างจะใช้แก๊สไนโตรเจนให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วทำการทดสอบการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะใช้ไนโตรเจนเหลวที่มีอุณหภูมิจุดเดือด -196 °C จากนั้นแก๊สไนโตรเจนจะเกิดการคายซับออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องความดันสูญญากาศ และจะได้ผลการคำนวณจากสมการ Langmuir

$$\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P}\right)-1} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1\left(\frac{P_0}{P}\right)}{W_m C} \quad (\text{สมการ 3.1})$$

เมื่อ

- P คือความดันของการดูดซับ
- P_0 คือความดันอิ่มตัว
- W คือน้ำหนักของสารที่ถูกดูดซับ
- W_m คือน้ำหนักของสารที่ปกคลุมเต็มชั้นหนึ่ง
- C คือค่าคงที่

3.2.3 การศึกษารูปแบบการจัดเรียง โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

วิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิค XRD สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray Diffractometer ที่เชื่อมต่อกับโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Diffract ZT version 3.3) โดยในการวิเคราะห์จะใช้ $\text{CuK}\alpha$ radiation ซึ่งมีความยาวคลื่น (λ) เท่ากับ 0.154056 nm วิเคราะห์ทำมุม 2θ ระหว่าง 20-80° โดยมีอัตราการเพิ่มทีละ 0.02° ความกว้างของช่องสลิต เท่ากับ 0.6 mm ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ 0.05 g

3.2.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine Adsorption

การตรวจวัด Pyridine Adsorption เป็นเทคนิคที่วัดปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการดูดซับไพริดีน ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) โดยจะใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ใช้ carrier gas เป็นแก๊สไนโตรเจน (Ultra High Purity grade) อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 25 ml/min แก๊สเชื้อเพลิงที่ใช้สำหรับ FID คือ แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และ อากาศ โดยใช้ความดันของแก๊สด้านขาเข้าตัว

ตรวจวัด 50 และ 100 kPa ตามลำดับ อุณหภูมิทำการวิเคราะห์ 170 °C ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ 0.1 g และ ไพริดินที่ถูกฉีดเข้า GC ปริมาตรเข็มละ 0.2 μ l ไปเรื่อย ๆ จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับ ไพริดินจนอิ่มตัว โดยจะพบว่าพื้นที่ใต้กราฟของไพริดินจะเริ่มมีค่าคงที่ จากนั้นจึงกำหนดให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่ดูดซับไพริดินได้อิ่มตัว เป็นค่ามาตรฐาน แล้วนำค่าผลรวมของผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับไพริดิน และตำแหน่งที่ดูดซับไพริดินจนอิ่มตัวแล้วมาทำการเทียบ บัญญัติไตรยางศ์กับค่ามาตรฐาน

3.2.5 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -Temperature Programmed Desorption

NH_3 -Temperature Programmed Desorption ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ คือ Micromeritics Chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) ใช้แก๊สฮีเลียม (Ultra High Purity grade) เป็น carrier gas อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม 50 ml/min อุณหภูมิในการไล่น้ำ เท่ากับ 220 °C นาน 2 ชั่วโมง อัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียที่ใช้ในการดูดซับ 25 ml/min อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับแอมโมเนีย คือ 120 °C ใช้เวลาในการดูดซับประมาณ 30 นาที เมื่อครบกำหนดเวลาจึงทำการไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยแก๊สฮีเลียม จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการเพิ่ม 10 °C/min จนถึง 500°C เพื่อคายซับแอมโมเนีย และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 70 นาที แล้วลดอุณหภูมิมายังเป็นอุณหภูมิห้องเป็นการปล่อยให้ลดแบบธรรมชาติ โดยสัญญาณที่แสดงการคายซับแอมโมเนียสามารถนำมาหาปริมาณความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ นำนักสารตัวอย่างที่ใช้ 0.1 g

3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีและแก๊สที่ใช้ภายในระบบการกำจัดโทลูอินและไนตริกออกไซด์ เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงในตารางที่ 3.2

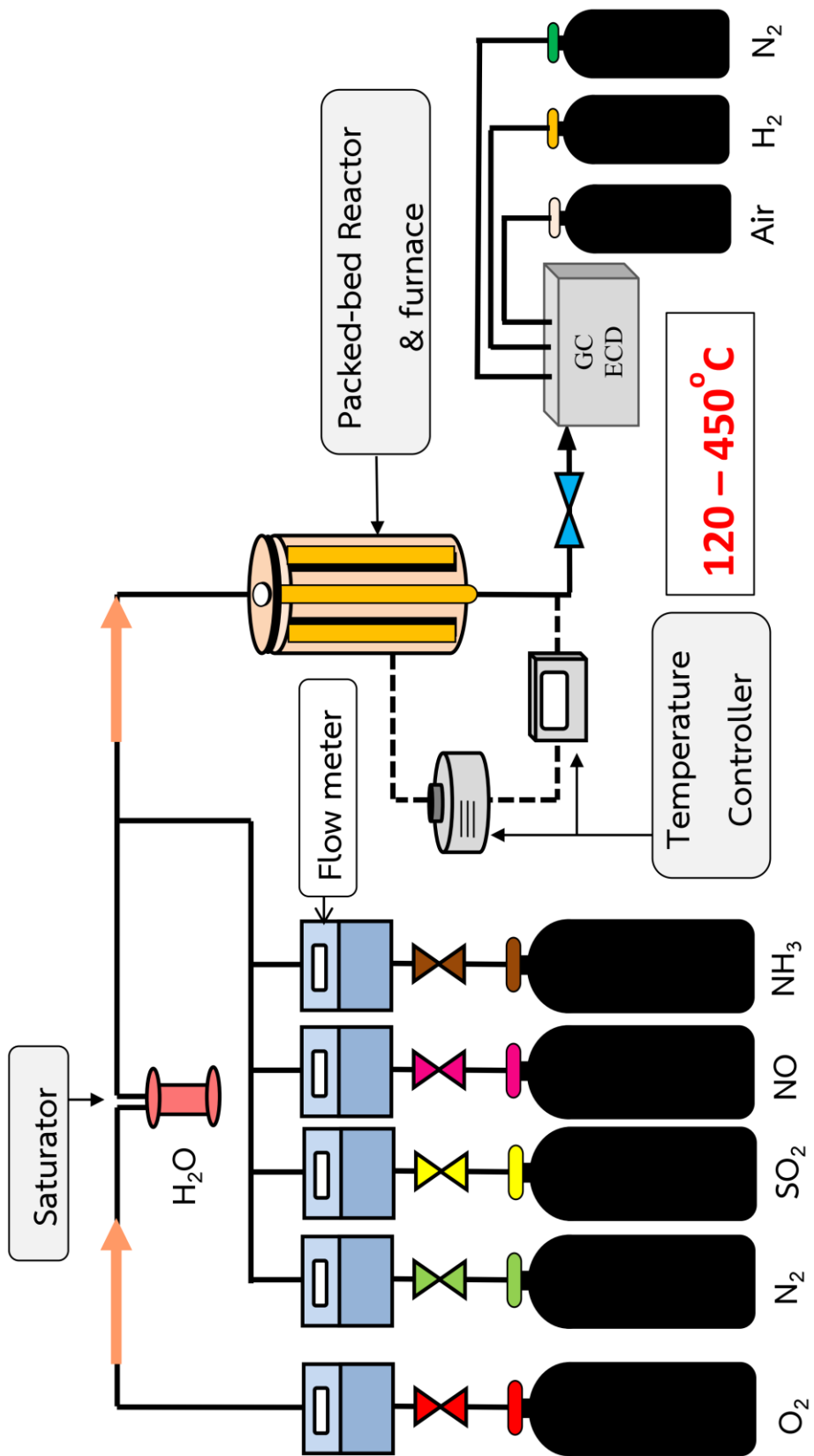
ตารางที่ 3.2 สารเคมี/แก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี / แก๊ส	บริษัทผู้ผลิต
Toluene (99.5%)	Aldrich
O ₂ (≥99.9%)	Linde
N ₂ (99.999%)	Linde
SO ₂ (10000 ppm ใน N ₂)	BOC Scientific
NO (10000 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 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนตริกออกไซด์

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา NH₃-SCR โดยมีวิธีการทดสอบประสิทธิภาพเริ่มจากบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 g (ใช้ quartz wool ในการช่วยตรึงให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บริเวณกลางท่อปฏิกรณ์) ในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (tubular fixed-bed reactor) ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (SS 304) ขนาด 3/8 นิ้ว มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 mm ยาว 47.5 cm โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองตั้งแต่ 120 ถึง 450 °C และมีแก๊สที่ใช้ในการทดลองไหลผ่านท่อปฏิกรณ์ประกอบด้วย O₂ 15 vol.% SO₂ 30 ppm NO 120 ppm NH₃ 120 ppm และ N₂ ใช้ปรับอัตราการไหลรวมของแก๊สทั้งหมดในระบบให้เป็น 200 ml/min โดยใช้ทฤษฎีแก๊สอุดมคติในการปรับอัตราการไหลของแก๊สแต่ละตัว และทำการเติมน้ำเพื่อจำลองระบบให้เหมือนภายในโรงงานในอัตรา 15 vol.% จากอัตราการไหล 200 ml/min

การตรวจวัดความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเครื่องมือ Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ชนิดตัวตรวจวัด คือ Electron Capture Detector (ECD) ใช้ packed column ชนิด Hyasep-DB ขนาด 100/120 mesh ความยาวคอลัมน์ 2 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอกคอลัมน์ 3.2 มิลลิเมตร อุณหภูมิคอลัมน์ 40 °C อุณหภูมิตัวตรวจวัด 200 °C ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ความดันของแก๊สไนโตรเจนด้านขาเข้าตัวตรวจวัด 240 kPa การวัดปริมาณความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์เพื่อใช้ในการคำนวณประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ NO ทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ โดยกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของไนตริกออกไซด์ที่สภาวะการทดลอง ณ อุณหภูมิ 120 °C เป็นค่ามาตรฐานและสภาวะที่อุณหภูมิตั้งแต่ 150 ถึง 450 °C จะถูกนำมาเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งจะได้เป็น %NO Conversion ที่อุณหภูมิการทดลองหนึ่ง ๆ แผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.1 และสภาวะของเครื่อง Gas Chromatograph ที่ใช้ในการวิเคราะห์ทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการกำจัดไนโตริกออกไซด์

3.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน

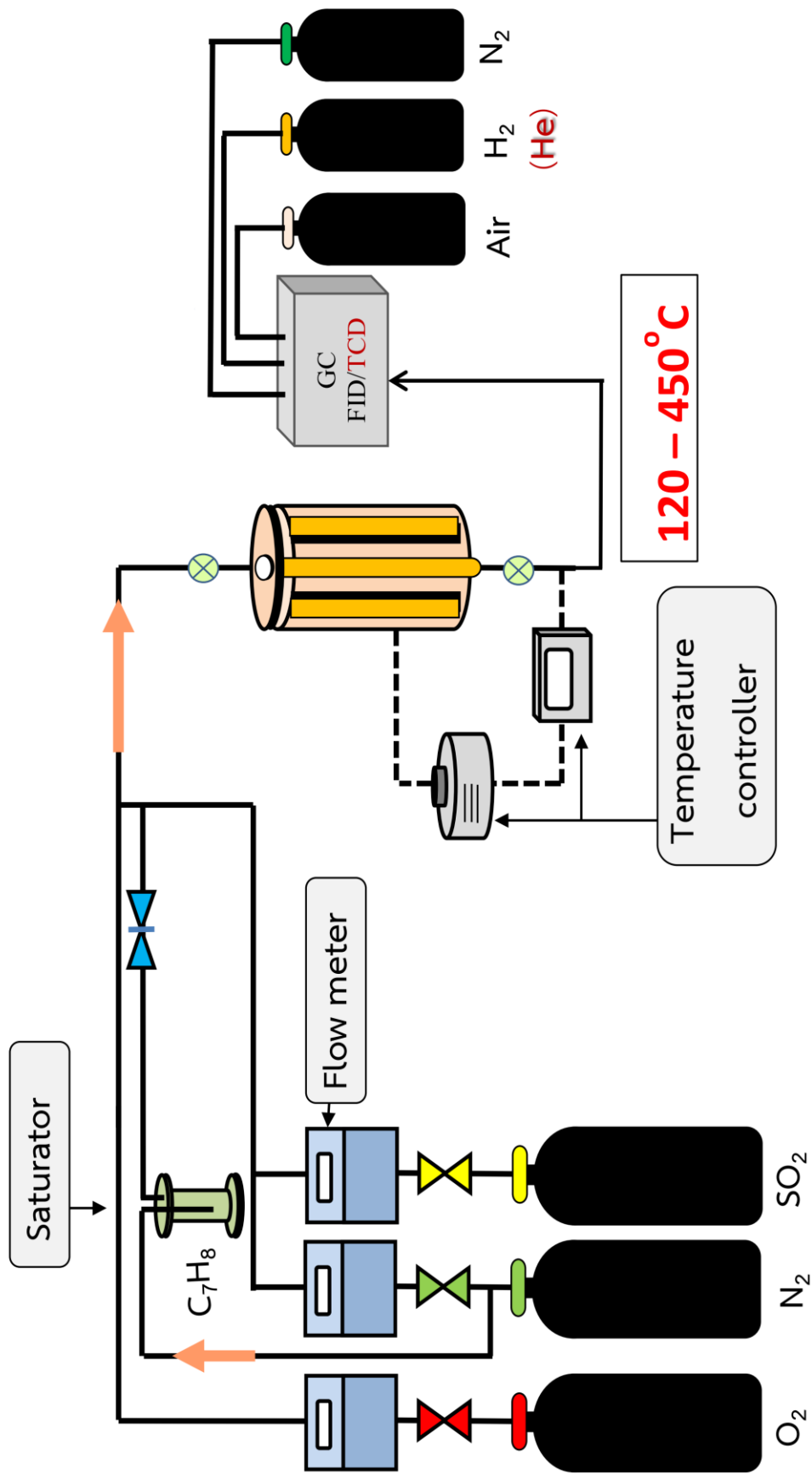
การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันในการกำจัดโทลูอีนโดยมีวิธีการทดสอบประสิทธิภาพเริ่มจากบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 g (ใช้ quartz wool ในการช่วยตรึงให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บริเวณกลางท่อปฏิกรณ์) ในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (tubular fixed-bed reactor) ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (SS 304) ขนาด 3/8 นิ้ว มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร ยาว 47.5 เซนติเมตร โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองตั้งแต่ 120 ถึง 450 °C และมีแก๊สที่ใช้ในการทดลองไหลผ่านท่อปฏิกรณ์ประกอบด้วย โทลูอีน 200 ppm, O₂ 15 vol.%, SO₂ 30 ppm และ N₂ ใช้ปรับอัตราการไหลรวมของแก๊สทั้งหมดในระบบให้เป็น 200 ml/min

การทดสอบการกำจัดโทลูอีน มีขั้นตอนในการตรวจวัดดังนี้ คือใช้เข็มเก็บแก๊สผสมตัวอย่างจากทั้งขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยมีปริมาตรที่ใช้ 1 ml ซึ่งจะเก็บแก๊สตัวอย่างเมื่อระบบอยู่ในสภาวะคงตัว (สังเกตได้จากทำการทดลองเก็บแก๊สผสมตัวอย่างตัวอย่างจากขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยมีปริมาตรที่ใช้ 1 ml ฉีดแก๊สผสมตัวอย่างไปที่เครื่องมือที่ใช้ตรวจวัด คือ Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A จนได้พื้นที่ใต้กราฟที่คงที่) และทำการฉีดแก๊สผสมตัวอย่างไปที่เครื่องมือที่ใช้ตรวจวัด คือ Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID ชนิดของสารดูดซับที่บรรจุในคอลัมน์ (packed column) คือ Gp-10%sp-2100 ขนาดอนุภาค 100/120 mesh ความยาวคอลัมน์ 2 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอกคอลัมน์ 3.2 มิลลิเมตร อุณหภูมิคอลัมน์ 130 °C ใช้ carrier gas เป็นก๊าซไนโตรเจน ความดันของก๊าซไนโตรเจนด้านขาเข้าคอลัมน์ 75 kPa เพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของโทลูอีนของทางด้านขาเข้าและขาออกจากท่อปฏิกรณ์ เพื่อที่จะได้พื้นที่ใต้กราฟของโทลูอีนแล้วนำไปคำนวณหา %Toluene Conversion ต่อไป

ตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ตัวตรวจวัดชนิด TCD คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์ชนิด molecular sieve 5A ขนาด 60/80 mesh ความยาวคอลัมน์ 1.8 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอกคอลัมน์ 3 มิลลิเมตร และใช้คอลัมน์อ้างอิงเป็น UNIBED C packed column ขนาด 60/80 mesh ความยาวคอลัมน์ 1.8 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวงใน 3 มิลลิเมตร อุณหภูมิคอลัมน์ 230 °C ใช้แก๊สฮีเลียมเป็น carrier gas อัตราการไหล 40 ml/min ขั้นตอนคือเก็บสารตัวอย่างทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ปริมาตร 2 ml โดยจะเก็บแก๊สตัวอย่างที่สภาวะคงตัวเช่นเดียวกับโทลูอีนมาฉีดเข้าเครื่อง GC จะปรากฏพีคของ CO₂ จากนั้นนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาแปลงเป็นความเข้มข้นของ CO₂ และนำค่าความเข้มข้นของ

CO₂ มาคำนวณหา %Toluene Conversion เป็น CO₂ ในลำดับถัดไป แผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.2 และสถานะของเครื่อง Gas Chromatograph ที่ใช้ในการวิเคราะห์ทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3.3





รูปที่ 3.2 แผนผังกระบวนการกำจัดโพลูอิน

3.3.4 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอิน

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (WO_3/TiO_2) ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนตริกออกไซด์ โดยมีวิธีการทดสอบประสิทธิภาพเริ่มจากบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 g (ใช้ quartz wool ในการช่วยตรึงให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บริเวณกลางท่อปฏิกรณ์) ในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (tubular fixed-bed reactor) ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (SS 304) ขนาด 3/8 นิ้ว มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร ยาว 47.5 เซนติเมตร โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองตั้งแต่ 120 ถึง 450 °C และมีแก๊สที่ใช้ในการทดลองไหลผ่านท่อปฏิกรณ์ประกอบด้วย โทลูอิน 200 ppm, O_2 15 vol.%, SO_2 30 ppm, NO 120 ppm, NH_3 120 ppm และ N_2 ใช้ปรับอัตราการไหลรวมของแก๊สทั้งหมดในระบบให้เป็น 200 ml/min และทำการเติมน้ำเพื่อจำลองระบบให้เหมือนภายในโรงงานในอัตรา 15 vol.% จากอัตราการไหล 200 ml/min

