

การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์สำหรับการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา
MoO₃/TiO₂ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดซัลฟิวริกและออกแบบมาเพื่อใช้ในปฏิกิริยา SCR ในการ
รีดิวซ์ NO_x ด้วย NH₃



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Evaluation of kinetics parameters of toluene oxidation over $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts
modified with H_2SO_4 and designed for SCR reaction of NO_x by NH_3



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

Department of Chemical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์สำหรับการ
ออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับ
การปรับสภาพด้วยกรดซัลฟิวริกและออกแบบมาเพื่อใช้ใน
ปฏิกิริยา SCR ในการรีดิวซ์ NO_x ด้วย NH_3

โดย

น.ส.นภสร นารอด

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติศุภกร)

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

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม)

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

นภสร นารอด : การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์สำหรับการออกซิไดซ์โทลูอีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดซัลฟิวริกและออกแบบมาเพื่อใช้ในปฏิกิริยา SCR ในการรีดิวซ์ NO_x ด้วย NH_3 . (Evaluation of kinetics parameters of toluene oxidation over $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts modified with H_2SO_4 and designed for SCR reaction of NO_x by NH_3) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร. ธรารธร มงคลศรี

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ บนตัวรองรับ TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลาย H_2SO_4 เข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ในการทำปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption, XRD, NH_3 -TPD และ SEM-EDX การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาทำในช่วงอุณหภูมิ 120 ถึง 400°C โดยใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วยโทลูอีนเข้มข้น 300 ถึง 400 ppm, O_2 เข้มข้น 3, 12 และ 21 %vol ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งอุณหภูมิคงที่ จากการศึกษาพบว่าเมื่อพิจารณาผลของ O_2 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 3 ถึง 12 % ค่า %Toluene conversion เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อเพิ่ม O_2 ความเข้มข้น 12 ถึง 21 % กลับไม่ได้เพิ่มขึ้นมากเมื่อเทียบกับช่วงแรกที่มีความเข้มข้นของ O_2 ต่ำ พฤติกรรมนี้อาจบ่งชี้ได้ว่าเกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกของแบบจำลอง REDOX และแม้ว่า %Toluene conversion จะสูง แต่กลับพบ CO_2 ในปริมาณที่ต่ำจนไม่สามารถคำนวณหาปริมาณพื้นที่ที่แน่นอนได้ แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์โทลูอีนนั้น อาจกลายเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีจุดเดือดสูง เมื่อพิจารณาผลของค่าทางจลนศาสตร์ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรด H_2SO_4 ในทุกความเข้มข้นของ O_2 ปฏิกิริยาเกิดขึ้นด้วยกัน 2 ปฏิกิริยา คือปฏิกิริยาแรกมีค่า E_a ต่ำที่อยู่ในช่วง 21 ถึง 27 kJ/mol ซึ่งตรวจพบได้ในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 275°C และปฏิกิริยาที่ 2 มีค่า E_a ที่สูงที่อยู่ในช่วง 56 ถึง 68 kJ/mol ซึ่งเห็นได้ในช่วงอุณหภูมิ 275 ถึง 400°C สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรด H_2SO_4 พบว่าที่ความเข้มข้น O_2 ต่ำคือ 3 % นั้น ยังคงพบการเกิดปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยา แต่เมื่อความเข้มข้นของ O_2 สูงขึ้น กลับพบว่าปฏิกิริยาที่มีค่า E_a สูง จะเกิดปฏิกิริยาเพียงปฏิกิริยาเดียว

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6170195021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD:

Napasorn Narod : Evaluation of kinetics parameters of toluene oxidation over $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts modified with H_2SO_4 and designed for SCR reaction of NO_x by NH_3 . Advisor: Assoc. Prof. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.

This research studied toluene oxidation over $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts. The TiO_2 support was modified with H_2SO_4 concentration 0, 0.2 and 0.5 M. The catalysts were prepared using wet impregnation method. The catalysts were characterized using N_2 physisorption, XRD, NH_3 -TPD and SEM-EDX techniques. The catalytic activity was evaluated in range 120-400°C in an isothermal fixed-bed reactor. The reactant gas composed of 300-400 ppm toluene, 3, 12, or 21%vol O_2 , and balanced with N_2 . The results showed a significant increase in toluene conversion when the O_2 concentration increased from 3-12%, but a slight increase when the O_2 concentration was increased from 12-21%. This behavior suggested that toluene oxidation proceeded via the REDOX mechanism. At high toluene conversion, only a small amount of CO_2 appeared in the effluent stream. This finding suggested that the primary products was likely to be some high boiling point organic compounds. Kinetics parameters evaluation found that in case of the unmodified catalyst, 2 reaction pathways appeared at every O_2 concentration, the first reaction having low E_a , i.e. 21-27 kJ/mol, appeared in range 150-275°C, the second reaction having higher E_a , i.e. 56-68 kJ/mol appeared when the temperature was higher than 275°C. For the modified catalysts, 2 reaction pathways could be seen clearly at 3 %vol O_2 . At high O_2 concentration, only the second reaction could be observed.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.ธรรธร มงคลศรี สำหรับความช่วยเหลือและการแก้ปัญหาระหว่างทำการทดลอง รวมถึงให้คำชี้แนะ คำแนะนำ และข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการเขียนวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ได้ ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติศุภกร รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สร้อยพัชรา สร้อยสุวรรณ สำหรับคำแนะนำเพื่อให้งานวิจัยฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณเพื่อนในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกคน สำหรับความช่วยเหลือทุกอย่าง และกำลังใจที่มีให้ตลอด จนสามารถก้าวผ่านอุปสรรคไปได้ สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณครอบครัว สำหรับการสนับสนุนด้านการศึกษา