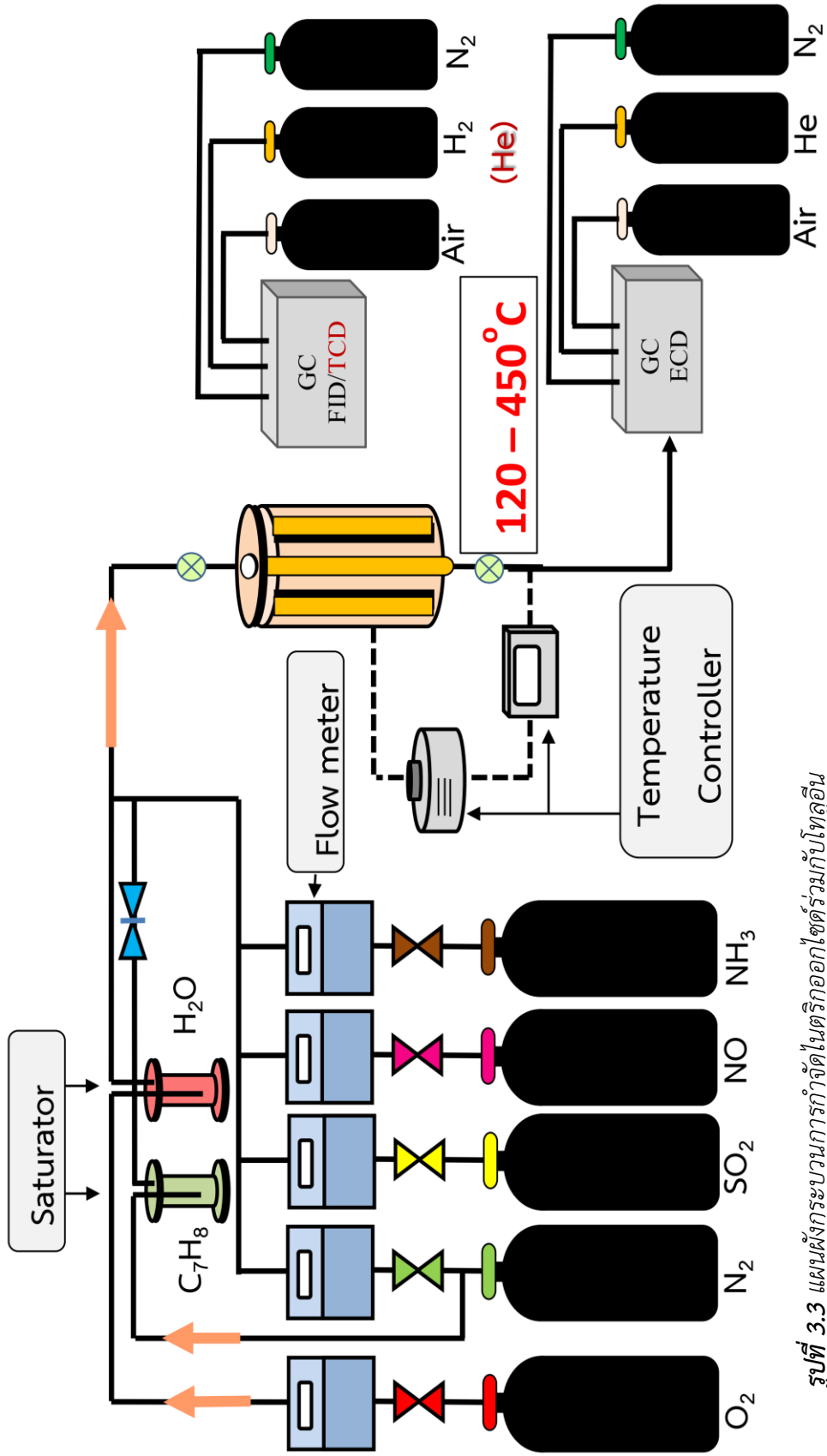
การทดสอบการกำจัดโทลูอินมีขั้นตอนในการตรวจวัดดังนี้ คือใช้เข็มเก็บแก๊สผสมตัวอย่างจากทั้งขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยมีปริมาตรที่ใช้ 1 ml ซึ่งจะเก็บแก๊สตัวอย่างเมื่อระบบอยู่ในสภาวะคงตัว (สังเกตได้จากทำการทดลองเก็บแก๊สผสมตัวอย่างตัวอย่างจากขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยมีปริมาตรที่ใช้ 1 ml ฉีดแก๊สผสมตัวอย่างไปที่เครื่องมือที่ใช้ตรวจวัด คือ Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A จนได้พื้นที่ใต้กราฟที่คงที่) และทำการฉีดแก๊สผสมตัวอย่างไปที่เครื่องมือที่ใช้ตรวจวัด คือ Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID อุณหภูมิคอลัมน์ 130 °C ใช้ carrier gas เป็นแก๊สไนโตรเจน เพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของโทลูอินของทางด้านขาเข้าและขาออกจากท่อปฏิกรณ์ เพื่อที่จะได้พื้นที่ใต้กราฟของโทลูอินแล้วนำไปคำนวณหา %Toluene Conversion ต่อไป

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ซึ่งจะทำการทดลองโดยเก็บแก๊สผสมตัวอย่างจากทางด้านขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 150 ml ไปที่เครื่องมือที่ใช้ตรวจวัด คือ เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ชนิดตัวตรวจวัด คือ Electron Capture Detector (ECD) อุณหภูมิคอลัมน์ 40 °C ใช้แก๊สไนโตรเจน เป็น carrier gas เพื่อตรวจวัดความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์แล้วนำไปคำนวณหา %NO Conversion

การตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ตรวจวัดโดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ตัวตรวจวัดชนิด TCD อุณหภูมิคอลัมน์ 230 °C ใช้แก๊สฮีเลียม เป็น carrier gas อัตราการไหล 40 ml/min ขั้นตอนคือเก็บสารตัวอย่างทางด้านขาออกจากท่อ

ปฏิกรณ์ ปริมาตร 2 ml มาฉีดเข้าเครื่อง GC จะปรากฏพีคของ CO_2 จากนั้นนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาแปลงเป็นความเข้มข้นของ CO_2 และนำค่าความเข้มข้นของ CO_2 มาคำนวณหา %Toluene Converted to CO_2 ในลำดับถัดไป แผนผังกระบวนการกำจัดไนตริกออกไซด์กับโทลูอินแสดงดังรูปที่ 3.3 และสถานะของเครื่อง Gas Chromatograph ที่ใช้ในการวิเคราะห์ทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 3.3





รูปที่ 3.3 แผนผังกระบวนการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโพลลูอิน

ตารางที่ 3.3 สภาวะของเครื่อง Gas Chromatograph ที่ใช้ในการวิเคราะห์

	แก๊สที่ใช้ตรวจวัด		
	โทลูอีน	ไนโตรเจนมอนอกไซด์	คาร์บอนไดออกไซด์
Gas Chromatograph	Shimadzu GC-8A	Shimadzu GC-2014	Shimadzu GC-8A
ตัวตรวจวัด	FID	ECD	TCD
อุณหภูมิตัวตรวจวัด	130 °C	200 °C	130 °C
อุณหภูมิคอลัมน์	130 °C	40 °C	250 °C
แก๊สตัวพา	ไนโตรเจน	ไนโตรเจน	ฮีเลียม

3.3.5 สมการที่ใช้ในการคำนวณ

สมการที่ใช้ในการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%Conversion) สามารถคำนวณได้จากการนำพื้นที่ใต้กราฟมาวิเคราะห์หาความเข้มข้น โดยการคำนวณการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 3.1 และการกำจัดโทลูอีนในปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันแสดงดังสมการที่ 3.2, 3.3

$$\%NO \text{ Conversion} = \frac{\text{Concentration of NO (at 120 °C—at any Temp.)} \times 100}{\text{Concentration of NO (at 120 °C)}} \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

$$\%Toluene \text{ Conversion} = \frac{\text{Concentration of toluene (inlet— outlet)} \times 100}{\text{Concentration of toluene (inlet)}} \quad (\text{สมการที่ 3.2})$$

$$\%Toluene \text{ Converted to CO}_2 = \frac{\text{Concentration of CO}_2 \times 100}{7 \times \text{Concentration of toluene (inlet)}} \quad (\text{สมการที่ 3.3})$$

บทที่ 4

การวิเคราะห์และทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ในบทนี้จะอธิบายถึงผลจากการตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ และผลของการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนตริกออกไซด์และโทลูอินพร้อมกัน

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP)

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP ทำการวัดค่า 1 ครั้ง ซึ่งแสดงถึงผลของการวัดปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงที่ตาราง 4.1 โดยที่การวิเคราะห์ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการตรวจสอบว่าปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนตามที่ต้องการหรือไม่ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP บ่งบอกว่าปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแตกต่างกันเล็กน้อย จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดปริมาณไนตริกออกไซด์และโทลูอินไม่มากนัก

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	WO ₃ (wt.%)
WO ₃ /TiO ₂ (0M)	7.39
WO ₃ /TiO ₂ (0.2M)	8.03
WO ₃ /TiO ₂ (0.5M)	7.54

4.1.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption ซึ่งเป็นเทคนิคจากการดูดซับและคายซับไนโตรเจนจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ทราบถึงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดทำการวัดค่า 1 ครั้ง แสดงในตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์พบว่าพื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันมีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 48 - 51 m²/g.cat. ซึ่งถือว่า

พื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน แต่เมื่อทำการเติมโลหะออกไซด์ลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นจะเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าลดลงอยู่ในช่วง 40 – 43 m²/g.cat. การที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากโลหะออกไซด์ที่เติมลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ได้เข้าไปบดบังหรืออุดตันรูพรุนของตัวรองรับ ทำให้ตัวรองรับสูญเสียพื้นที่ผิวบางส่วนไป แต่ถูกชดเชยด้วยพื้นที่ผิวของตัวโลหะออกไซด์ที่เติมเข้าไปแทน ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก [35]

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวแบบ Nitrogen Physisorption ของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละความเข้มข้น

Catalyst	Surface area (m ² /g.cat.)
TiO ₂ (0M)	48.99
TiO ₂ (0.2M)	49.77
TiO ₂ (0.5M)	50.46
WO ₃ /TiO ₂ (0M)	43.18
WO ₃ /TiO ₂ (0.2M)	44.16
WO ₃ /TiO ₂ (0.5M)	40.85

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.1.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine Adsorption และ NH₃ Temperature Programmed Desorption

ผลการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวรองรับ TiO₂ แสดงดังตารางที่ 4.3 โดยผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีนจะบ่งบอกถึงปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH₃-Temperature Programmed Desorption จะแสดงถึงตำแหน่งที่เป็นกรดที่คายซับแอมโมเนียออกมาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C โดยที่เทคนิคนี้จะใช้อุณหภูมิสูงสุดได้ถึงแค่ 500 °C เพราะถ้าหากทดสอบที่อุณหภูมิสูงมากกว่านี้จะทำให้ตัวรองรับ TiO₂ เกิดการเปลี่ยนวิถุภาคจากอนาเทสไปเป็นวิถุภาครูไทล์ [36] ดังนั้นปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่อุณหภูมิมากกว่า 500 °C (Δ) จะสามารถดูได้จากผลต่างระหว่างปริมาณ

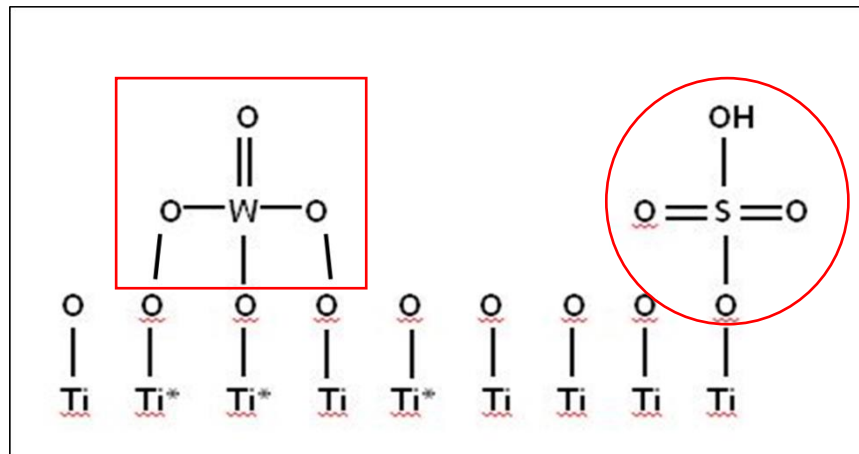
ความเป็นกรดทั้งหมดที่วัดได้จากการดูดซับไพริดีน และปริมาณการคายซับของแอมโมเนียที่อุณหภูมิ ต่ำกว่า 500 °C

ตารางที่ 4.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับไทเทเนียมได ออกไซด์ในแต่ละความเข้มข้น

Catalyst	Pyridine Adsorption ($\mu\text{mol/g.cat.}$)	NH ₃ Desorption ($\mu\text{mol/ g.cat.}$)	Δ ($\mu\text{mol/ g.cat.}$)
TiO ₂ (0M)	61.46	4.97	56.49
TiO ₂ (0.2M)	64.50	7.55	56.95
TiO ₂ (0.5M)	68.73	11.76	56.97
WO ₃ /TiO ₂ (0M)	51.34	17.88	33.46
WO ₃ /TiO ₂ (0.2M)	53.29	18.33	34.96
WO ₃ /TiO ₂ (0.5M)	54.95	16.90	38.05

หมายเหตุ : (ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่อุณหภูมิมากกว่า 500 °C (Δ) = Pyridine Adsorption - NH₃ Desorption)

จากตารางที่ 4.3 พบว่าปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดของตัวรองรับ TiO₂ นั้นมีค่าสูงกว่าตัวรองรับที่เคลือบฝังโลหะออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องมาจากโลหะออกไซด์ที่ได้เติมไป (จุดสี่เหลี่ยมในรูปที่ 4.1) มีขนาดไอออนที่ใหญ่ไปบดบังพื้นผิวของตัวรองรับที่มีความเป็นกรดสูง แต่ความเป็นกรดที่หายไปนั้น จะถูกแทนที่ด้วยโลหะออกไซด์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าความเป็นกรดทั้งหมดนั้นจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่เพิ่มขึ้น ซึ่งที่เป็นเช่นนี้เพราะตัวรองรับ TiO₂ ที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันจะเกิดโครงสร้างที่เรียกว่า Polymeric structure ดังรูปที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าจุดที่วงกลมคือตำแหน่งที่สารละลายกรดกำมะถันไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวรองรับ TiO₂ จึงทำให้ความเป็นกรดทั้งหมดเพิ่มขึ้น

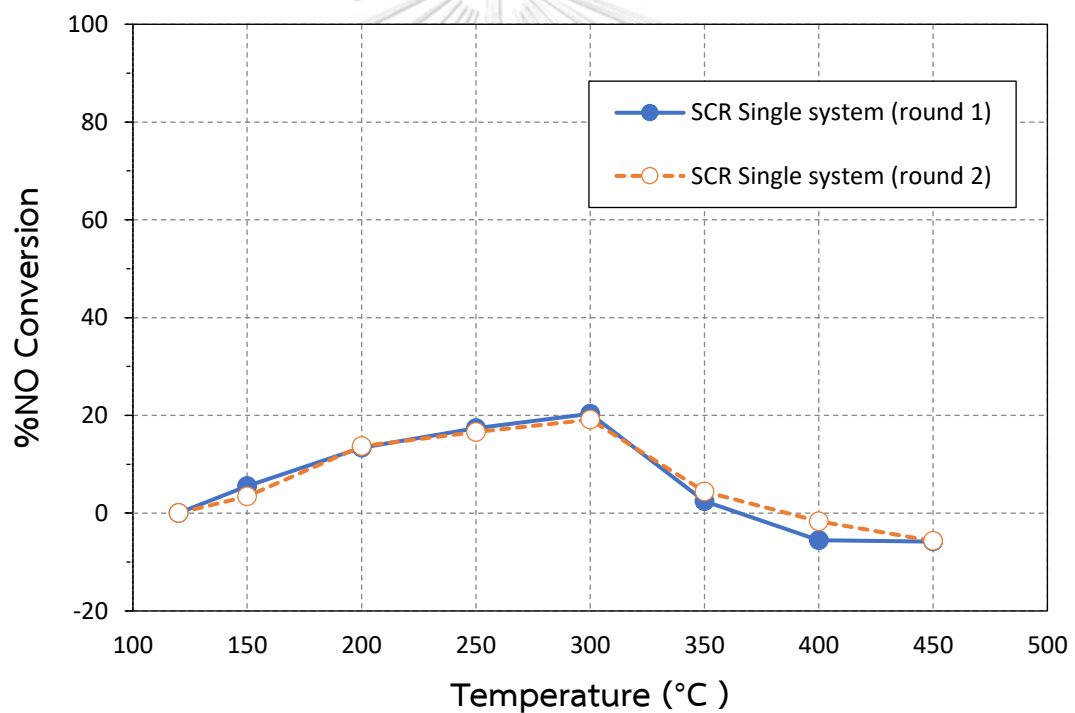


รูปที่ 4.1 โครงสร้างแบบ Polymeric Structure ของ Sulfated TiO_2 [30]