นภสร นารอด



สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3. ขอบเขตงานวิจัย.....	4
1.4. โครงสร้างของวิทยานิพนธ์.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1. ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation).....	6
2.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (Metal oxide).....	7
2.3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	8
2.3.1. งานวิจัยที่ทดสอบความสามารถของโลหะและโลหะออกไซด์ที่เคลือบฝังลงบนตัวรองรับ ที่แตกต่างกันในปฏิกิริยาต่างๆ.....	8
2.3.2. งานวิจัยที่ศึกษาผลของกัมมันต์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะออกไซด์.....	9

2.3.3. งานวิจัยที่ทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR.....	10
2.3.4. งานวิจัยที่ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันเพื่อนำไปสร้างโมเดลและประมาณค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์.....	11
2.3.5. งานวิจัยที่ศึกษาแบบจำลองโมเดลต่างๆ และค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน	11
2.4. สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์.....	13
3.1. แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood	13
3.2. แบบจำลอง Eley-Rideal.....	14
3.3. แบบจำลอง REDOX	17
บทที่ 4 วิธีการทดลอง	19
4.1. สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	19
4.2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
4.2.1. การเตรียมตัวรองรับ TiO ₂	19
4.2.2. การปรับสภาพด้วย H ₂ SO ₄ ความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 M บนตัวรองรับ TiO ₂	20
4.2.3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation)	20
4.3. การวิเคราะห์คุณลักษณะและคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
4.3.1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption	21
4.3.2. การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)	21
4.3.3. การวัดปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรด และความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH ₃ -Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD) ..	22

4.3.4. การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).....	22
4.4. การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
4.4.1. สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา	22
4.4.2. การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation)	23
4.5. การประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ (Kinetics parameters).....	25
บทที่ 5 การวิเคราะห์และการวิจารณ์ผลการทดลอง.....	26
5.1. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
5.1.1. การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
5.1.2. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
5.1.3. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
5.1.4. การวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
5.2. ผลการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
5.3. ผลการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
5.4. ตัวแปรทางจลนศาสตร์ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
5.5. ตัวแปรทางจลนศาสตร์ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
บทที่ 6 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	47
6.1. สรุปผลการทดลอง	47
6.2. ข้อเสนอแนะ	48
ภาคผนวก.....	49
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	50

ภาคผนวก ข กราฟปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH₃-
Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD)..... 52

ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐานของโทลูอีน (Calibration curve of toluene)..... 56

 ค.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการสร้าง Calibration curve ของโทลูอีน 56

 ค.2 กราฟมาตรฐานโทลูอีน 56

ภาคผนวก ง ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 59

ภาคผนวก จ กราฟ N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา 62

บรรณานุกรม..... 66

ประวัติผู้เขียน..... 71



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	19
ตารางที่ 4.2	ชื่อสารเคมีหรือแก๊สที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	23
ตารางที่ 5.1	ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา	26
ตารางที่ 5.2	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
ตารางที่ 5.3	ผลการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	29
ตารางที่ 5.4	ค่า E_a และ k_0 ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ที่ไม่ได้ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %	38
ตารางที่ 5.5	ค่า E_a และ k_0 ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.2 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %.....	41
ตารางที่ 5.6	ค่า E_a และ k_0 ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %.....	43
ตารางที่ 5.7	ค่า E_a และ k_0 ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O_2 ความเข้มข้น 15 % ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M... ..	46
ตารางที่ ค.1	ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่างๆ (ppm).....	57
ตารางที่ ง.1	ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %vol ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน	59
ตารางที่ ง.2	ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.2 M ที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12, 21 %vol ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	60
ตารางที่ ง.3	ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M ที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12, 21 %vol ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	61

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ในกรณีของแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood	14
รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ในกรณีของแบบจำลอง Eley-Rideal	16
รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ในกรณีของแบบจำลอง REDOX.....	18
รูปที่ 4.1 แผนผังระบบการทดสอบการกำจัดโทลูอิน.....	24
รูปที่ 5.1 รูปแบบผลึกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ที่ปรับสภาพด้วย H ₂ SO ₄ ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ตามลำดับ.....	28
รูปที่ 5.2 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ปรับสภาพด้วย H ₂ SO ₄ ความเข้มข้น 0 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O ₂ ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %.....	30
รูปที่ 5.3 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ปรับสภาพด้วย H ₂ SO ₄ ความเข้มข้น.....	31
รูปที่ 5.4 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ปรับสภาพด้วย H ₂ SO ₄ ความเข้มข้น 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O ₂ ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %.....	31
รูปที่ 5.5 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ปรับสภาพด้วย H ₂ SO ₄ ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O ₂ ความเข้มข้น 3 %.....	32
รูปที่ 5.6 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ปรับสภาพด้วย H ₂ SO ₄ ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O ₂ ความเข้มข้น 12 %.....	33
รูปที่ 5.7 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ปรับสภาพด้วย H ₂ SO ₄ ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O ₂ ความเข้มข้น 21 %.....	33
รูปที่ 5.8 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O ₂ ความเข้มข้น 15 %.....	35
รูปที่ 5.9 ค่าการเลือกเกิดของ CO ₂ จากปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O ₂ ความเข้มข้น 15 %	35

รูปที่ 5.10 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3 %	37
รูปที่ 5.11 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 12 %	37
รูปที่ 5.12 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 21 %	38
รูปที่ 5.13 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3 %	39
รูปที่ 5.14 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 12 %	40
รูปที่ 5.15 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 21 %	40
รูปที่ 5.16 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3 %	42
รูปที่ 5.17 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 12 %	42
รูปที่ 5.18 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 21 %	43
รูปที่ 5.19 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O_2 ความเข้มข้น 15 %	44
รูปที่ 5.20 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O_2 ความเข้มข้น 15 %	45
รูปที่ 5.21 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O_2 ความเข้มข้น 15 %	45
รูปที่ ข.1 กราฟ Calibration curve ของ NH_3	52
รูปที่ ข.2 กราฟ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0 M)	53
รูปที่ ข.3 กราฟ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 (0.2 M)	53

รูปที่ ข.4 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)..... 54

รูปที่ ข.5 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0 M) 54

รูปที่ ข.6 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2 M) 55

รูปที่ ข.7 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M) 55

รูปที่ ค.1 กราฟ Calibration curve ของโกลูอินที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-1200 ppm 58

รูปที่ จ.1 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M)..... 62

รูปที่ จ.2 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M)..... 63

รูปที่ จ.3 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)..... 63

รูปที่ จ.4 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0 M)... 64

รูปที่ จ.5 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2 M) 64

รูปที่ จ.6 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M) 65



บทที่ 1

บทนำ

1.1. ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบันมีการเจริญเติบโตของเศรษฐกิจโดยเฉพาะในภาคอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว ผลกระทบที่ตามมาคือการปล่อยแก๊สที่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศในปริมาณที่มากออกสู่ชั้นบรรยากาศ ซึ่งแหล่งกำเนิดของแก๊สเหล่านี้มีหลายแห่ง เช่น แก๊สไอเสีย (fuel gases) จากการเผาไหม้ ถ่านหินที่ถูกปล่อยจากโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งมีองค์ประกอบของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (Nitrogen monoxide หรือ NO) เป็นหลัก [1] รวมถึงแก๊สไอเสียที่ถูกปล่อยจากยานพาหนะ กระบวนการทางปิโตรเคมี การบำบัดน้ำเสียและการกำจัดขยะ ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดของสารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds หรือ VOCs) โดยแก๊สเหล่านี้ อาจก่อให้เกิดผลเสียต่อร่างกายมนุษย์ จึงต้องมีการลดความเข้มข้นของสารเหล่านี้ให้มีค่าตามค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้ หรือต้องมีการเปลี่ยนให้เป็นสารตัวอื่นเพื่อลดหรือกำจัดความเป็นพิษของสารเหล่านี้ก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ [2, 3]

วิธีที่ใช้ในการกำจัดสาร VOC แบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มของ Non-destructive คือ สาร VOC ยังคงอยู่ โดยจะไม่มีการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมี และกลุ่มของ Destructive คือ เปลี่ยนสาร VOC ให้กลายเป็นสารอื่นที่มีความเฉื่อย หรือสารที่มีความอันตรายน้อยลง ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจัดอยู่ในกลุ่มนี้ ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้กับสารที่ก่อให้เกิดมลพิษที่อยู่ในสายแก๊ส และสารเหล่านี้จะถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ไปเป็นโมเลกุลของ CO₂ และ H₂O ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม กระบวนการกำจัดสาร VOC ส่วนใหญ่ถูกนำไปประยุกต์ใช้กับสารก่อให้เกิดมลพิษที่มีความเข้มข้นต่ำ ในกรณีนี้การทำงานที่อุณหภูมิต่ำก็มีความสำคัญ ด้วยเหตุผลนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวจึงเป็นที่ต้องการ [2] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดสาร VOC แบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มของโลหะทรานซิชันออกไซด์ (Transition metals based oxide) เช่น Co, Cu, Mn และกลุ่มของโลหะมีตระกูล (noble metals) เช่น Pt, Pd, Rh [4-7] อย่างไรก็ตามด้วยราคาของโลหะมีตระกูลที่สูงมาก นักวิจัยหลายท่านจึงหันมาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของโลหะทรานซิชันออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ [8-13]

แก๊สไอเสีย (flue gases) จากหน่วยผลิตอื่นที่มีการปนเปื้อนด้วยสาร VOCs นั้น มีความดันต่ำ อุณหภูมิต่ำ ความเข้มข้นของสาร VOCs ต่ำ รวมถึงอัตราการไหลของแก๊สมีค่าต่ำด้วยเช่นกัน ดังนั้นจึงสามารถผสมแก๊สที่มีสาร VOCs ปนเปื้อน เข้าไปยังแก๊สปล่อยทิ้งจากการเผาไหม้ที่มาจากการผลิตกระแสไฟฟ้าเพื่อเข้าสู่ระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction หรือ SCR) ซึ่งมีแก๊สที่ไหลผ่านเป็นแก๊สร้อนที่อุณหภูมิสูง มีอัตราการไหลที่สูง และมีความดันที่ไม่สูงมากนักได้โดยตรง โดยที่ไม่ต้องใช้เวลาพลังงานมากในการเพิ่มความดัน และไม่จำเป็นต้องมีการเพิ่มอุณหภูมิให้กับแก๊สที่มีสาร VOCs ปนเปื้อนอยู่เพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์ และแม้ว่าอุณหภูมิของแก๊ส VOCs จะต่ำ ก็ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิและอัตราการไหลของแก๊สปล่อยทิ้งหลังจากการผสมกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในปฏิกิริยารีดักชันของ NO ด้วย NH_3 ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะ V, Mo, Fe, Cu และ Mn บนตัวรองรับ TiO_2 [14] ในที่นี้จะมีการแบ่งออกเป็น 3 ชนิด โดยแต่ละชนิดมีช่วงอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับแก๊สร้อนในสถานะต่างๆ ซึ่งมาจากวิธีการผลิตไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ได้แก่ โมลิบดีนัม (Molybdenum หรือ Mo) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับระบบ SCR ซึ่งจะทำงานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 200 ถึง 300°C เหมาะกับระบบที่มีแก๊สร้อนอุณหภูมิต่ำและมีแก๊ส SO_2 สูง เช่น ระบบการเผาไหม้ถ่านหิน ในส่วนของวานาเดียม (Vanadium หรือ V) มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิปานกลาง 300 ถึง 350°C เช่น ระบบการทำงานของโรงไฟฟ้าพลังงานความร้อนร่วม (combined cycle power plant) และทังสเตน (Tungsten หรือ W) ทำงานได้ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิสูง 350 ถึง 450°C เช่น ระบบการผลิตไฟฟ้ากังหันก๊าซ (Gas turbine) อย่างไรก็ตามในช่วงของอุณหภูมิต่ำ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาอาจไม่สูงมากนักเนื่องจากทังสเตนไม่ใช่ตัวออกซิไดซ์ที่แรง