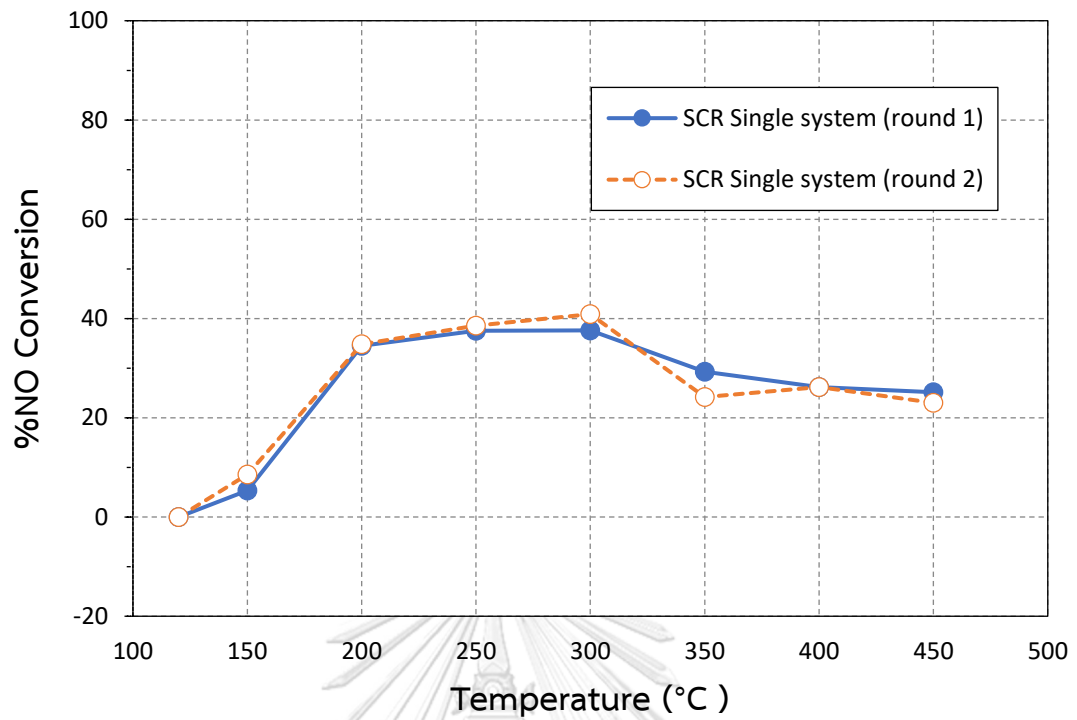


4.2 ผลทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

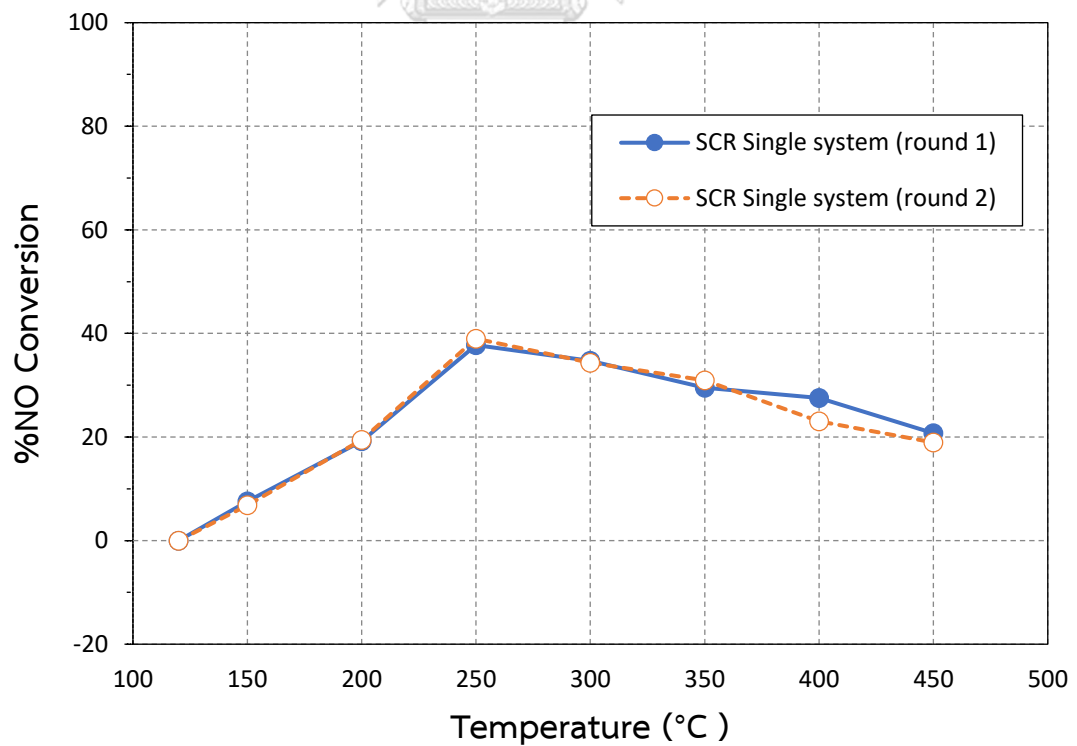
ก่อนการทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นที่จะต้องทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่เสียสภาพเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง โดยงานวิจัยนี้จะเลือกปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการทดสอบ เหตุที่ใช้ปฏิกิริยานี้ในการทดสอบเพราะเป็นปฏิกิริยาหลักที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งปฏิกิริยานี้ต้องสามารถเกิดขึ้นได้ก่อนจึงจะนำไปใช้ปฏิกิริยาอื่น ๆ ต่อไป โดยจะทำการทดลองซ้ำกัน 2 ครั้ง ตั้งแต่อุณหภูมิ 120 – 450 °C เพื่อให้มั่นใจว่าตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่เกิดการเปลี่ยนวิถุภาคเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรทางอุณหภูมิ ผลการทดสอบแสดงในรูปที่ 4.2 – 4.7 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 6 ชนิด



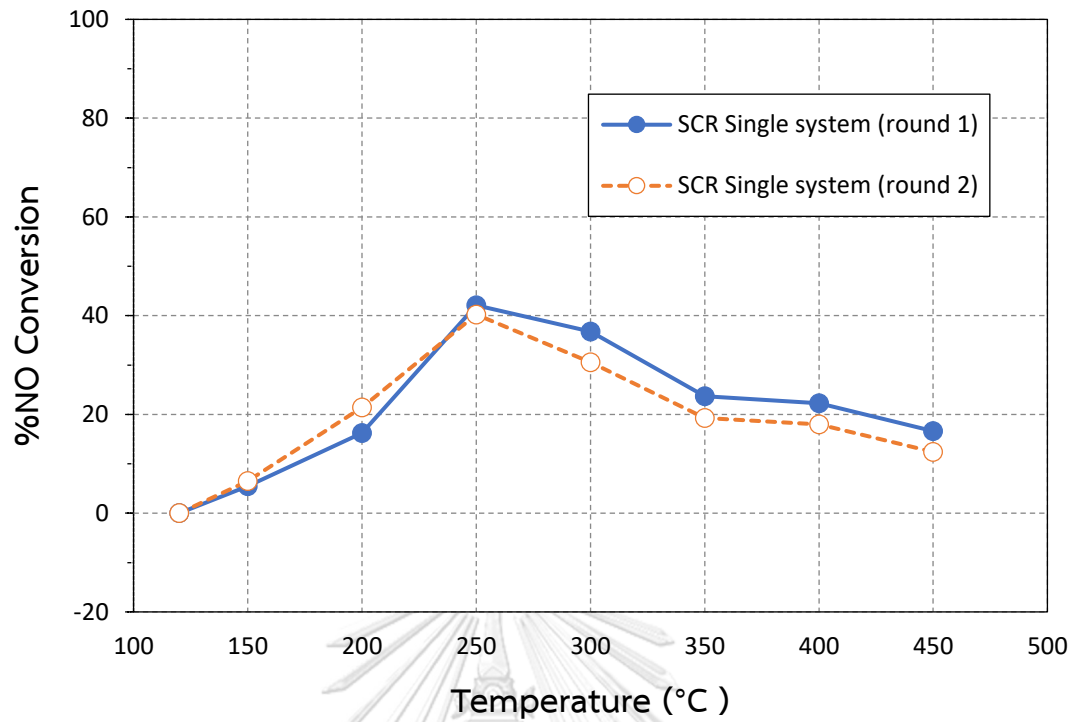
รูปที่ 4.2 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $TiO_2(OM)$



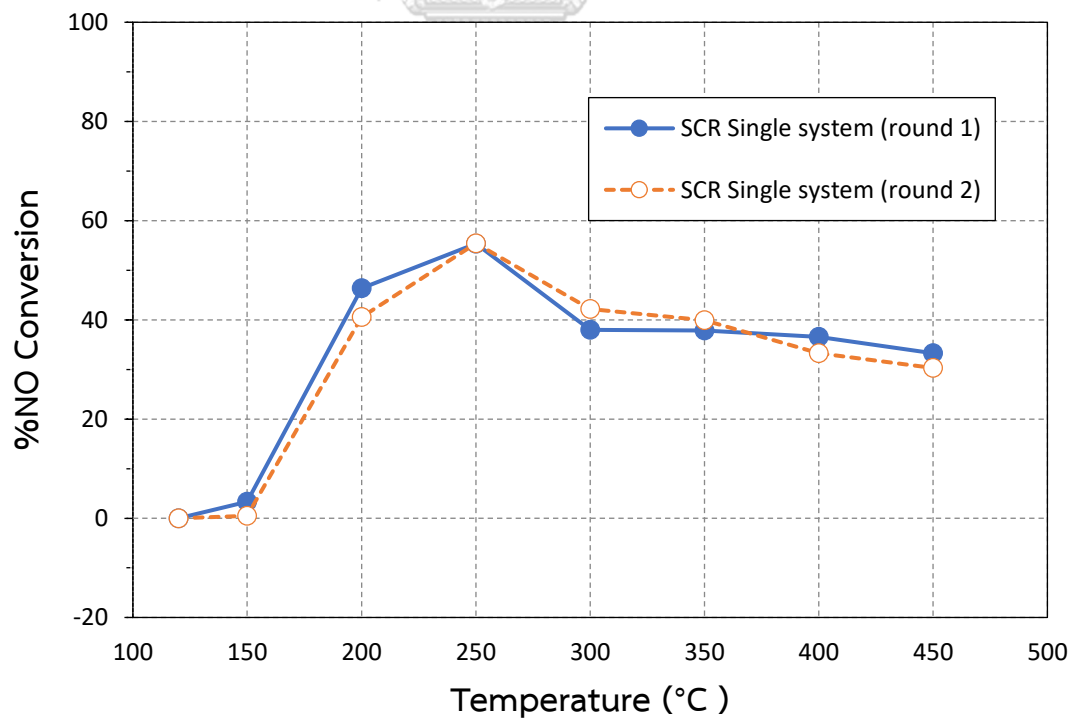
รูปที่ 4.3 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.2M)



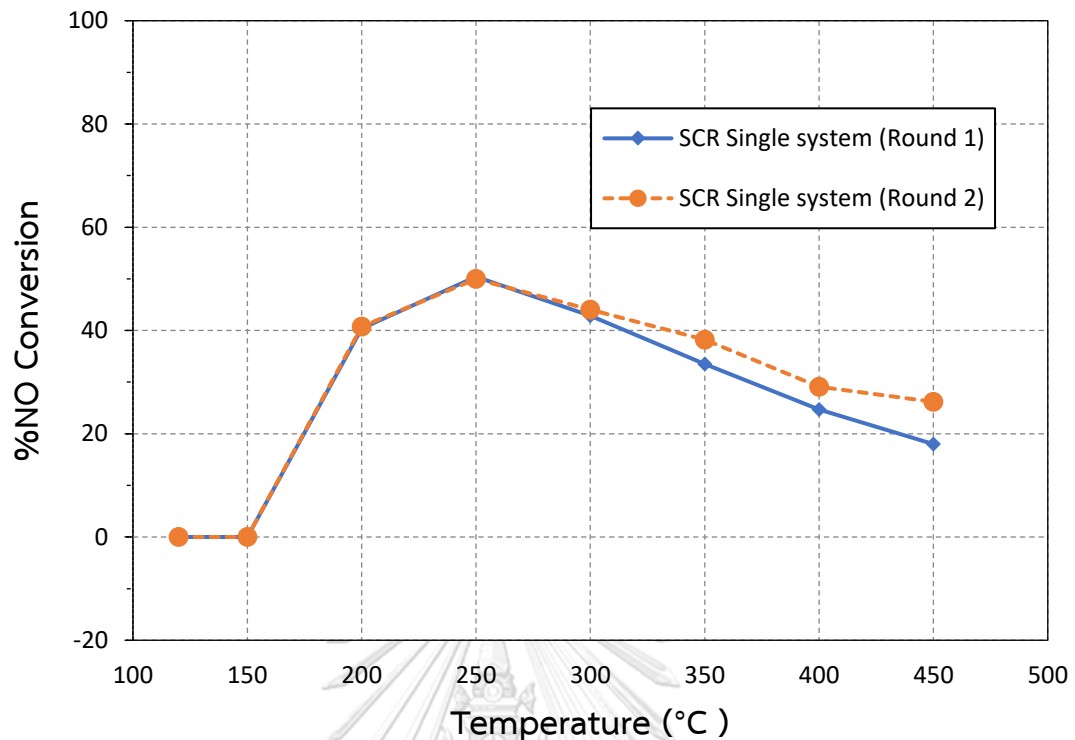
รูปที่ 4.4 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.5M)



รูปที่ 4.5 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2 (0M)$



รูปที่ 4.6 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2 (0.2M)$



รูปที่ 4.7 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M)

รูปที่ 4.2-4.7 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0M), TiO_2 (0.2M), TiO_2 (0.5M), WO_3/TiO_2 (0M), WO_3/TiO_2 (0.2M), WO_3/TiO_2 (0.5M) ผ่านการทดสอบด้วยปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 120 – 450 °C ซ้ำ 2 ครั้ง เพื่อดูว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ครั้งนั้นให้ค่า %Conversion ที่ใกล้เคียงกันหรือไม่ ถ้าหาก %Conversion นั้นมีความใกล้เคียงกันแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความเสถียรทางความร้อนและโครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นพร้อมที่จะนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยาอื่นต่อไป แต่ถ้าหาก %Conversion จากการทดสอบทั้ง 2 ครั้งนั้นมีความแตกต่างกันมาก ก็จะแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่มีเสถียรภาพ จะต้องหาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ และทำการทดสอบความเสถียรภาพซ้ำอีกครั้ง แต่จากรูปที่ 4.2-4.7 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 6 ตัวที่ได้นำมาทดสอบนั้น การทำปฏิกิริยาทั้งครั้งที่ 1 และ 2 นั้น มีค่า %Conversion ที่ใกล้เคียงกัน สืบเนื่องจากการทดลองทั้ง 2 ครั้ง กราฟที่ได้เป็นจุดเดียวกันในเกือบทุกอุณหภูมิ ดังนั้นจึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นี้ไปใช้ในการทำปฏิกิริยาอื่นต่อไป

4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ และตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ทั้ง 6 ชนิด ที่ใช้ทดสอบเสถียรภาพให้ค่า %Conversion ที่ใกล้เคียงกัน จึงทำให้ทราบว่าโครงสร้างของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และเกลือโลหะที่เติมลงไปกลายเป็นสารประกอบ WO_3 ที่มีโครงสร้างที่เสถียรภาพ ดังนั้นในการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดการทดสอบตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้เหลือการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด 3 ตัว ประกอบไปด้วย WO_3/TiO_2 (0M), WO_3/TiO_2 (0.2M), WO_3/TiO_2 (0.5M) เพื่อใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอิน โดยแบ่งการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 ระบบ ประกอบไปด้วย

4.3.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction: SCR)

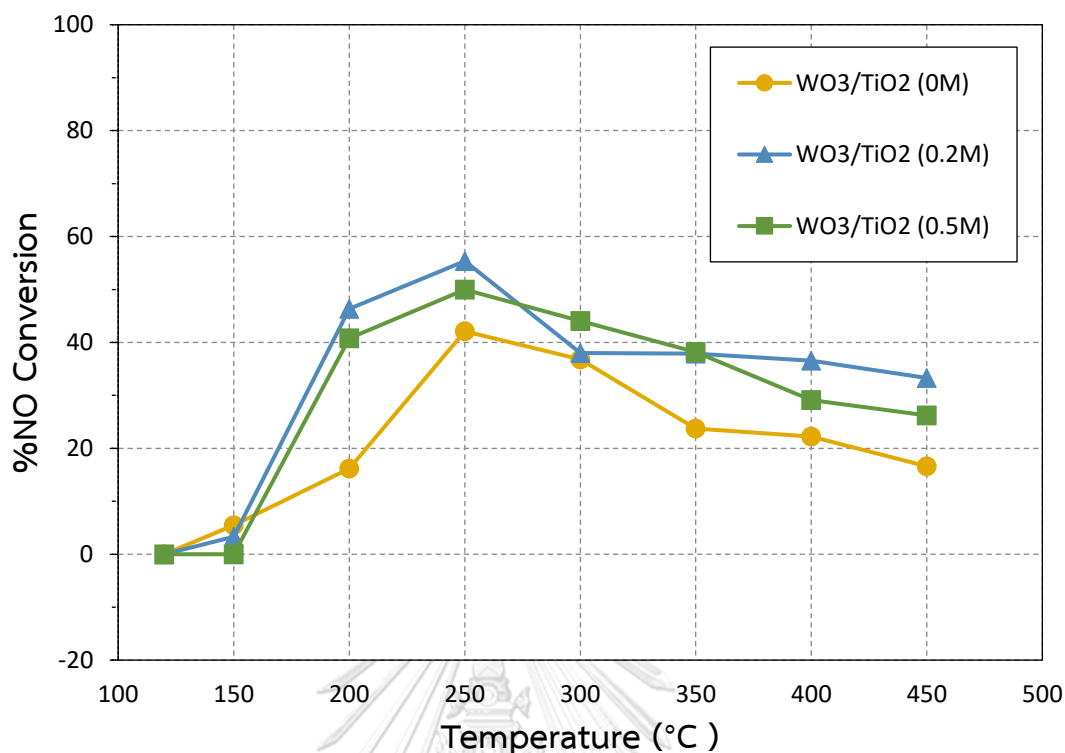
4.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation)

4.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (ระบบรวม)

ต่อจากนั้นนำผลการทดสอบจาก 3 ระบบข้างต้นมาเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างระบบปฏิกิริยาแบบเดียวกับกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (ระบบรวม)

4.3.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction: SCR)

กระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (SCR) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ โดยแก๊ส NH_3 จะเข้าไปเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วหลังจากนั้นแก๊สไนตริกออกไซด์ และ O_2 จะเข้าไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ และลดความเข้มข้นของแก๊สไนตริกออกไซด์ตามสมการที่ 2.5



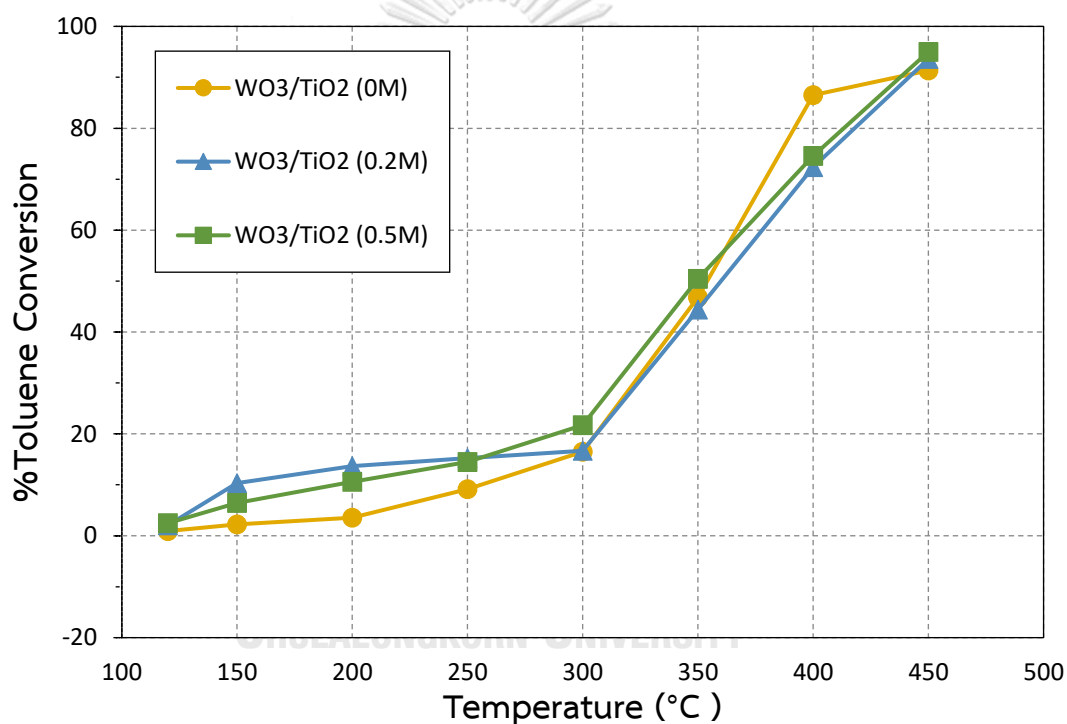
รูปที่ 4.8 %NO Conversion ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.8 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO Conversion ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ ทุกตัวนั้น จะมี %NO Conversion สูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 250 °C แล้วจะลดลงที่อุณหภูมิสูงขึ้น แต่จะลดลงอย่างช้า ๆ เพราะเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ %NO Conversion ลดลงไม่มาก และนอกจากนี้ยังสังเกตได้อีกว่าถึงแม้ตัวรองรับ TiO₂ จะมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ มีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่ไม่แรงเกินไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C (อ้างอิงจากข้อมูล NH₃-TPD ตำแหน่งกรดที่คายซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C ตารางที่ 4.3) ในปริมาณสูง จะช่วยให้ NH₃ ที่มีสภาพความเป็นเบสอ่อนสามารถเข้าไปยึดเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก ซึ่งเป็นผลโดยตรงที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ (0.2M) มีค่า %NO Conversion ที่สูงที่สุดอยู่ที่ 55.36% ซึ่งมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ ที่อุณหภูมิเดียวกัน ในขณะที่เดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ (0M) และ WO₃/TiO₂ (0.5M) จะมีค่า %NO Conversion ที่สูงที่สุดอยู่ที่ 42.10% และ 49.97% ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 250 °C เช่นกัน แล้วค่าการกำจัดไนตริกออกไซด์จะ

ลดลงเรื่อย ๆ เช่นเดียวกัน ที่เป็นเช่นนี้เพราะเกิดจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH_3 Oxidation) ที่เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยา SCR ที่จะเกิดได้ที่อุณหภูมิสูง [37]

4.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation)

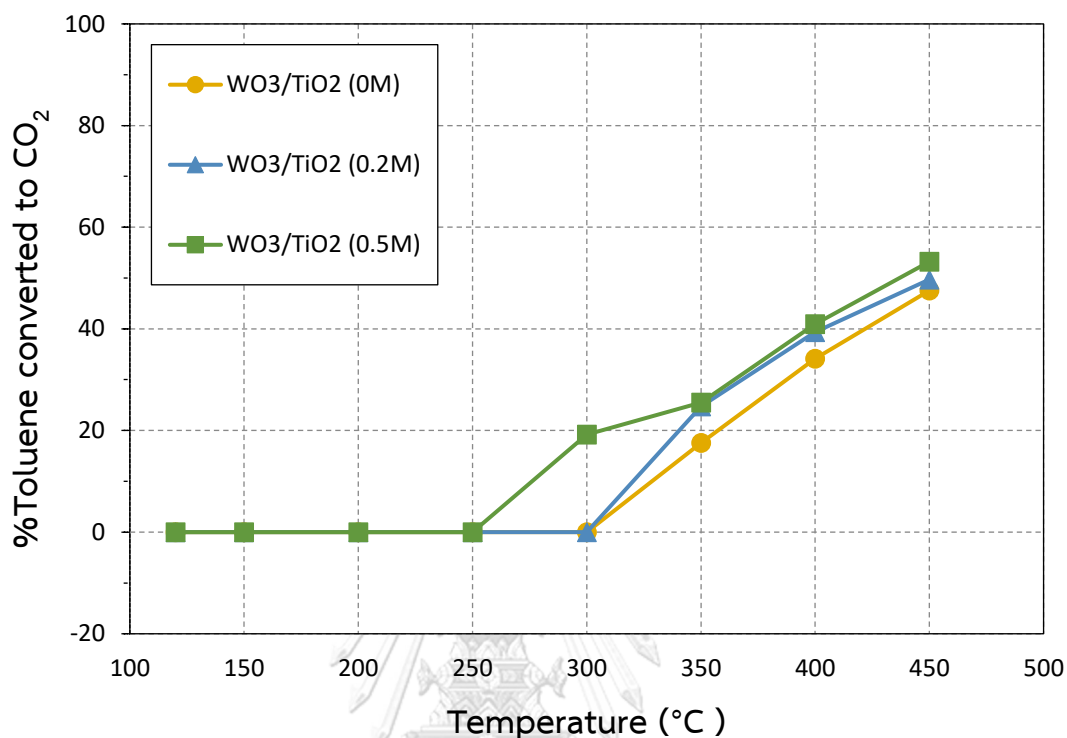
การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอิน โดยผลทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จะแสดงออกมาเป็นค่า %Toluene Conversion โดยค่า %Conversion ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวนั้น จะมีค่าเพิ่มเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 4.9 %Toluene Conversion ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

จากรูปที่ 4.9 พบว่า %Toluene Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน และไม่ได้ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันนั้น มีค่า %Toluene Conversion ที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน จึงอาจจะถือได้ว่าการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายกรดกำมะถันไม่ได้ส่งผลโดยตรงต่อการกำจัดโทลูอิน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกปรับสภาพ

ด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่ความเข้มข้น 0.5M มีค่า %Toluene Conversion อยู่ที่ 95% ที่อุณหภูมิ 450 °C

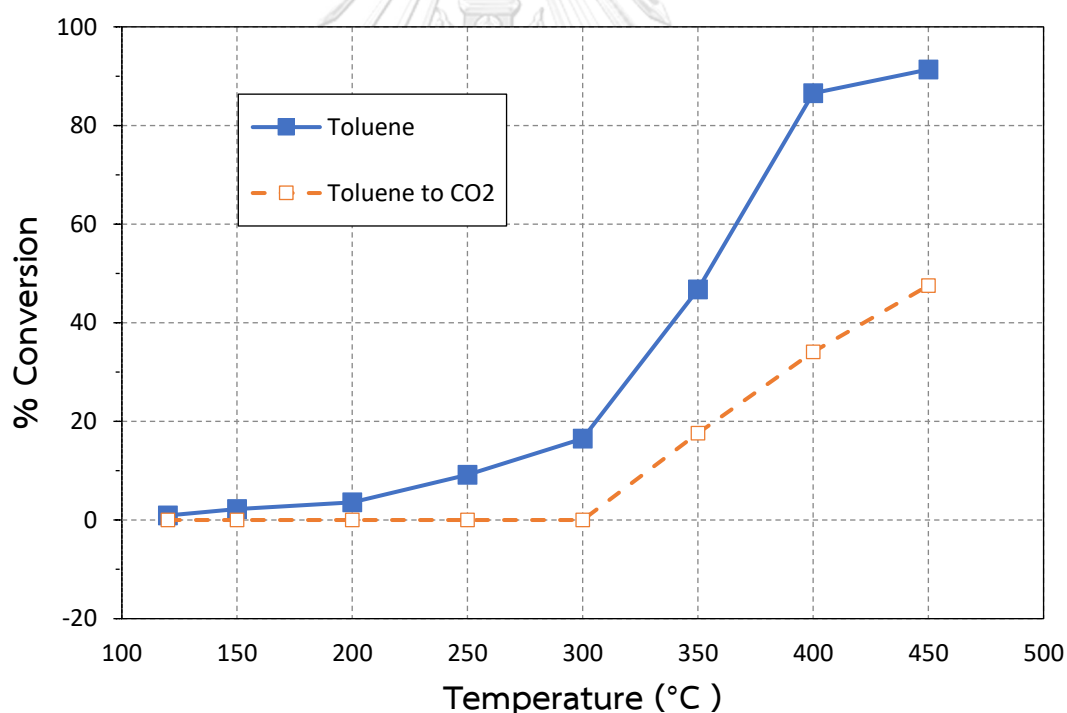


รูปที่ 4.10 %Toluene Converted to CO₂ ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

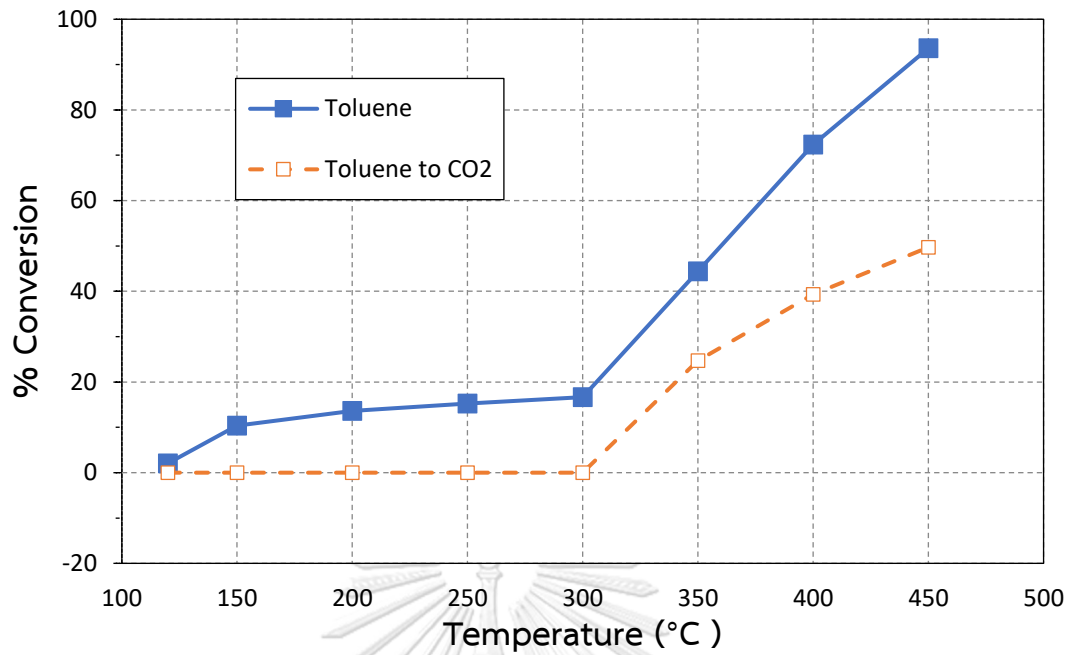
แต่เมื่อพิจารณาที่ผลของ %Toluene converted to CO₂ ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันด้วยความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันที่สูงขึ้น จะช่วยให้เกิด CO₂ ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ (0.5M) จะให้ค่า %Toluene converted to CO₂ มากที่สุดที่ 53.21% ที่อุณหภูมิ 450 °C ที่เป็นเช่นนี้เพราะ ปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอินมีทั้งกระบวนการเผาแบบสมบูรณ์ (Combustion) ที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็น CO₂ และกระบวนการเผาไหม้แบบบางส่วน (Partial Oxidation) ที่เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic Acid) ซึ่งต้องการความแรงของกรดที่มากขึ้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการออกซิไดส์ไป CO₂ ตรงจุดนี้เองแม้ว่าในตัวรองรับ TiO₂ มีความเป็นกรดทั้งหมดที่คายซับที่อุณหภูมิมากกว่า 500 °C (Δ) (อ้างอิงจากข้อมูลผลต่างระหว่างปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดที่วัดได้จากการดูดซับไพรีดีน และปริมาณการคายซับของแอมโมเนียที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C จากตารางที่ 4.3) จะมีปริมาณมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ แต่ไม่ได้บ่งบอกว่า

ความแรงจะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ดังนั้นจึงวิเคราะห์ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M) นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของความเป็นกรดมากกว่า จึงมีความสามารถที่ช่วยให้ทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกที่เป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาข้างเคียงให้เกิดเป็น CO_2 ได้มากขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ได้ %Toluene converted to CO_2 มากขึ้น

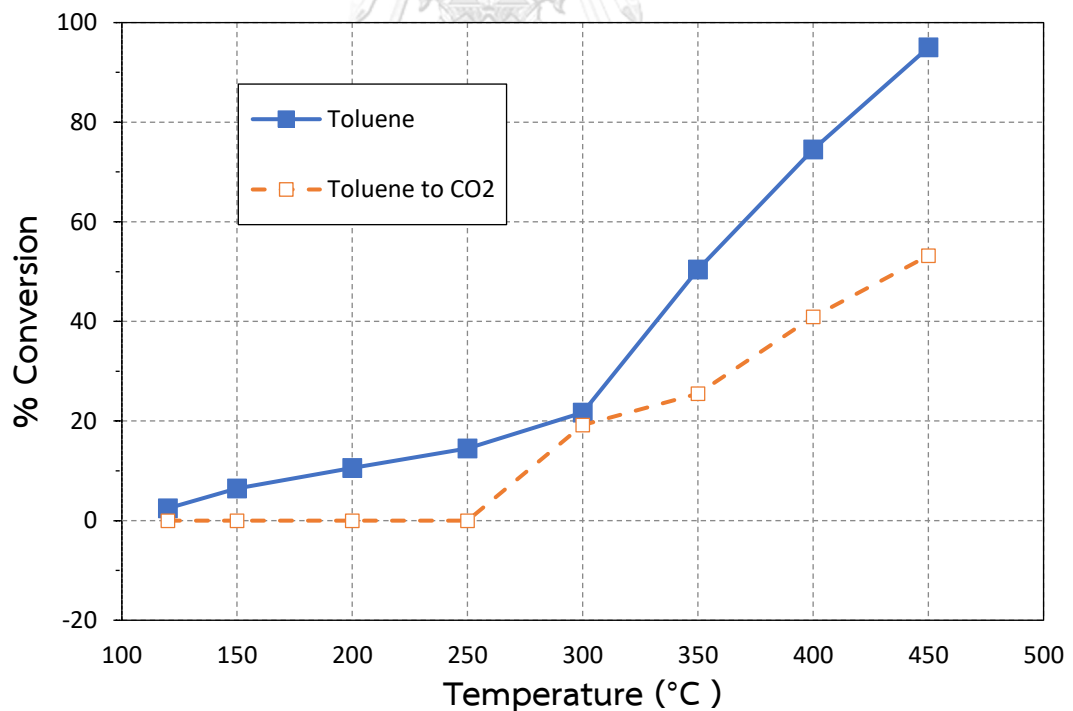
นอกจากนั้น ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จะเริ่มทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิ 350°C สังเกตได้จาก %Toluene Conversion ที่สูงขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงทำให้เริ่มเห็น %Toluene convert to CO_2 ที่อุณหภูมิ 350°C เช่นกัน แต่จะพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันมีค่าความเข้มข้นสูงขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกันนั้น จะให้ค่า %Toluene converted to CO_2 ที่สูงกว่า และยังทำให้ได้ %Toluene converted to CO_2 เร็วขึ้นที่อุณหภูมิ 300°C ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M) แสดงในรูปที่ 4.11 – 4.13



รูปที่ 4.11 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ WO_3/TiO_2 (0M) ในระบบกำจัดโทลูอิน



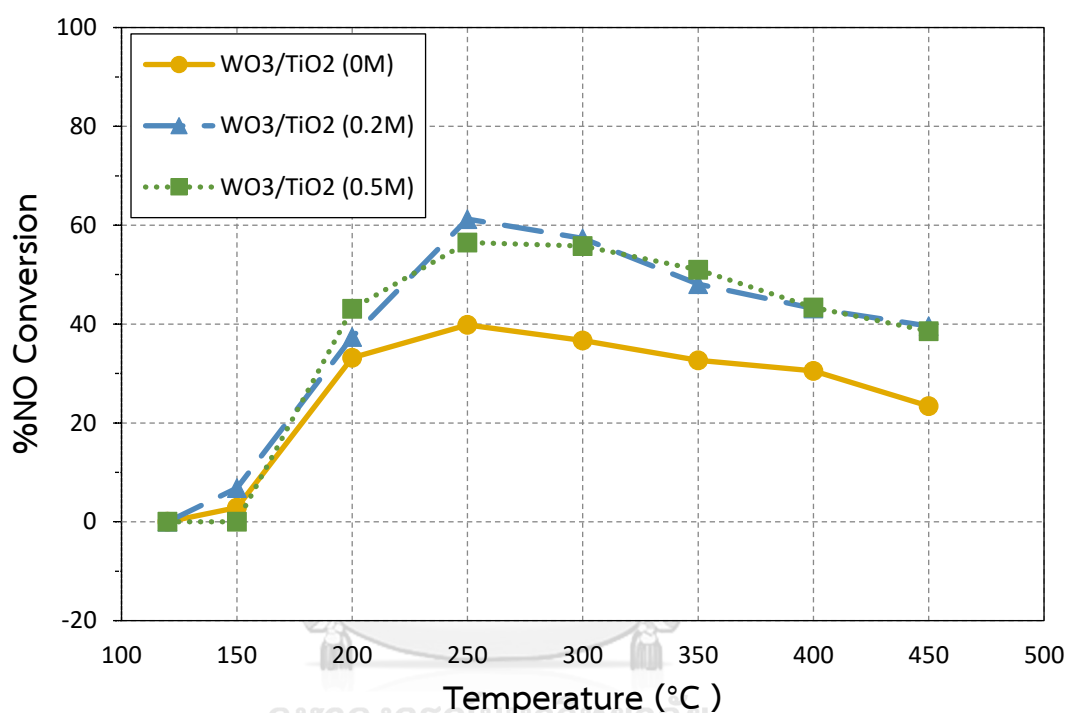
รูปที่ 4.12 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ WO_3/TiO_2 (0.2M) ในระบบกำจัดโทลูอิน



รูปที่ 4.13 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับ WO_3/TiO_2 (0.5M) ในระบบกำจัดโทลูอิน

4.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาไทลูอินออกซิเดชัน (ระบบรวม)

ผลการทดสอบการกำจัดไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาไทลูอินออกซิเดชัน ผลการทดสอบแสดงในรูปแบบที่แสดงดังรูปที่ 4.14