จากการศึกษาวิจัยก่อนหน้าที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ซึ่งตัวรองรับ TiO_2 มีการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid หรือ H_2SO_4) ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) ร่วมกับระบบ SCR นั้นพบว่าทำให้เพิ่มความสามารถในการออกซิไดซ์หรือกำจัดโทลูอินได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่ค่าการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าต่ำ [15] เนื่องจากอาจเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) ระหว่างโทลูอินและแอมโมเนีย ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) หรืออาจเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) แต่ยังไม่มีการพิจารณาถึงแบบจำลองกลไกการเกิดปฏิกิริยาและค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ (Kinetics parameters) นั่นคือค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a) และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Pre-exponential factor, k_0)

รวมถึงเวลาที่แก๊สเจอกับตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time) ในระดับห้องปฏิบัติการ นั้นสั้นมาก ประมาณ 10 ถึง 20 เท่า เมื่อเทียบกับระดับโรงงานต้นแบบ

งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาคู่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ซึ่งตัวรองรับ TiO_2 มีการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้า พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SCR เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ซึ่งสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้อยู่แล้ว รวมถึงสามารถใช้ได้ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ในการกำจัดโทลูอินซึ่งเป็นสาร VOC และเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของงานวิจัยนี้ เนื่องจากโมเลกุลของโทลูอินประกอบด้วยสองโครงสร้างซึ่งมีการเข้าทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ต่างกัน เนื่องจากหมู่เมทิล (Methyl group) สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่าวงแหวนของโทลูอิน แต่การเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งหมู่เมทิล ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) แม้ว่าโครงสร้างของวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic ring) ยากต่อการถูกทำให้แตกออก แต่สามารถทำให้โมเลกุลของโทลูอินแตกออกเป็นผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ได้ ทำให้ได้เกิดเป็นปฏิกิริยาที่ต้องการได้ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 นั้น เพื่อเพิ่มความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของวงแหวนอะโรมาติกที่มีหมู่แอลคิล (Alkyl aromatic) สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดิบบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด งานวิจัยนี้ยังมีการขยายขอบเขตเพื่อประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน เพราะจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องส่วนใหญ่ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ยังไม่เคยมีการศึกษาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการทำนายว่าการออกซิไดซ์โทลูอินนั้นทำได้อย่างสมบูรณ์หรือไม่ รวมถึงนำค่าเหล่านี้ไปใช้ออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ในระดับโรงงานต้นแบบต่อไป

1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1. เพื่อศึกษาการประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์สำหรับการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับออกแบบมาเพื่อรีดิวซ์ไนโตรเจนออกไซด์ในปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง

1.2.2. เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของ O_2 ในช่วง 3, 12 และ 21 %vol และความเข้มข้นของโทลูอินที่มีผลต่อ %Toluene conversion โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ตัวรองรับ TiO_2 ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M

1.3. ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ด้วยสารตั้งต้นเกลือ $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ เพื่อเตรียมโลหะออกไซด์ MoO_3 เพื่อเคลือบฝังบนตัวรองรับ TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation)

1.3.2. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ Nitrogen Physisorption, X-Ray Diffraction (XRD), NH_3 -Temperature Programmed Desorption และ Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDX)

1.3.3. การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ด้วยปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน ในการกำจัดโทลูอีน ทำการทดสอบในระบบแก๊สผสมที่มีอัตราการไหลรวมเป็น 200 mL/min ประกอบด้วยโทลูอีนความเข้มข้น 300 ถึง 400 ppm แก๊สออกซิเจนความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %vol และส่วนที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจน ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 120 ถึง 400°C โดยทำการวัดความเข้มข้นของโทลูอีนทั้งขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์

1.3.3. การประเมินค่าทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน ในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 400°C คำนวณโดยใช้สองสมมติฐานคือ สมมติฐานแรก ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order) จากความจริงที่ว่าในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นของออกซิเจนมากกว่าโทลูอีนมาก จึงให้ความเข้มข้นของออกซิเจนคงที่ และสมมติฐานที่สอง ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในสถานะที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal fixed-bed reactor)

1.4. โครงสร้างของวิทยานิพนธ์

โครงสร้างของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ประกอบด้วย

- บทที่ 1 บทนำ ประกอบด้วย ที่มาและความสำคัญ วัตถุประสงค์ ขอบเขตของงานวิจัย และโครงสร้างของวิทยานิพนธ์
- บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- บทที่ 3 แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
- บทที่ 4 วิธีการทดลอง
- บทที่ 5 การวิเคราะห์และการวิจารณ์ผลการทดลอง
- บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ
- ภาคผนวก ประกอบด้วย การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา กราฟปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ของโทลูอีน ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และกราฟ N_2 Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา

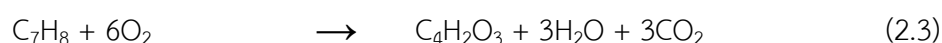
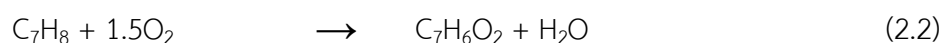
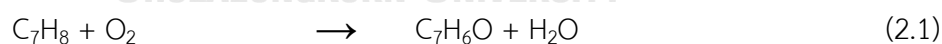
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