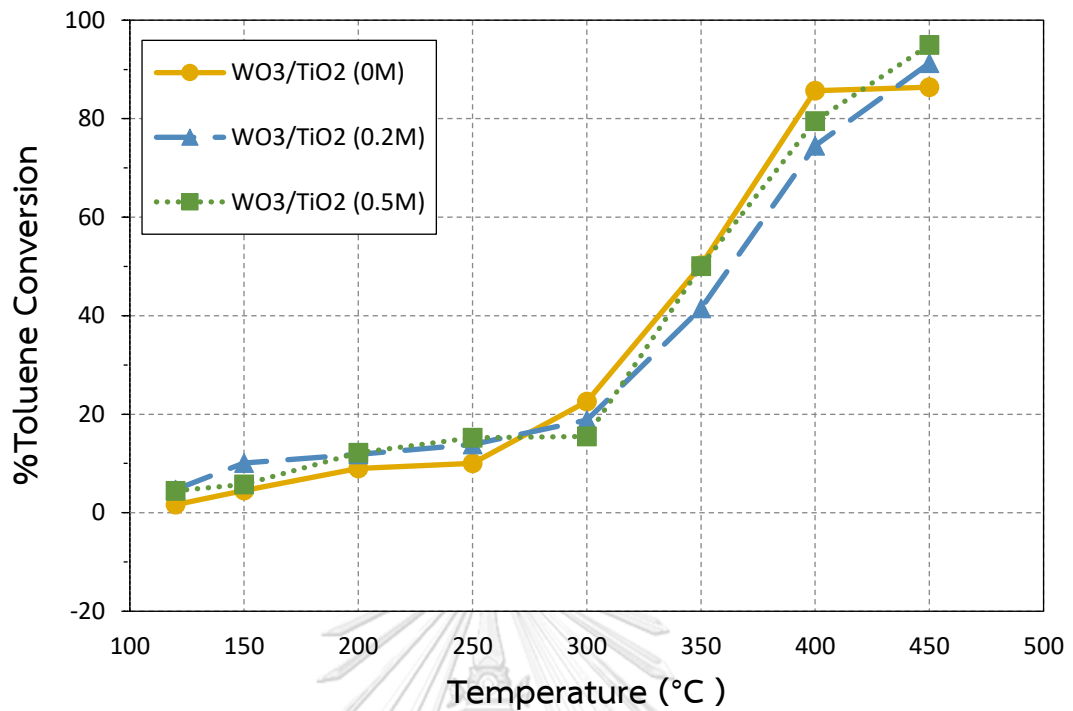


รูปที่ 4.14 %NO Conversion ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาไทลูอินออกซิเดชัน

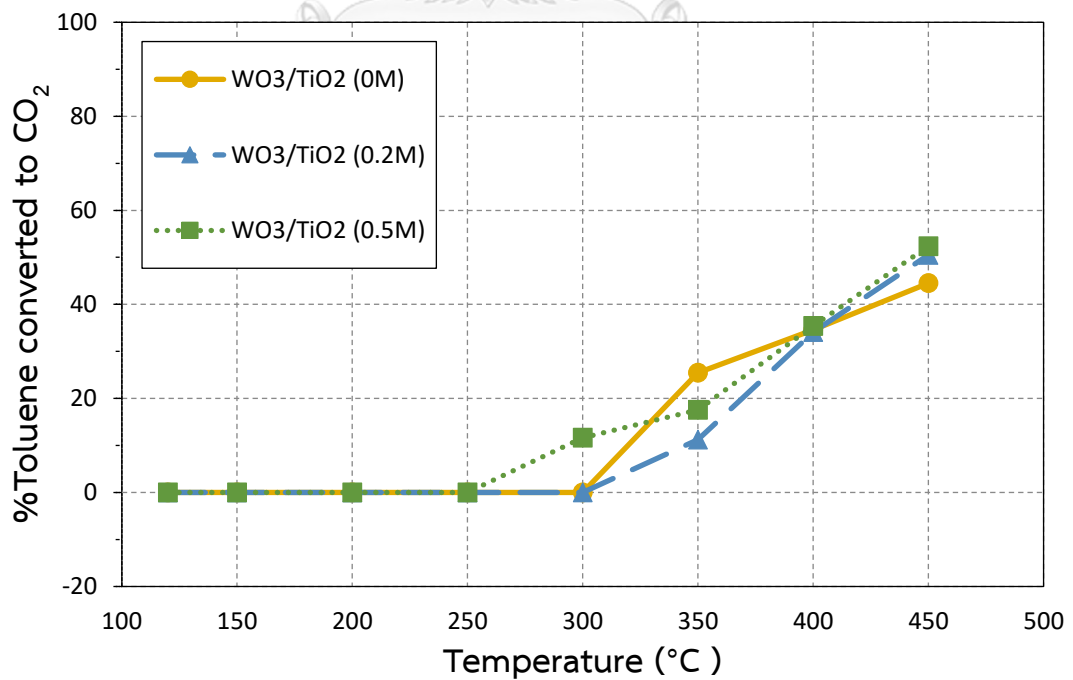
พบว่า %NO Conversion ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาไทลูอินออกซิเดชันมีลักษณะเช่นเดียวกันกับปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คือตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จะมีความสามารถกำจัดไนตริกออกไซด์ได้ดีอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 250 °C และหลังจากนั้นที่อุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH_3 Oxidation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.2M) จะได้ %NO Conversion สูงสุดที่ 61.24% ซึ่งเป็นเช่นนี้ก็เพราะ ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่ไม่แรงเกินไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C (อ้างอิงจากข้อมูล NH_3 -TPD ตำแหน่งกรดที่คายซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C ตารางที่ 4.3) มีใน

ปริมาณสูง จะช่วยให้ NH_3 ที่มีสภาพความเป็นเบสอ่อนสามารถเข้าไปยึดเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก ดังนั้นเมื่อพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามี NH_3 อยู่มาก จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับแก๊สไนตริกออกไซด์ได้เป็นอย่างดี ตามสมการที่ 2.5

ในส่วนของปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอิน โดยผลทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จะให้ค่า %Toluene Conversion ที่สูงขึ้น ซึ่งจะสูงสุดที่อุณหภูมิ $450\text{ }^\circ\text{C}$ เช่นเดียวกันกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันจะมีความสามารถในการกำจัดโทลูอินได้ใกล้เคียงกัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M) จะมีค่าการกำจัดโทลูอินได้สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 95% รวมทั้งมีความสามารถในการสลายโทลูอินไปเป็น CO_2 ได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ เพราะความเป็นกรดทั้งหมดที่คายซับที่อุณหภูมิมักกว่า $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Δ) (อ้างอิงจากข้อมูลผลต่างระหว่างปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดที่วัดได้จากการดูดซับไพรีดีน และปริมาณการคายซับของแอมโมเนียที่อุณหภูมิมักกว่า $500\text{ }^\circ\text{C}$ จากตารางที่ 4.3) มีปริมาณมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ปรับสภาพที่ความเข้มข้น ดังนั้นจึงวิเคราะห์ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M) นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของความเป็นกรดมากกว่า จึงมีความสามารถที่ช่วยให้ทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์กรดเบนโซอิก ที่เป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาข้างเคียงให้เกิดเป็น CO_2 ได้มากขึ้น ดังแสดงในรูป 4.15 – 4.16



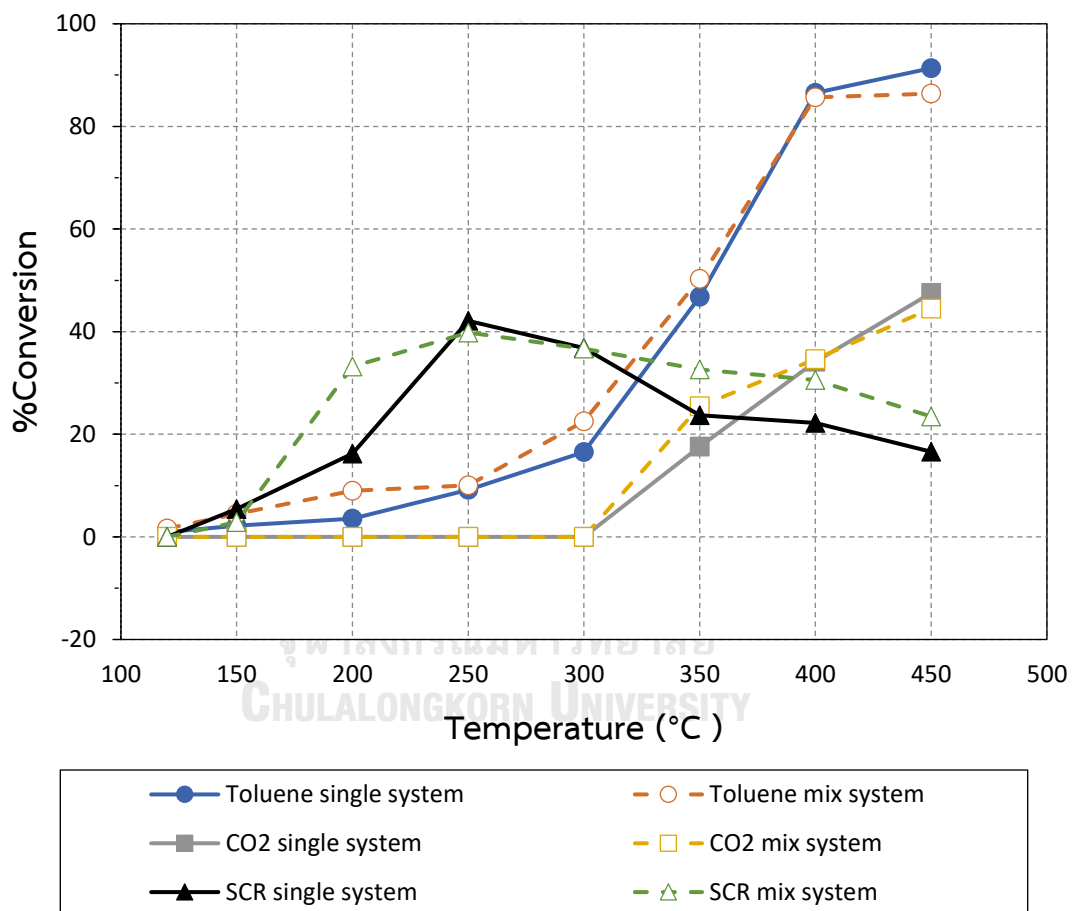
รูปที่ 4.15 %Toluene Conversion ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน



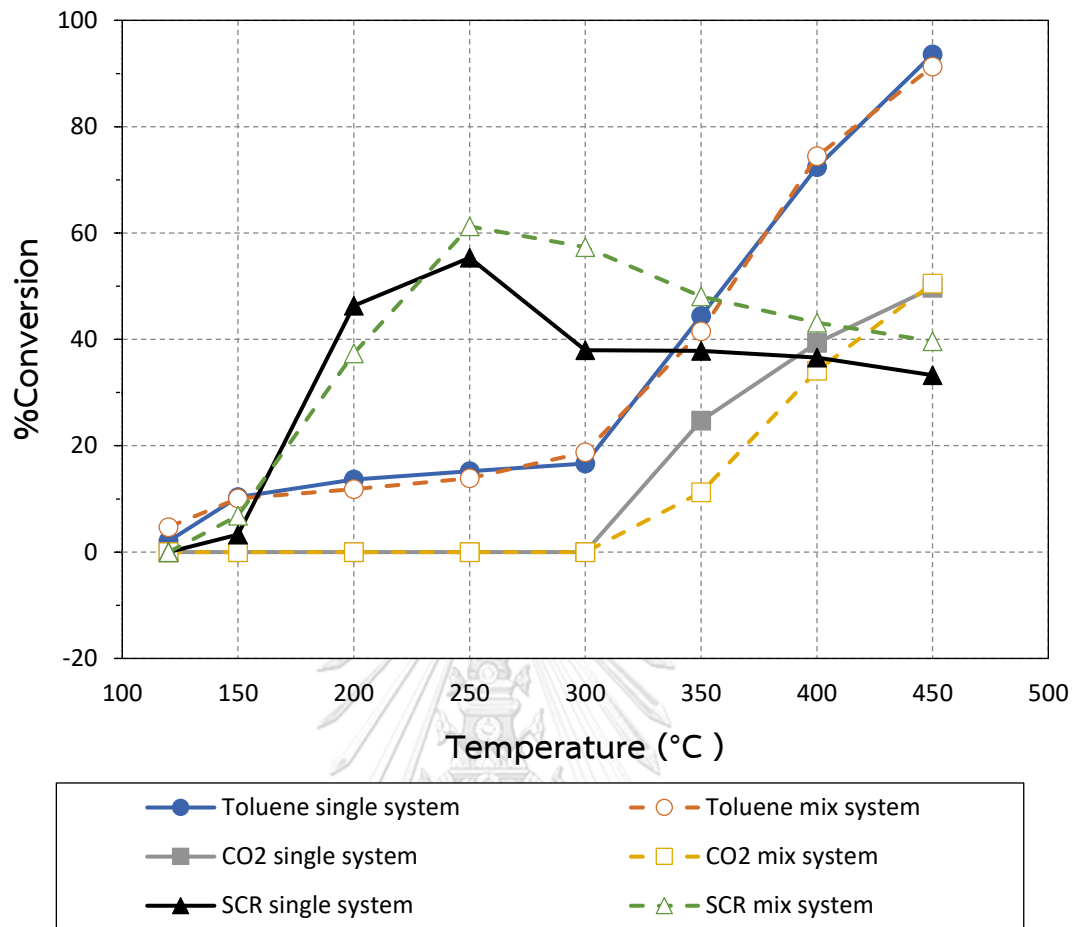
รูปที่ 4.16 %Toluene Converted to CO₂ ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างระบบปฏิกิริยาแบบเดี่ยว กับระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (ระบบรวม)

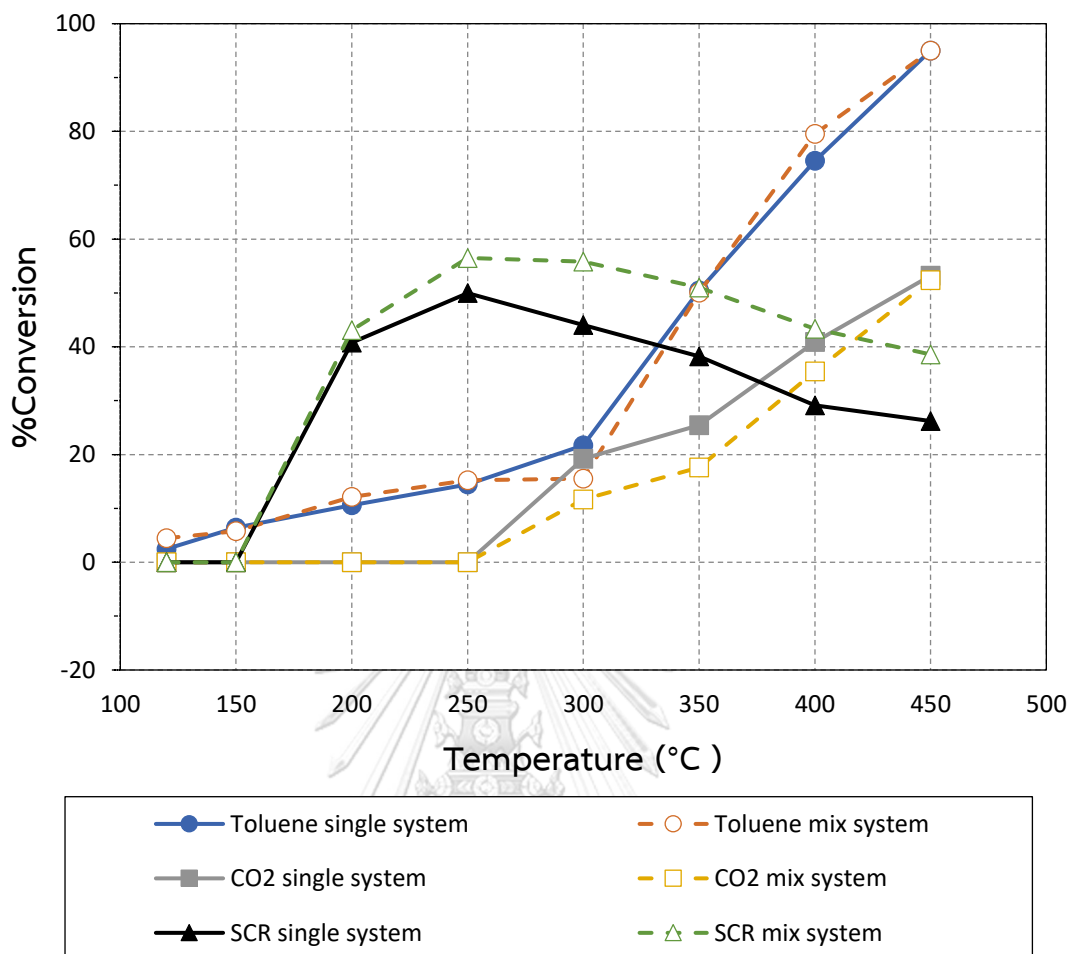
ในส่วนนี้การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวได้แก่ ระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและระบบปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันกับระบบรวม เพื่อหาความแตกต่างกันของทั้ง 2 ระบบ



รูปที่ 4.17 %NO Conversion, %Toluene Conversion และ %Toluene Converted to CO₂ ในระบบเดี่ยวกับระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂(0M)



รูปที่ 4.18 %NO Conversion, %Toluene Conversion และ %Toluene Converted to CO₂ ในระบบเดียวกับระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ (0.2M)



รูปที่ 4.19 %NO Conversion, %Toluene Conversion และ %Toluene Converted to CO₂ ในระบบเดียวกับระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ (0.5M)

ในการกำจัดโทลูอิน จากรูปที่ 4.17 – 4.19 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ มีความสามารถในการกำจัดโทลูอินทั้งในระบบที่ไม่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่ และการกำจัดโทลูอินในระบบที่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่ใกล้เคียงกัน โดยสังเกตได้จาก %Toluene Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ ในทุกความเข้มข้น จะให้เส้นกราฟที่ทับกับในหลายอุณหภูมิ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการรวมทั้ง 2 ปฏิกิริยาเข้าด้วยกัน แก๊สไนตริกออกไซด์ไม่ได้เข้าไปมีผลในปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอิน ส่วนเมื่อดูการเลือกเกิดไปเป็น CO₂ ของปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอินในระบบที่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่ พบว่า %Toluene converted to CO₂ ไม่ได้มีค่าสูงขึ้น แสดงว่าโทลูอินเกิดการสลายตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่ใช่ CO₂ ซึ่งไปเกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง คือปฏิกิริยากระบวนการ

เผาไหม้แบบบางส่วน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic Acid) โดยความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในการออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกให้ไปเป็น CO_2 อาจสูญเสียไปกับการดูดซับ NH_3 ของปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ %Toluene converted to CO_2 ต่ำลง

จากการเปรียบเทียบระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากับระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน แสดงดังรูปที่ 4.17 – 4.19 พบว่าในทั้ง 2 ระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จะทำปฏิกิริยาในการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิ 250°C แล้ว %NO Conversion จะค่อย ๆ ลดลงที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากปฏิกิริยา NH_3 Oxidation แต่จะเห็นได้ว่าเมื่อเปรียบเทียบกัน 2 ระบบ เมื่อมองที่ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโทลูอินร่วมอยู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่ความเข้มข้น 0.2 และ 0.5M จะให้ค่า %NO Conversion ที่มีค่าสูงกว่าการทำปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีโทลูอินร่วมอยู่ในช่วงอุณหภูมิสูง ที่เป็นเช่นนี้เพราะในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโทลูอินร่วมอยู่ จะมีโทลูอินที่ป้อนเข้าสู่ในระบบ ซึ่งโทลูอินนั้นจะเข้าไปแย่งทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [38] จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถดูดซับ NH_3 บางส่วนไว้ได้ จึงทำให้ออกซิเจนที่เข้ามาในระบบไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ NH_3 แล้วไปเกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง คือปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH_3 Oxidation) ที่อุณหภูมิสูงได้ ดังนั้นจึงทำให้เห็นได้ว่าที่อุณหภูมิสูงค่า %NO Conversion ในระบบปฏิกิริยากระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันจะไม่ลดลงมากเหมือนในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว ส่งผลให้การกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ในปฏิกิริยาดังกล่าวดีขึ้นเมื่อเทียบกับการกำจัดในปฏิกิริยาเดี่ยว

นอกจากนี้ในงานวิจัยของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ได้ทำการวิจัยมาก่อนหน้านั้น [39, 40] ถึงแม้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 แต่เป็นช่วงที่เกิดการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO_2 มีประสิทธิภาพที่ต่ำ โดยช่วงเกิดการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO_2 ที่ดีนั้นจะเป็นช่วงอุณหภูมิสูง ตรงจุดนี้เองจึงเป็นข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่จะสามารถกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์และโทลูอินได้อย่างมีประสิทธิภาพในเวลาเดียวกัน แล้วข้อดีอีกประการหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยา

WO_3/TiO_2 คือจะไม่ตรวจพบสาร benzonitrile ที่เกิดจากปฏิกิริยา ammoxidation ของโทลูอีน เหมือนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ซึ่งสารชนิดนี้จะเป็นพิษ และอันตรายมากกว่าโทลูอีน



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในบทที่ 5 นี้ได้กล่าวถึงบทสรุปทั้งหมดของงานวิจัย และข้อเสนอแนะของงานวิจัยที่ควรศึกษาเพิ่มเติมในอนาคต

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน เพื่อใช้ในการกำจัดแก๊สไอเสียที่ประกอบไปด้วยแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอิน ผ่านปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (SCR) และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation) โดยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

ปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (SCR) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 250 °C โดยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันที่ความเข้มข้น 0.2M จะมีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ เนื่องจากความแรงของตำแหน่งความเป็นกรดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C จากการวิเคราะห์จากเทคนิค NH_3 -TPD นั้นมีค่ามากที่สุด ซึ่งจะส่งผลโดยตรงต่อปฏิกิริยา SCR ส่วนของปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอิน ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันที่ความเข้มข้น 0.5M จะมีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการกำจัดโทลูอิน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C สูงที่สุด จึงมีความสามารถในการทำลายพันธะวงแหวนของโทลูอินได้ดี และไม่ตรวจพบการเกิด benzonitrile เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

ในส่วนของระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน พบว่าในการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์นั้น ในระบบปฏิกิริยาดังกล่าวจะสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าในระบบปฏิกิริยาในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะระบบนี้นั้นจะมีโทลูอินป้อนเข้าสู่ระบบ แล้วเข้าช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH_3 Oxidation) ที่เป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ส่งผลให้การกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ดีขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรมีการวัดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สออกจากระบบทุกตัว เพื่อจะได้ทราบว่ามีการชนิดไหนที่จะเหลือออกสู่ธรรมชาติ และความเข้มข้นเท่าไร ถ้ายังเป็นอันตรายอยู่จะได้นำไปกำจัดในระบบอื่นต่อไป

- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีลักษณะเป็นผง ซึ่งทำให้ต้องใช้ความดันลดในการไหลของก๊าซที่สูง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบที่เคลือบฝังบนพื้นผิวของโมนอลิธ (monolith) จะสามารถช่วยลดความดันลดของการไหลของก๊าซภายในระบบได้



รายการอ้างอิง

- [1] เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, ก.ก. โทลูอีน (Toluene). พิมพ์ครั้งที่ 2 (2541).
- [2] Khan, F.I. and Ghoshal, A.K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries 13(6) (2000): 527-545.
- [3] Qi, G. and Yang, R.T. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania. Applied Catalysis B: Environmental 44(3) (2003): 217-225.
- [4] Kim, S.C. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. Journal of hazardous materials 91(1) (2002): 285-299.
- [5] Einaga, H., Futamura, S., and Ibusuki, T. Complete oxidation of benzene in gas phase by platinumized titania photocatalysts. Environmental science & technology 35(9) (2001): 1880-1884.
- [6] Chen, H., Peng, B., Wang, D., and Wang, J. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. Frontiers of Chemical Engineering in China 1(1) (2007): 11-15.
- [7] Cronin, M., Manga, N., Seward, J., Sinks, G., and Schultz, T. Parametrization of electrophilicity for the prediction of the toxicity of aromatic compounds. Chemical research in toxicology 14(11) (2001): 1498-1505.
- [8] Kobayashi, M. and Miyoshi, K. WO₃-TiO₂ monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH₃: Influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability. Applied Catalysis B: Environmental 72(3-4) (2007): 253-261.
- [9] Roperov-Vega, J., Aldana-Pérez, A., Gómez, R., and Niño-Gómez, M. Sulfated titania [TiO₂/SO₄ 2-]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. Applied Catalysis A: General 379(1) (2010): 24-29.

- [10] Yang, J.S., et al. Catalytic combustion of benzene over metal oxides supported on SBA-15. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14(6) (2008): 779-784.
- [11] Tong, G., Guan, J., Xiao, Z., Huang, X., and Guan, Y. In situ generated gas bubble-assisted modulation of the morphologies, photocatalytic, and magnetic properties of ferric oxide nanostructures synthesized by thermal decomposition of iron nitrate. Journal of Nanoparticle Research 12(8) (2010): 3025-3037.
- [12] Khaleel, A. and Al-Nayli, A. Supported and mixed oxide catalysts based on iron and titanium for the oxidative decomposition of chlorobenzene. Applied Catalysis B: Environmental 80(1) (2008): 176-184.
- [13] Mikkelsen, Ø., Rønning, P.O., and Kolboe, S. Use of isotopic labeling for mechanistic studies of the methanol-to-hydrocarbons reaction. Methylation of toluene with methanol over H-ZSM-5, H-mordenite and H-beta. Microporous and mesoporous materials 40(1) (2000): 95-113.
- [14] Li, W., Wang, J., and Gong, H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. Catalysis Today 148(1) (2009): 81-87.
- [15] กรมควบคุมมลพิษ. Available from:
http://www.pcd.go.th/info_serv/Datasmell/t4catalytic.htm
- [16] 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.
- [17] (NO_x), ข.
- [18] Blakeman, P.G., Twigg, M.V., Walker, A.P., Golunski, S.E., and Chandler, G.R. Selective catalytic reduction. 2007, Google Patents.
- [19] McCabe, R.W., Pignet, T., and Schmidt, L. Catalytic etching of platinum in NH₃ oxidation. Journal of Catalysis 32(1) (1974): 114-126.
- [20] Wu, Y., et al. A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts A' xA1- xBO3- Λ (A' = Ca, Sr, A = La, B = Mn, Fe, Co) for NH₃ oxidation. Journal of Catalysis 120(1) (1989): 88-107.
- [21] Heck, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications. Catalysis Today 53(4) (1999): 519-523.

- [22] Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., and Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. Journal of Catalysis 203(1) (2001): 82-86.
- [23] Cho-Ching, L., Chung-Hsuang, H., Chung-Shin, Y., and Yu-Li, H. Parameter Effects and Reaction Pathways of Photoreduction of CO₂ over TiO₂/SO₄²⁻ Photocatalyst. Chinese Journal of Catalysis 28(6) (2007): 528-534.
- [24] Zhang, Y., et al. Promotional roles of ZrO₂ and WO₃ in V₂O₅-WO₃/TiO₂-ZrO₂ catalysts for NO_x reduction by NH₃: Catalytic performance, morphology, and reaction mechanism. Chinese Journal of Catalysis 37(11) (2016): 1918-1930.
- [25] Kong, M., et al. Property influence and poisoning mechanism of HgCl₂ on V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR-DeNO_x catalysts. Catalysis Communications 85 (2016): 34-38.
- [26] Rauch, D., Albrecht, G., Kubinski, D., and Moos, R. A microwave-based method to monitor the ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 165 (2015): 36-42.
- [27] Busca, G., et al. Evaluation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs. Catalysis Today 53(4) (1999): 525-533.
- [28] Blackley, W.D., Chafetz, H., and Kreuz, K.L. Hydrocarbon oxidation with nitric oxide and oxygen. 1972, Google Patents.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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. 2003, Google Patents.

- [32] 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.
- [33] Gomez, R., et al. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol-gel derived catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 193(1) (2003): 217-226.
- [34] Vuurman, M.A., Wachs, I.E., and Hirt, A.M. Structural determination of supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts by in situ Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. J. Phys. Chem 95(24) (1991): 9928-9931.
- [35] Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates Jr, J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. Chemical reviews 95(3) (1995): 735-758.
- [36] Hanaor, D.A. and Sorrell, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials science 46(4) (2011): 855-874.
- [37] Xie, G., Liu, Z., Zhu, Z., Liu, Q., Ge, J., and Huang, Z. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x from flue gas using a CuO/Al₂O₃ catalyst sorbent: II. Promotion of SCR activity by SO₂ at high temperatures. Journal of Catalysis 224(1) (2004): 42-49.
- [38] Teimouri, A., Najari, B., Najafi Chermahini, A., Salavati, H., and Fazel-Najafabadi, M. Characterization and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on ZrO₂-γ-Al₂O₃ for ammoxidation of toluene. RSC Adv. 4(71) (2014): 37679-37686.
- [39] Imprapantee, N. ENHANCED SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION AND TOLUENE COMBUSTION ACTIVITIES OF V₂O₅/TiO₂ CATALYST BY SULFURIC ACID TREATMENT. Chulalongkorn University, 2017.
- [40] Yasadayan, A. MODIFICATION OF MoO₃/TiO₂ CATALYST BY SULFURIC ACID TREATMENT FOR THE SIMULTANEOUS REMOVAL OF NITRIC OXIDE AND TOLUENE. Chulalongkorn University, 2016.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) ที่ 7% wt. บนตัวรองรับ TiO_2 (P25) มีสารเคมีที่ใช้ และวิธีการคำนวณดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้

1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 , P25)
2. แอมโมเนียมพาราทังสเทน $((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 99 wt. %
3. กรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (Laboratory grade)

ข้อมูลที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

1. สารตั้งต้นเกลือโลหะ $((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ มวลโมเลกุล 3168.08 g/mol
2. โลหะออกไซด์ WO_3 มวลโมเลกุล 231.84 g/mol

ก.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

การเตรียม WO_3/TiO_2 7% wt. โดยใช้ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 2.5 g

$$\text{สูตรการคำนวณ} \quad \frac{x}{2.5 + x} = 0.07$$

จะได้ว่าต้องมี WO_3 $x = 0.1882$ g

CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

ต้องการเตรียม WO_3 231.84 g มี W 183.84 g

ถ้าต้องการเตรียม WO_3 0.1882 g จะมี W = $\frac{0.1882 \times 183.84}{231.84} = 0.149$ g

ต้องการเตรียม W 183.84 x 12 g ต้องใช้เกลือโลหะ 3168.08 g

ถ้าต้องการเตรียม W 0.149 g ต้องใช้เกลือโลหะ $\frac{0.149 \times 3168.08}{183.84 \times 12} = 0.214$

*หมายเหตุ : ในสารตั้งต้นมี W อยู่ 2206.08 g แต่ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ W 183.84 g จึงต้องคูณด้วย 12

ต้องใช้สารตั้งต้นที่เป็นเกลือโลหะในการเตรียม WO_3/TiO_2 คือ 0.214 g

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

การเตรียมสารละลาย ICP สำหรับใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ W ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 โดยใช้ standard W เข้มข้น 10 ppm (10 mg/L)

ตัวเร่งปฏิกิริยามี WO_3 7 wt.%

WO_3 231.84 g มี W 183.84 g

WO_3 0.07 g เพราะฉะนั้นมี W = $\frac{0.07 \times 183.84}{231.84} = 0.0555$ g (55.5 mg)

W 55.5 mg ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 1 g

W 10 mg ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 0.1802 g

จะต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 0.1802 g ในสารละลาย 1 ลิตร แต่ต้องการเตรียมเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 ml

ดังนั้น จะต้องเตรียมสารละลาย ICP โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 0.01802 g ในสารละลาย 100 ml

ภาคผนวก ค

การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration Curve)

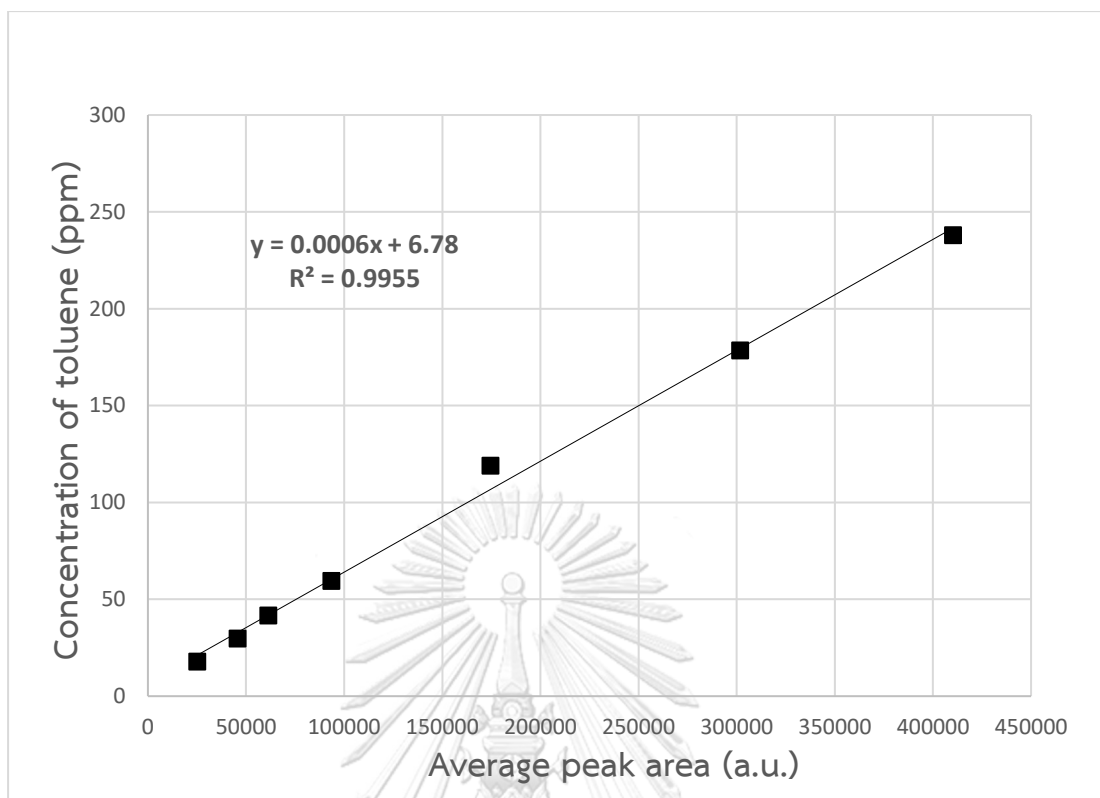
ค.1 กราฟมาตรฐานโทลูอิน

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอิน ทำได้โดยเติมโทลูอินปริมาณ 0.025 g ลงใน volumetric flask ขนาด 100 ml แล้วเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอินละลายในน้ำได้ แล้วปรับปริมาตรสารละลายด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 100 ml ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในตารางที่ ค.1

ตารางที่ ค.1 การคำนวณค่ากราฟมาตรฐานโทลูอิน

Toluene (g)	Volume (ml)	C_{tt} (mol/ml) = $\frac{g/MW.Tol}{V}$	$V_{t_{inj}}$ (ml) (ปริมาตรโทลูอินที่ฉีด)	Mole total = $C_{tt}V_{t_{inj}}$	N_T % = $\frac{\text{Mole total}}{22400} \times 100$	ppm	Peak area
0.025	100	5.2268E-06	0.0003	1.568E-09	0.003512	35.12	25114
0.025	100	5.2268E-06	0.0005	2.613E-09	0.005854	58.54	45677
0.025	100	5.2268E-06	0.0007	3.659E-09	0.008195	81.95	61352
0.025	100	5.2268E-06	0.001	5.227E-09	0.011708	117.08	93551
0.025	100	5.2268E-06	0.002	1.045E-08	0.023416	234.16	174476
0.025	100	5.2268E-06	0.003	1.568E-08	0.035124	351.24	301764
0.025	100	5.2268E-06	0.004	2.091E-08	0.046832	468.32	410267

ให้นำผลพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้จากเครื่อง Gas Chromatograph กับ ปริมาณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของโทลูอิน แสดงดังรูปที่ ค.1