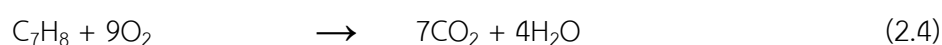
เนื้อหาในบทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ประกอบไปด้วย การอธิบายเกี่ยวกับ ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ตัวรองรับไทเทเนียม ไดออกไซด์ (Titanium dioxide) งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ งานวิจัยที่เติมกรดซัลฟิวริกลงบนพื้นผิว ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อเพิ่มความเป็นกรด งานวิจัยที่ใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน งานวิจัยที่อธิบายถึงการคำนวณหาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของ โทลูอินออกซิเดชันที่ใช้ออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ และสรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation)

ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันคือ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ระเหยง่ายจำพวก สารประกอบอะโรมาติก (Aromatics) ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน และเบนซีน โดยโทลูอินสามารถ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ที่ตำแหน่งหมู่เมทิล (Methyl group: $-CH_3$) ที่เกาะอยู่บนวงแหวน ทำให้ เกิดผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนไดออกไซด์ หรืออาจเรียกว่าสารประกอบออกซิเจน (Oxygenated Compound) สามารถเปลี่ยนเป็นเบนซาลดีไฮด์ (Benzaldehyde: C_7H_6O) กรดเบนโซอิก (Benzoic acid: $C_7H_6O_2$) และมาลิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) ในขณะที่เบนซีนจะไม่เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน หรือเกิดได้ยากกว่า เนื่องจากโครงสร้างวงแหวนของเบนซีนมีความเสถียรมากกว่า เรียก ปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาการเผาไหม้บางส่วน (Partial Combustion) แสดงดังสมการที่ (2.1) ถึง (2.3)



ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดในระดับหนึ่ง ทำให้เกิดการออกซิไดซ์ที่ตำแหน่ง วงแหวนของโทลูอิน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ (Total Combustion) แสดงดังสมการที่ (2.4)



2.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (Metal oxide)

สารประกอบจำพวกโลหะออกไซด์ถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายจำพวกสารประกอบอะโรมาติก (Aromatics) ได้แก่ โทลูอิน เบนซีน และไซลีน เนื่องจากมีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยความสามารถของการเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีขึ้นอยู่กับปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์แต่ละชนิด รวมถึงความแรงของตำแหน่งที่มีความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (acid strength)

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างกับสารตั้งต้น โดยส่วนใหญ่ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว) สารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดต้องเกิดการดูดซับทางเคมี (chemisorption) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้คือการสร้างพันธะทางเคมีระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับตำแหน่งที่มีความว่องไว (active sites) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลายเป็น surface species ก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์

ในงานวิจัยนี้มีเลือกใช้ MoO_3 เนื่องจาก MoO_3 ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางในปฏิกิริยาที่สำคัญต่างๆ ในภาคอุตสาหกรรม ได้แก่ กระบวนการกำจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (hydrodesulfurization หรือ HDS) ปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเจาะจง (Selective oxidation) และเมตาทีซิสโอเลฟิน (Metathesis of olefins) รวมถึง MoO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรวบรวมมาเพื่อระบบ SCR ที่มีช่วงอุณหภูมิในการทำงาน 200 ถึง 300°C และ MoO_3 ยังเป็นโลหะทรานซิชันออกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดสาร VOC เนื่องจากความสามารถในการเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยในหลายๆ ปฏิกิริยาที่มีการใช้ MoO_3 ในการเร่งปฏิกิริยา ส่วนใหญ่นำโลหะออกไซด์ที่มีความว่องไวนี้ไปใช้กับตัวรองรับที่เป็นออกไซด์ เช่น Al_2O_3 , TiO_2 และ SiO_2 หรือนำไปผสมกับ VO_2 [16] จากงานวิจัยก่อนหน้า MoO_3 ได้ถูกนำมาใช้ทดสอบกับปฏิกิริยาโทลูอินร่วมกับระบบ SCR พบว่าสามารถทำปฏิกิริยาได้ [15]

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ไทเทเนีย (Titania) ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ เช่น สีทาบ้าน ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงการนำมาเป็นส่วนประกอบอาหาร เนื่องจาก TiO_2 ไม่มีความเป็นพิษ ราคาถูก มีความเสถียรทางเคมีสูง และถูกใช้ในกระบวนการออกซิเดชัน [17] โครงสร้างของ TiO_2 มีทั้งรูปแบบของความเป็นผลึก (crystalline) และความเป็นอสัณฐาน (amorphous) โดยโครงสร้างความเป็นผลึกแบ่งออกเป็น

3 เฟส ได้แก่ เฟสแรกคือรูไทล์ (Rutile) ประกอบด้วยโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัล (Tetragonal) ที่มีขนาดเล็กกว่า 11 nm มีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่สูง สามารถพบได้ที่อุณหภูมิระหว่าง 400-800°C รูไทล์ได้มีการนำมาศึกษามากที่สุด และเป็นที่ยอมรับมากที่สุดจากทั้ง 3 เฟสนี้ เฟสที่สองคืออนาเทส (Anatase) ประกอบด้วยโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัล (Tetragonal) ที่มีขนาดใหญ่กว่า 35 nm มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาสูง หากได้รับความร้อนที่สูงกว่า 550°C โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์ได้ เฟสที่สามคือบรูคไคต์ (Brookite) ประกอบด้วยโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) ที่มีขนาดผลึกระหว่างเฟสรูไทล์และอนาเทส มีความเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่ต่ำ หากได้รับความร้อนที่สูงกว่า 750°C โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนเป็นเฟสรูไทล์ได้เช่นกัน โดยการเปลี่ยนเฟสของทั้งอนาเทสและบรูคไคต์ไปเป็นเฟสรูไทล์ ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ การเกิดขึ้นของสารที่ไม่บริสุทธิ์ ขนาดของอนุภาค และออกไซด์ที่อยู่บนสารตัวอื่นๆ ที่ถูกใช้เป็นตัวรองรับ [18]