รูปที่ ค.1 Calibration Curve ของโทลูอีน

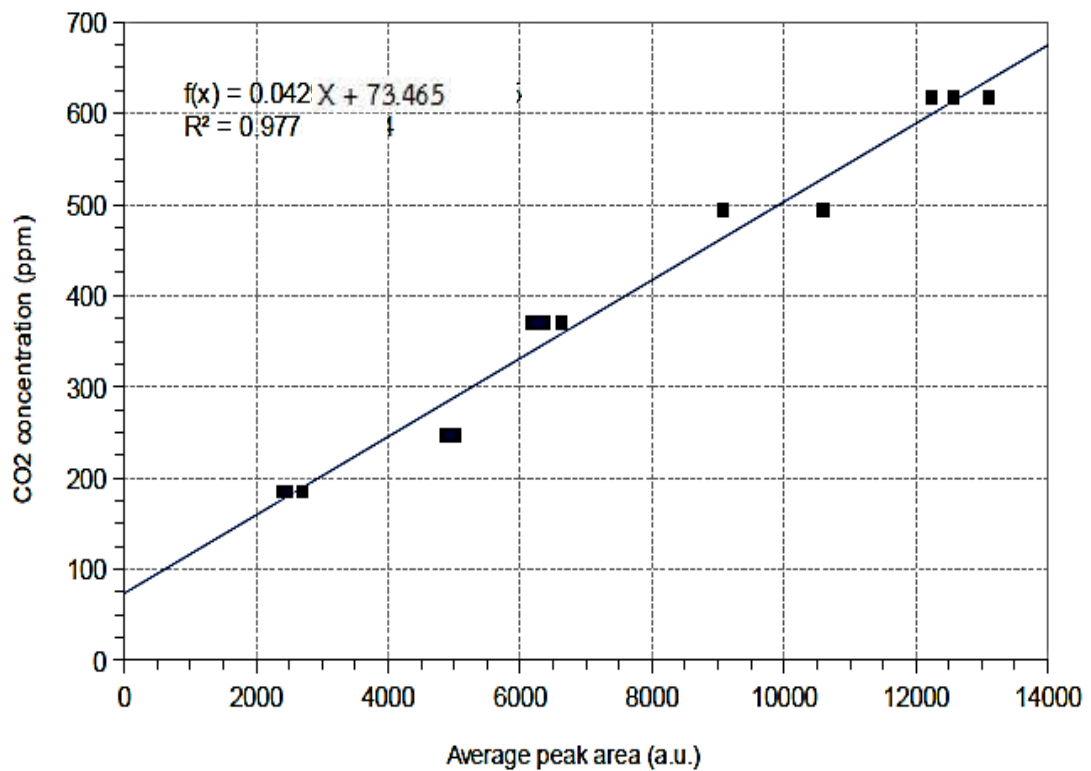
ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์

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) สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ ค.1 และผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ในช่วงความเข้มข้นต่ำ แสดงในตารางที่ ค.2 และความเข้มข้นของ CO_2 แสดงในรูปที่ ค.2



ตารางที่ ค.2 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO₂ ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ

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



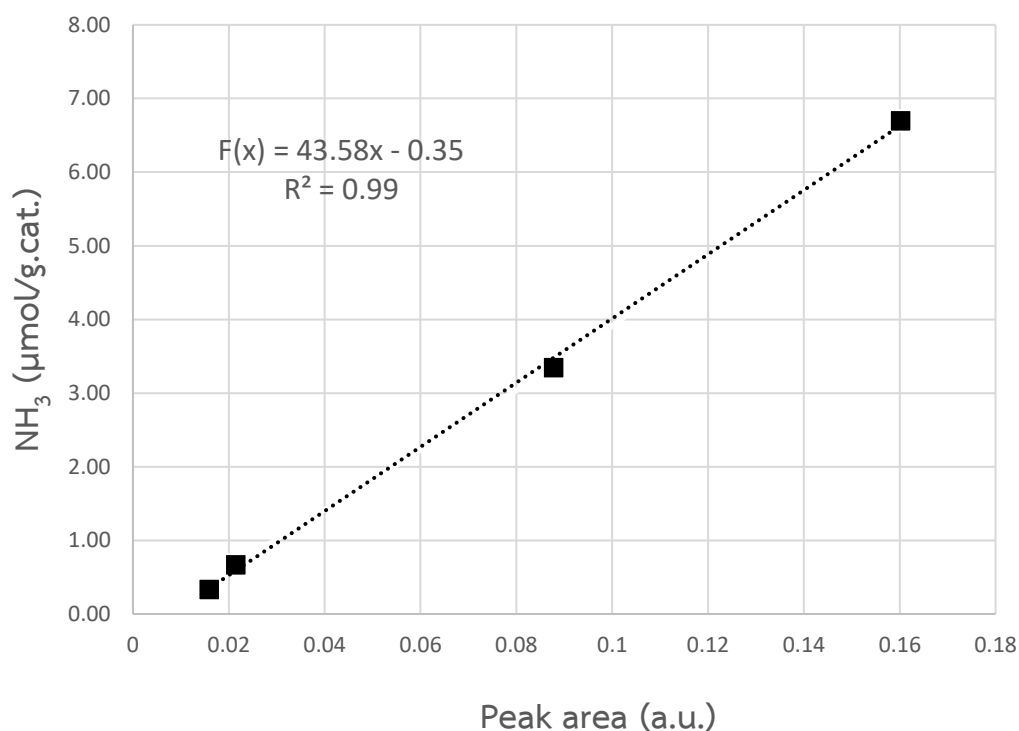
รูปที่ ค.2 Calibration Curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm)

ค.3 กราฟมาตรฐาน NH₃-TPD

กราฟ Calibration Curve ของ NH₃ เป็นกราฟที่ใช้หาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้มข้นของ NH₃ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ ค.3 และกราฟพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้มข้นของ NH₃ แสดงในรูปที่ ค.3

ตารางที่ ค.3 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH₃ ที่ปริมาตรต่าง ๆ

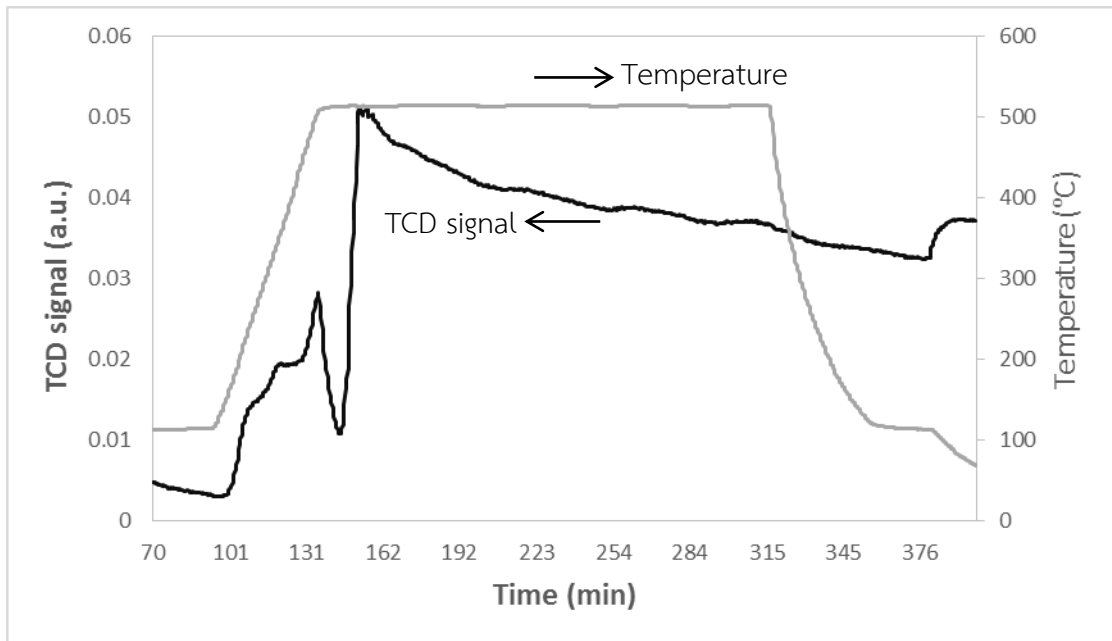
Peak area	NH ₃ (μmol/g.cat.)				
	0.2009	0.3348	0.6696	3.3482	6.6964
Volume (μl)	30	50	100	500	1000
Average area	0.014696	0.015901	0.021434	0.087758	0.160183



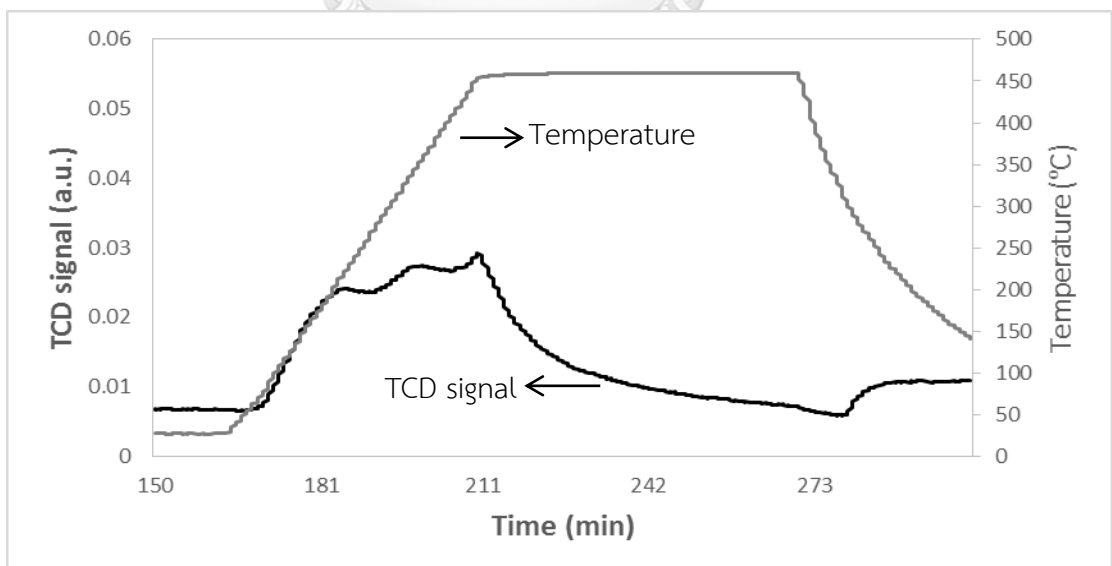
รูปที่ ค.3 Calibration Curve ของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ภาคผนวก ง
การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD และ Pyridine

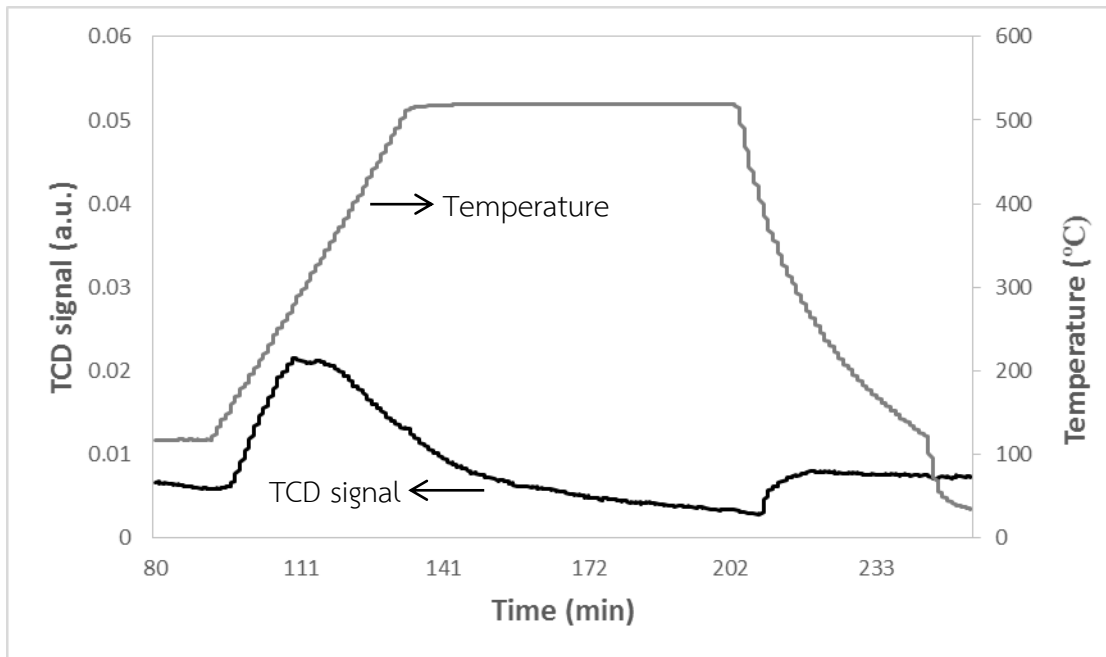
ง.1 ข้อมูล NH_3 -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา



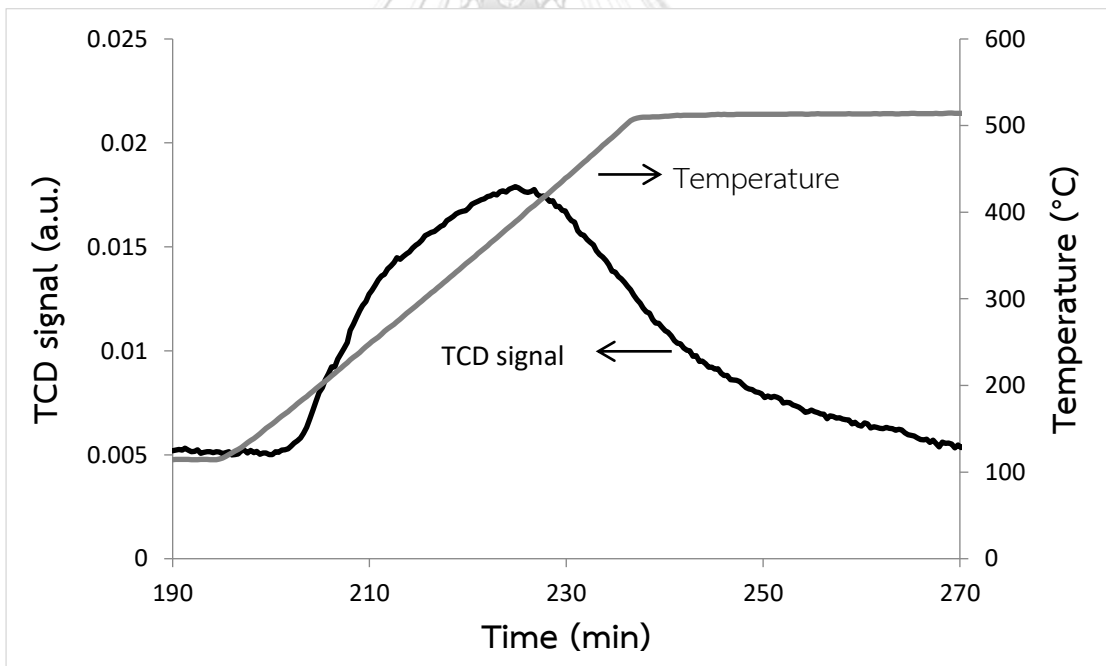
รูปที่ ง.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0M) ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD



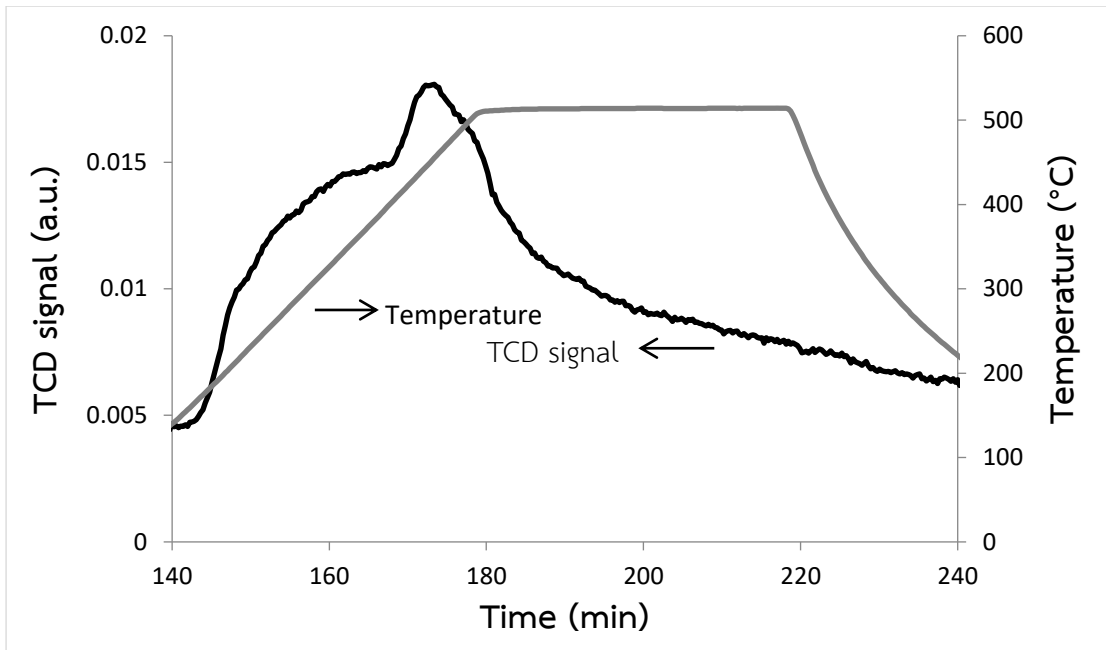
รูปที่ ง.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.2M) ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD



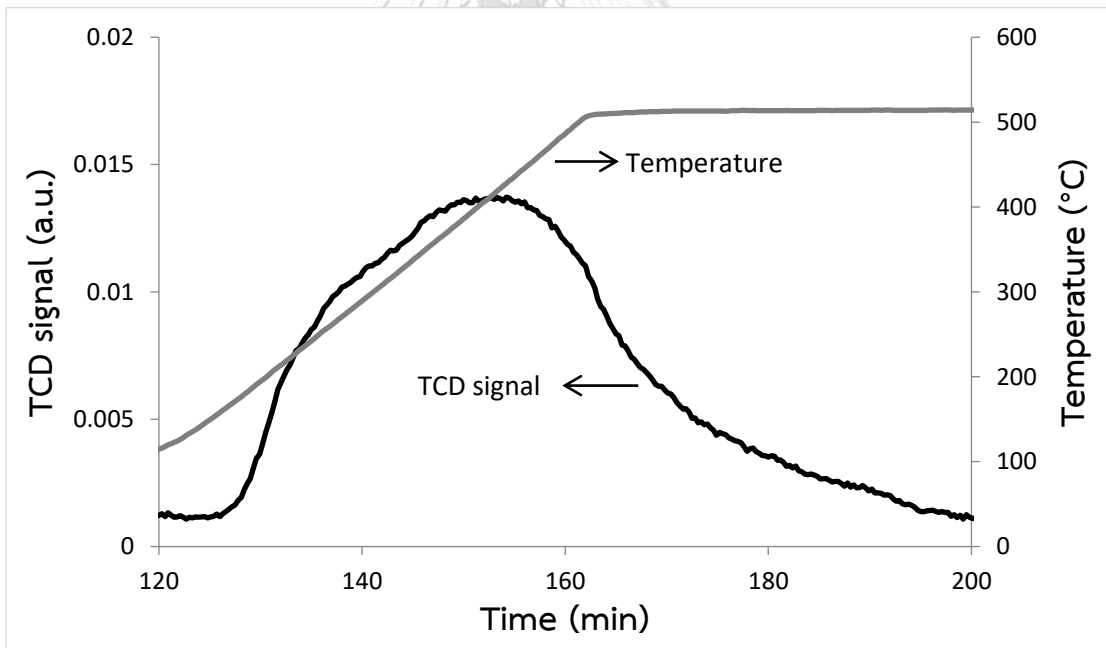
รูปที่ ง.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ ง.4 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ (0M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ ๕.5 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.2M) ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD