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ TiO_2 ชนิด P25 ที่มีโครงสร้างผลึกผสมระหว่างเฟสรูไทล์และอนาเทสมาใช้เป็นตัวรองรับ เนื่องจากมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาและมีพื้นที่ผิวที่สูง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ต้องการเคลือบฝัง (Impregnation) ลงไปนั้น สามารถทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้น รวมถึงทำให้โลหะออกไซด์มีการกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดียิ่งขึ้นด้วย

2.3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.3.1. งานวิจัยที่ทดสอบความสามารถของโลหะและโลหะออกไซด์ที่เคลือบฝังลงบนตัวรองรับที่แตกต่างกันในปฏิกิริยาต่างๆ

He และคณะ [19] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Mo-modified $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for benzene catalytic combustion โดยจากศึกษาพบว่า การเติม Mo จะช่วยปรับปรุงความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ อย่างมีประสิทธิภาพ โดยช่วยเพิ่มการกระจายตัวของ Pd ที่เป็นสารที่มีความว่องไว ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ผ่านการเคลือบฝัง Mo ลงบน $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าเมื่อนำไปทดสอบในระบบการเผาไหม้ที่ใช้ตัวปฏิกิริยา (Catalytic combustion) โดยมีสารตั้งต้นคือ Benzene พบว่าจะได้ %Benzene conversion เท่ากับ 90 ที่อุณหภูมิต่ำที่ 190°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าถึง 45°C เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ในสภาวะเดียวกัน อีกทั้งยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0 % Pd-5 % Mo/ Al_2O_3 มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 2.0 % Pd/ Al_2O_3

Teimouri และคณะ [20] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Characterization and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on $ZrO_2-\gamma-Al_2O_3$ for ammoxidation of toluene ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม MoO_3 ในปริมาณระหว่าง 6.6 ถึง 25 wt% ลงบนตัวรองรับ $ZrO_2-\gamma-Al_2O_3$ เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝัง การทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินแอมมอกซิเดชัน (Toluene ammoxidation) ถูกทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (tube reactor) ที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ โดยความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3 (20.0 %wt) $ZrO_2-\gamma-Al_2O_3$ แสดงถึงการทำปฏิกิริยาโทลูอินแอมมอกซิเดชันที่ดีที่สุดซึ่งเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์หลักคือเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ยิ่งไปกว่านั้น การเพิ่มขึ้นของปริมาณ MoO_3 จาก 6.6 ไปจนถึง 25.0 %wt เพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงที่อุณหภูมิ $400^\circ C$ ค่าการเปลี่ยนแปลงของโทลูอิน (Toluene conversion) เท่ากับ 68.5 % ทำให้ได้ค่าการเลือกเกิดเป็นเบนโซไนไตรล์ (Selectivity to Benzonitrile) เท่ากับ 67 % ในขณะที่อุณหภูมิ $300^\circ C$ ค่าการเปลี่ยนแปลงของโทลูอิน (Toluene conversion) เท่ากับ 64.6 % และค่าการเลือกเกิดเป็นเบนโซไนไตรล์ (Selectivity to Benzonitrile) เท่ากับ 58.6 %

Mongkhonsi และคณะ [21] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Oxidation of anhydrides over MgO promoted cobalt and vanadium oxide catalysts ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอนไฮไดรด์ (Anhydride compound) ได้แก่ พทาสิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) บนตัวเร่งปฏิกิริยา CoO_3-MgO/Al_2O_3 และ V_2O_5-MgO/TiO_2 ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CoO_3 และ V_2O_5 ที่ได้รับการเสริมด้วย MgO มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้กับการเสริมด้วย MgO

2.3.2. งานวิจัยที่ศึกษาผลของกำมะถันต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

Choo และคณะ [22] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Characteristics of V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 for selective catalytic reduction of NO by NH_3 ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 บนตัวรองรับซัลเฟต TiO_2 (ST) ตัวรองรับ TiO_2 ที่ไม่มีกำมะถัน (P25) และตัวรองรับ TiO_2 ที่ไม่มีกำมะถัน แต่มีการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 3 % (P25S) ในปฏิกิริยารีดักชัน NO ด้วย NH_3 ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกำมะถัน ได้แก่ ST-500 และ P25S-500 แสดงความสามารถในการกำจัด NO ที่สูงกว่า P25 ที่ไม่มีกำมะถัน บ่งชี้ได้ว่าซัลเฟตบนพื้นผิวของตัว

รองรับ TiO_2 มีบทบาทสำคัญในการกำจัด NO รวมถึงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ST-500 ที่ประกอบด้วยกำมะถัน 1.8 % มีความสามารถในการกำจัด NO ได้ดีกว่า P25S-500 ที่ประกอบด้วยกำมะถัน 1.1 %

Okazaki และคณะ [14] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Effect of Sulfated ion on the Catalytic Activity of $\text{Mo}_x\text{-TiO}_2$ for the Reduction of NO by NH_3 ศึกษาการเติมซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยารีดักชันของ NO ด้วย NH_3 ที่อุณหภูมิ 150 ถึง 500°C พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2$, $\text{VO}_x\text{-TiO}_2$ และ $\text{MoO}_x\text{-TiO}_2$ เพิ่มขึ้นเมื่อเติมซัลเฟตเพียงเล็กน้อย แต่ความว่องไวของ $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ และ $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ กลับทำให้ช้าลง ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น พบว่าตัวรองรับ TiO_2 แสดงค่า NO conversion เกือบ 100 % เมื่อมีการเติมซัลเฟตเพียงเล็กน้อย