รูปที่ ๕.6 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M) ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

การคำนวณปริมาณการคายซับของแอมโมเนีย เพื่อใช้หาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเทคนิค NH_3 -TPD (เส้นสีดำ) สามารถนำมาแปลงเป็นค่าปริมาณตำแหน่งที่กรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาคายซับแอมโมเนีย ได้โดยใช้ Calibration Curve ของ NH_3 และเส้นสีเทาเป็นเส้นที่บ่งบอกถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการคายซับ NH_3

ง.2 การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค Pyridine Adsorption

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ประกอบด้วย

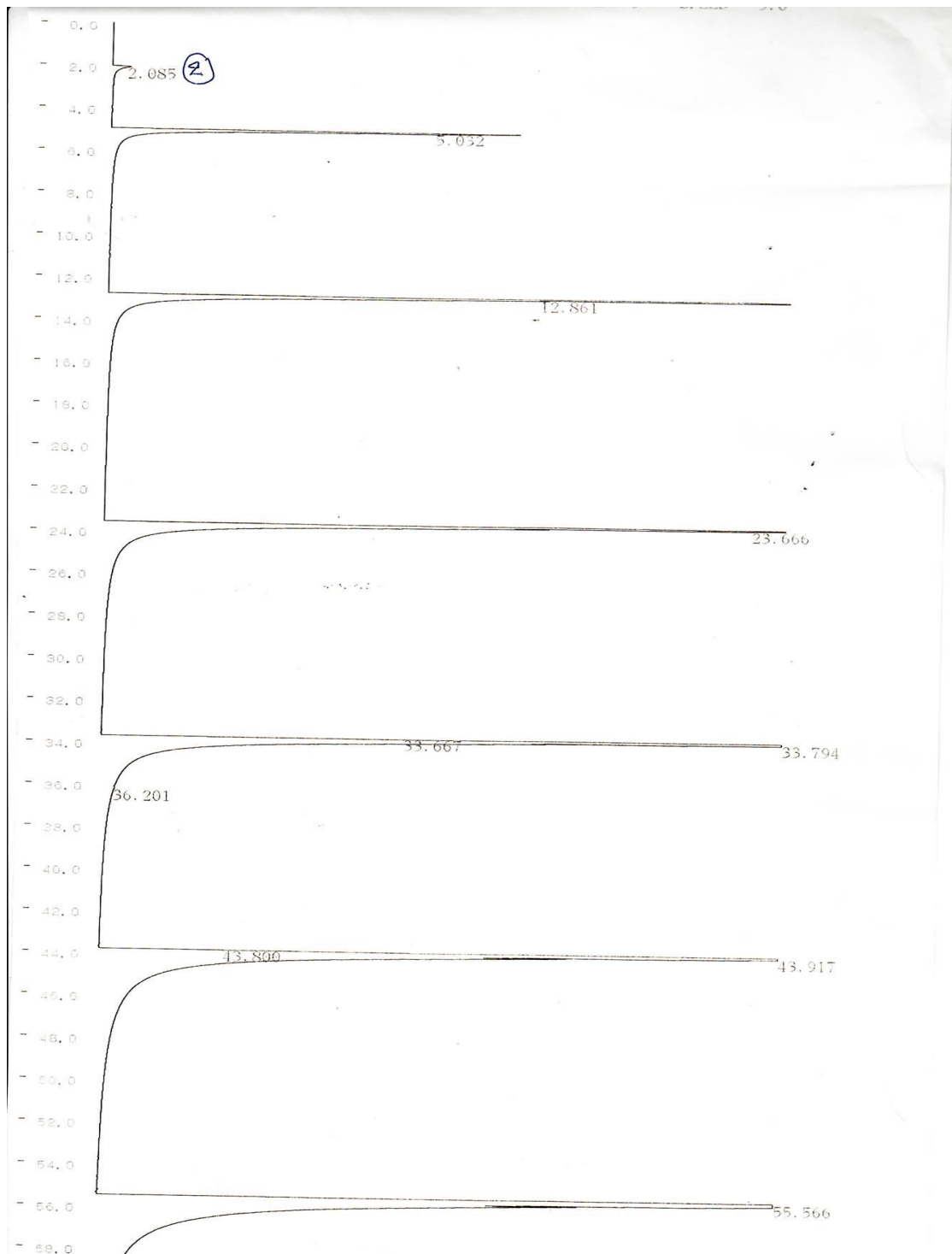
1. สารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ปริมาณ 0.1 กรัม
2. ปริมาตรของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม 0.2 μl
3. อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน เท่ากับ 25 ml/min
4. อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจน เท่ากับ 50 kPa
5. อัตราการไหลของอากาศ เท่ากับ 100 kPa
6. อุณหภูมิคอลัมน์ เท่ากับ 150 $^{\circ}\text{C}$

การวิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยเทคนิค Pyridine Adsorption ทำได้โดยฉีดไพริดีนปริมาตร 0.2 μl เข้าเครื่อง GC โดยทำช้าไปเรื่อย ๆ จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว ซึ่งสังเกตได้จากพื้นที่ใต้กราฟของไพริดีนที่ออกจาก GC จะมีค่าคงที่ แสดงในรูปที่ ง.7 จากนั้นจึงกำหนดให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนได้อิ่มตัว 2 พีคสุดท้ายเป็นค่ามาตรฐานทำการหาพื้นที่ใต้กราฟเฉลี่ย ซึ่งผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟค่ามาตรฐานกับพื้นที่ใต้กราฟใน 5 พีคแรก คือปริมาณไพริดีนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับ แล้วนำค่าผลรวมของผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับไพริดีนกับตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัวแล้ว มาทำการเทียบบัญญัติไตรยางศ์กับค่ามาตรฐาน จะได้ค่าปริมาณไพริดีนที่ตัวสารตัวอย่างสามารถดูดซับได้ โดยผลการคำนวณปริมาณการดูดซับไพริดีนของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในตารางที่ ง.1 – ง.6

ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม คัดจาก

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

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



รูปที่ ง.7 การเปลี่ยนแปลงของพีคระหว่างการดูดซับไฟรีดินของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.2M)

ตารางที่ ง.1 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไฟรีดินของตัวรองรับ $TiO_2(0M)$

	Peak Area	$\mu\text{mol/g}$
ตำแหน่งที่อิมตัว	901494	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	2252421	61.46

ตารางที่ ง.2 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไฟรีดินของตัวรองรับ $TiO_2(0.2M)$

	Peak Area	$\mu\text{mol/g}$
ตำแหน่งที่อิมตัว	867949	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	2275963	64.50

ตารางที่ ง.3 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไฟรีดินของตัวรองรับ $TiO_2(0.5M)$

	Peak Area	$\mu\text{mol/g}$
ตำแหน่งที่อิมตัว	853269	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	2384065	68.73

ตารางที่ ง.4 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไฟรีดินของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2(0M)$

	Peak Area	$\mu\text{mol/g}$
ตำแหน่งที่อิมตัว	1577836.7	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	3292822	51.34

ตารางที่ ง.5 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไฟรีดินของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2(0.2M)$

	Peak Area	$\mu\text{mol/g}$
ตำแหน่งที่อิมตัว	1296526.5	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	2808483.5	53.29

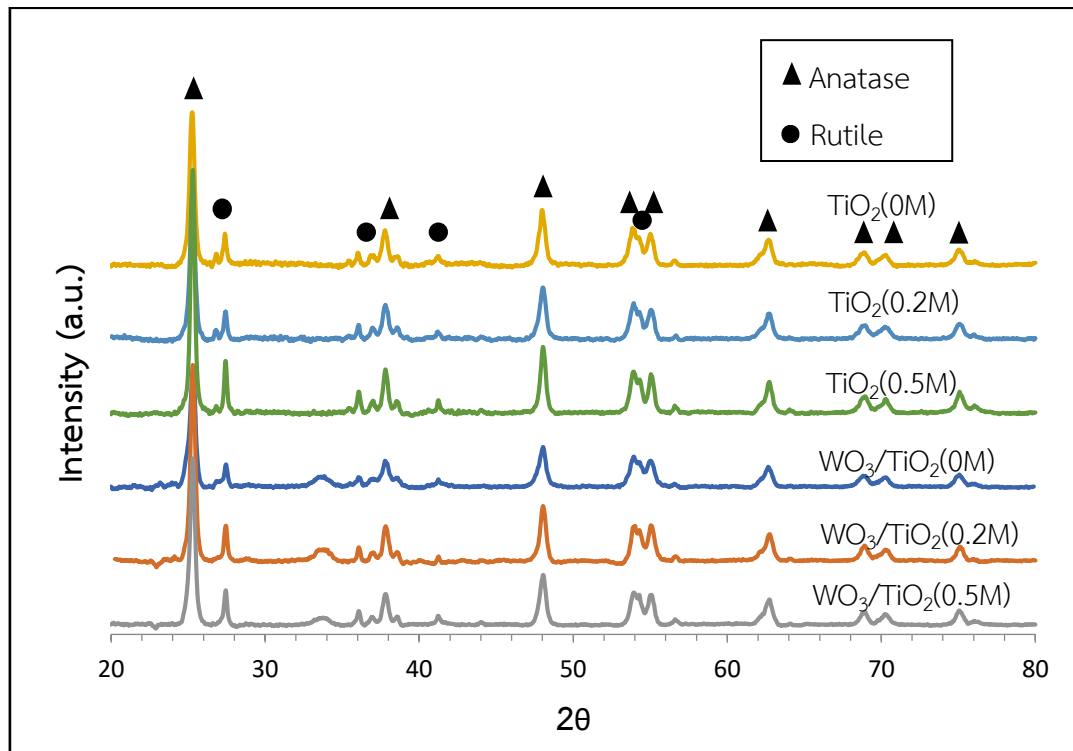
ตารางที่ ง.6 ผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไฟรีดินของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M)

	Peak Area	$\mu\text{mol/g}$
ตำแหน่งที่อิ่มตัว	1244417	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	2779674	54.95



ภาคผนวก จ

กราฟ XRD pattern ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์



รูปที่ จ.1 กราฟ XRD pattern ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ภาคผนวก ฉ
ข้อมูลการทดลอง

ผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (SCR) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene Oxidation) ปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับในกระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (ระบบรวม) โดยจะแสดงเป็นค่า %Conversion แสดงดังตารางที่ ฉ.1-ฉ.6

ตารางที่ ฉ.1 ข้อมูล %Conversion ของตัวรองรับ TiO₂ (OM) ในการทดสอบประสิทธิภาพ

Temp (°C)	ปฏิกิริยา SCR ระบบรวม	ปฏิกิริยา SCR ระบบเดี่ยว	ปฏิกิริยา Toluene ระบบรวม	ปฏิกิริยา Toluene ระบบเดี่ยว	CO ₂ ที่เกิดขึ้นในระบบรวม	CO ₂ ที่เกิดขึ้นในระบบเดี่ยว
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 ๑.๒ ข้อมูล %Conversion ของตัวรองรับ TiO_2 (0.2M) ในการทดสอบประสิทธิภาพ

Temp (°C)	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 ๑.๓ ข้อมูล %Conversion ของตัวรองรับ TiO_2 (0.5M) ในการทดสอบประสิทธิภาพ

Temp (°C)	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 ๑.4 ข้อมูล %conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0M) ในการทดสอบประสิทธิภาพ

Temp (°C)	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	1.63	0.93	0.00	0.00
150	2.85	5.45	4.48	2.21	0.00	0.00
200	33.17	16.20	9.00	3.56	0.00	0.00
250	39.83	42.09	10.02	9.16	0.00	0.00
300	36.67	36.81	22.54	16.51	0.00	0.00
350	32.63	23.71	50.26	46.78	25.43	17.58
400	30.54	22.23	85.67	86.51	34.60	34.12
450	23.43	16.59	86.39	91.35	44.50	47.53

ตารางที่ ๑.5 ข้อมูล %Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.2M) ในการทดสอบ
ประสิทธิภาพ

Temp (°C)	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	4.70	2.07	0.00	0.00
150	6.84	3.32	10.07	10.36	0.00	0.00
200	37.38	46.35	11.86	13.64	0.00	0.00
250	61.24	55.35	13.87	15.23	0.00	0.00
300	57.34	37.98	18.79	16.67	0.00	0.00
350	48.06	37.85	41.51	44.39	11.22	24.74
400	43.14	36.57	74.47	72.38	34.12	39.35
450	39.62	33.29	91.28	93.59	50.52	49.71

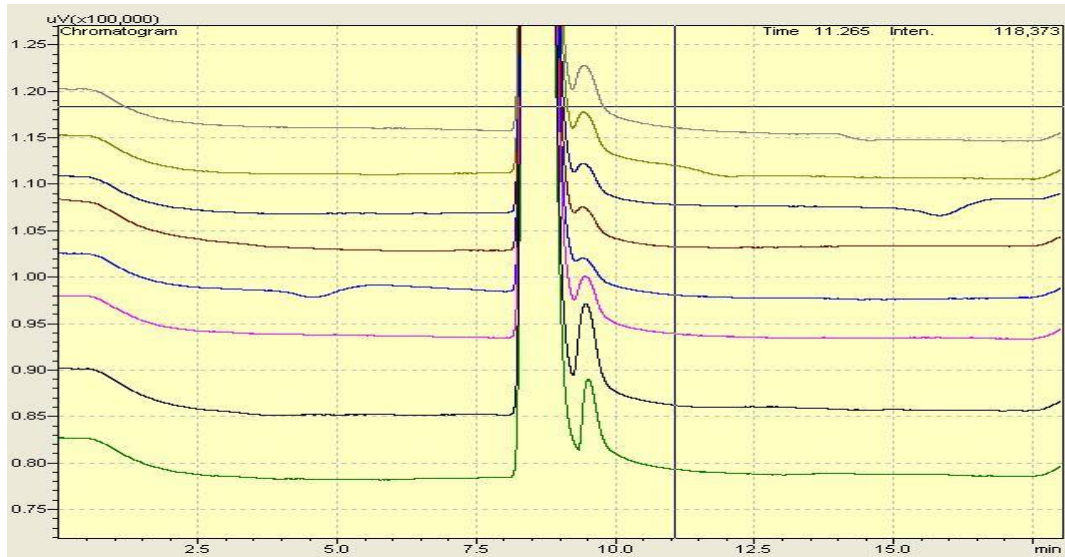
ตารางที่ ๖.6 ข้อมูล %Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.5M) ในการทดสอบ
ประสิทธิภาพ

Temp (°C)	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	4.47	2.47	0.00	0.00
150	0.00	0.00	5.77	6.44	0.00	0.00
200	43.11	40.78	12.17	10.60	0.00	0.00
250	56.50	49.97	15.24	14.48	0.00	0.00
300	55.80	44.05	15.52	21.72	11.66	19.18
350	51.01	38.21	50.04	50.45	17.58	25.46
400	43.35	29.11	79.52	74.56	35.42	40.91
450	38.56	26.21	94.98	95.00	52.38	53.21

ภาคผนวก ข

ข้อมูลพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการทดลอง

การเปรียบเทียบปริมาณของ NO ที่เครื่อง GC/ECD สามารถตรวจวัดได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงในรูปแบบที่ ข.1



รูปที่ ข.1 การเปลี่ยนแปลงของพีค NO ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.2M)

โดยในแต่ละอุณหภูมิจะทำการเก็บแก๊สตัวอย่าง 3 ครั้ง ให้มี peak area ที่เท่ากัน แสดงในรูปแบบที่ ข.2



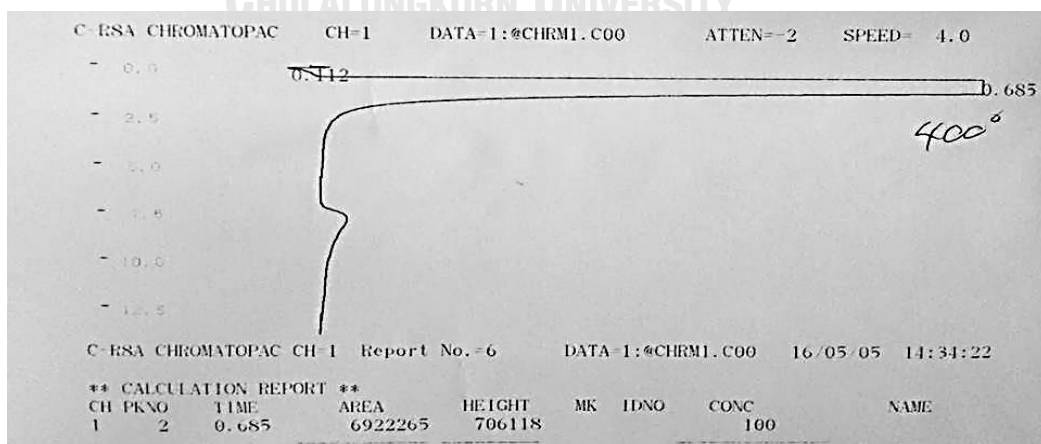
รูปที่ ข.2 พีค NO จากการเก็บแก๊สตัวอย่าง 3 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 150 °C ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 (0.2M)

การหาค่าพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด FID ทั้งขาเข้าและขาออกจากท่อปฏิกรณ์ โดยจะทำการกำหนดให้ขาเข้าท่อปฏิกรณ์มีพื้นที่ใต้กราฟประมาณ 300000 ซึ่งจะมีค่าความเข้มข้นอยู่ที่ 200 ppm แสดงในรูปที่ ข.3



รูปที่ ข.3 ตัวอย่างข้อมูลที่วัดได้จาก FID ซึ่งแสดงตำแหน่งที่เกิดพีก และพื้นที่ใต้กราฟของโพลูอินทั้งขาเข้าและออกจากท่อปฏิกรณ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่อุณหภูมิ 350 °C

การหาค่าพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD ซึ่งจะเก็บแก๊สตัวอย่างจากขาออกจากท่อปฏิกรณ์ แสดงในรูปที่ ข.4



รูปที่ ข.4 ตัวอย่างข้อมูลที่วัดได้จาก TCD ซึ่งแสดงตำแหน่งที่เกิดพีกและพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่อุณหภูมิ 400 °C

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกฤตยณัฐ เหล่าเลิศรัตนาก เกิดวันจันทร์ที่ 11 มกราคม พ.ศ.2536 ภูมิลำเนาอยู่ที่ 10 ถ.เทศบาล 2 ต.ตลาดหลวง อ.เมืองอ่างทอง จ.อ่างทอง จบการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจาก โรงเรียนสตรีอ่างทอง จากนั้นเข้าศึกษาต่อที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี จนได้รับปริญญาหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ในปี พ.ศ.2558 และได้เข้าศึกษาต่อที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