2.3.3. งานวิจัยที่ทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR

Keawmanee [23] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Simultaneous elimination of NO and toluene over MO_3/TiO_2 catalyst doped with MgO ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงของ NO ร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา MO_3/TiO_2 และ MO_3/TiO_2 ที่มีการเสริม MgO ด้วยวิธีการเคลือบฝูแบบเปียก อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 120 ถึง 450°C พบว่าปริมาณของ MgO ที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MO_3/TiO_2 ที่มี Mo ปริมาณ 11 %wt คือ 0.3 ถึง 0.6 %wt เพราะถ้ายิ่งเติมเบสเข้าไปมากเกินไป จะไปทำลายตำแหน่งที่เป็นกรดซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวในการออกซิไดซ์โทลูอิน และที่อุณหภูมิสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสริมด้วย MgO เกิดเบนโซโนไตรล์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

Yasadayan [15] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Modification of $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst by sulfuric acid treatment for the simultaneous removal of nitric oxide and toluene ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MO_3/TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ด้วยวิธีการเคลือบฝูแบบเปียก ในการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอินในแก๊สปล่อยทิ้ง ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 120 ถึง 450°C ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MO_3/TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.2 M ให้ค่า %NO conversion สูงที่สุดในปฏิกิริยา SCR และปฏิกิริยารวม ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา MO_3/TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.5 M ให้ค่า %Toluene conversion สูงที่สุด และเพิ่ม

ปริมาณการเลือกเกิดเป็น CO_2 ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน และยังพบว่าโทลูอินทำให้กำจัดไนโตรเจนออกไซด์ได้ดีที่อุณหภูมิสูง และยังตรวจพบสารเบนโซไนโตรล์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันของโทลูอิน ในช่วงอุณหภูมิ 250 ถึง 450°C

2.3.4. งานวิจัยที่ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันเพื่อนำไปสร้างโมเดลและประมาณค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์

Viinikainen และคณะ [24] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Toluene oxidation over ZrO_2 -based gasification gas clean-up catalysts: Part B. Kinetic modeling ศึกษาปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2 , Y_2O_3 - ZrO_2 และ SiO_2 - ZrO_2 ด้วยโหมด temperature-programmed ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 600°C ข้อมูลปฏิกิริยาของสารตั้งต้น 2 ชนิด (โทลูอินและออกซิเจน) และผลิตภัณฑ์ 4 ชนิด (CO_2 , H_2O , CO และ H_2) ถูกนำมาศึกษาในโมเดลทางจลนศาสตร์ที่สภาวะก่อนคงตัว (transient kinetic modeling) การวิเคราะห์ข้อมูลเชิงคุณภาพอย่างถี่ถ้วนสำคัญกว่าโมเดลทางคณิตศาสตร์ ในขั้นตอนแรกของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันคือการดูดซับของโทลูอิน (C_7H_8) เป็นสารเบนซิล (C_7H_7) ข้อมูลการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์เริ่มขึ้นอย่างช้าๆ กว่าที่ใช้ไปของโทลูอิน ดูได้จากพื้นผิวของสารมัธยันต์ (benzyl) เริ่มก่อตัวขึ้น หลังจากนั้นพื้นผิวสารเบนซิลถูกออกซิไดส์สลายกลายเป็นผลิตภัณฑ์ทั้ง 4 ชนิดอย่างรวดเร็วและต่อเนื่อง ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO และ H_2 เป็นปฏิกิริยาขั้นที่ 2 ของโมเดล ยิ่งไปกว่านั้น การศึกษานี้แสดงถึง temperature programming ที่เป็นเทคนิคที่สภาวะก่อนคงตัว เพื่อการตรวจสอบกลไกที่ครอบคลุม การพัฒนาโมเดลทางจลนศาสตร์ และการประมาณค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์

2.3.5. งานวิจัยที่ศึกษาแบบจำลองโมเดลต่างๆ และค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

Genty และคณะ [25] ได้ทำการวิจัยเรื่อง Investigation of reaction mechanism and kinetic modelling for the toluene total oxidation in presence of CoAlCe catalyst ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoAlCe mixed oxide โดยจำลองการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วย 8 โมเดล ความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 100 mg ถูกวัดค่าภายใต้การไหลอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) ที่ความดันบรรยากาศ ในการวิเคราะห์จลนศาสตร์ ความเข้มข้นของโทลูอินมีค่าระหว่าง 500 ถึง 2,000 ppm ขณะที่ความเข้มข้นของ O_2 มีค่าระหว่าง 0.3 ถึง 20 % เมื่อสารตั้งต้นไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 400°C

ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นที่ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ เริ่มการจำลองด้วยโมเดลของ Power law พบว่าค่าอันดับความถี่ของโทลูอินที่มีค่าติดลบ บ่งบอกถึงผลของตัวยับยั้ง (inhibitor) โทลูอิน ซึ่งเกิดจากการดูดซับของโทลูอินที่สูงเกินไปบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จนไม่มีที่เหลือให้ O_2 ได้เข้าไปเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หากจำลองด้วยโมเดลของ Eley-Rideal ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับโมเดลนี้ ไม่เพียงพอที่จะอธิบายผลการทดลองที่ได้จากงานก่อนหน้า รวมถึงไม่มีการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นโมเดลของ Mars Van Krevelen (REDOX) จึงได้ถูกจำลองขึ้นพบว่าโมเดลกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Mars Van Krevelen เหมาะกับปฏิกิริยานี้เพราะมีการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ และกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้มีความใกล้เคียงหรือสามารถใช้แทนกับผลการทดลองจริงได้ รวมถึงพบว่าเกิดการรีดิวซ์ของ Co_3O_4 ไปเป็น CoO ระหว่างการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าความเข้มข้นของ O_2 ต่ำ ซึ่งจากการสังเกตนี้บ่งชี้ได้ว่าโมเดล REDOX เป็นโมเดลที่มีความแม่นยำที่สุด

2.4. สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังด้วยโลหะ Mo และโลหะออกไซด์ MoO_3 จะช่วยเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในออกซิไดซ์สาร VOCs ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ได้แก่ ปฏิกิริยาการเผาไหม้ของเบนซีน และปฏิกิริยาโทลูอินแอมมอกซิเดชัน เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้มีการเคลือบฝัง และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรด H_2SO_4 ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR พบว่าที่ความเข้มข้นของ H_2SO_4 สูงสุด ให้ค่า %Toluene conversion สูงที่สุด เมื่อทำการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน พบว่ามีการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะทรานซิชันออกไซด์ ได้แก่ Zr, Y, Si และ Co based oxide รวมทั้งมีการศึกษาโมเดลต่างๆ และการหาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ อย่างไรก็ตามพบว่า งานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นยังไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3 ที่เคลือบฝังบน TiO_2 ในการศึกษาโมเดลและค่าหาตัวแปรทางจลนศาสตร์

บทที่ 3

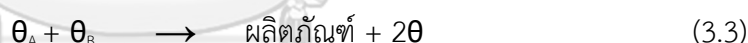
แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

เนื้อหาในบทที่ 3 แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แสดงถึงกลไกของการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกนำเสนอในรูปแบบของแบบจำลองทางจลนศาสตร์ 3 แบบจำลองต่างๆ คือ แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood แบบจำลอง Eley-Rideal และแบบจำลอง REDOX ตามลำดับ

3.1. แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood

แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาของ Langmuir-Hinshelwood เป็นแบบจำลองการทำปฏิกิริยาของโมเลกุลสองโมเลกุลที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกรณีนี้ทำการสมมติว่าเรามีสารตั้งต้นสองสาร (A และ B) โดยแต่ละสารจะต้องดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน จากนั้นสารที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ



อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับปริมาณของ A และ B ที่อยู่บนพื้นผิว สมการอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา คือ สมการ (3.3) จะมีรูปแบบ

$$-r_A = k \theta_A \theta_B \quad (3.4)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant)

ในกรณีของแก๊สสองชนิดที่แย่งกันดูดซับบนพื้นผิวเดียวกัน โดยไม่มีการแตกตัวของโมเลกุลที่ดูดซับ สัดส่วนพื้นที่ผิวที่ปกคลุมด้วยแก๊ส A (θ_A) และแก๊ส B (θ_B) ถูกนำไปหาค่าตามทฤษฎีการดูดซับของ Langmuir จะมีค่าดังนี้

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (3.5)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (3.6)$$

เมื่อ K_A คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสาร A และ K_B คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสาร B

แทนค่า θ_A และ θ_B จากสมการ (3.5) และ (3.6) ใน (3.4) จะได้

$$-r_A = \frac{kK_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad (3.7)$$

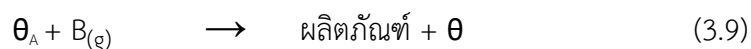
ถ้าเราควบคุมให้ความเข้มข้นของสาร B คงที่และค่อยๆเพิ่มความเข้มข้นของสาร A อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีลักษณะดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา
ในกรณีของแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood

3.2. แบบจำลอง Eley-Rideal

แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยา Eley-Rideal เป็นแบบจำลองการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลสองโมเลกุล โดยโมเลกุลสารตั้งต้น A (ในกรณีนี้เป็นโทลูอีน) ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอีกสารตั้งต้น B จาก Fluid phase (โมเลกุลแก๊ส) จะเข้าชนกับ A ที่อยู่บนพื้นผิว เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยที่ B ไม่จำเป็นต้องถูกดูดซับบนพื้นผิว ดังสมการ



อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา คือ สมการ (3.9) ซึ่งจะขึ้นกับความเข้มข้นของ A บนพื้นผิว (θ_A) และความเข้มข้นของ B ที่อยู่ในเฟสของแก๊ส (P_B) ดังสมการ

$$-r_A = k \theta_A P_B \quad (3.10)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant) ในกรณีของแก๊สดูดซับบนพื้นผิว โดยไม่มีการแตกตัวของโมเลกุลที่ดูดซับ สัดส่วนพื้นที่ผิวที่ปกคลุมด้วยแก๊ส A (θ_A) ถูกนำไปหาค่าตามทฤษฎีการดูดซับของ Langmuir จะมีค่าดังนี้

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (3.11)$$

เมื่อ K_A คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสาร A

แทนค่า θ_A จากสมการ (3.11) ลงใน (3.10) จะได้

$$-r_A = \frac{k K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A} \quad (3.12)$$

จากสมการ (3.12) จะเห็นได้ว่า ถ้าหากเราคงความเข้มข้นของ A (P_A) ให้คงที่ และเพิ่มความเข้มข้นของสาร B (P_B) ที่อยู่ในเฟสแก๊สให้สูงขึ้นเรื่อยๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มสูงขึ้นไปได้เรื่อยๆ โดยไม่มีขีดจำกัด

ในทางกลับกันถ้าเราให้ความเข้มข้นของ B (P_B) คงที่ และเพิ่มความเข้มข้นของ A (P_A) ให้สูงขึ้นเรื่อยๆ ไปจนถึงระดับที่ทำให้ค่า $K_A P_A \gg 1$ จะทำให้ค่า $1 + K_A P_A$ ประมาณได้เป็น $K_A P_A$ ทำให้สมการ (3.12) ลดรูปเหลือ

$$-r_A = k P_B \quad (3.13)$$

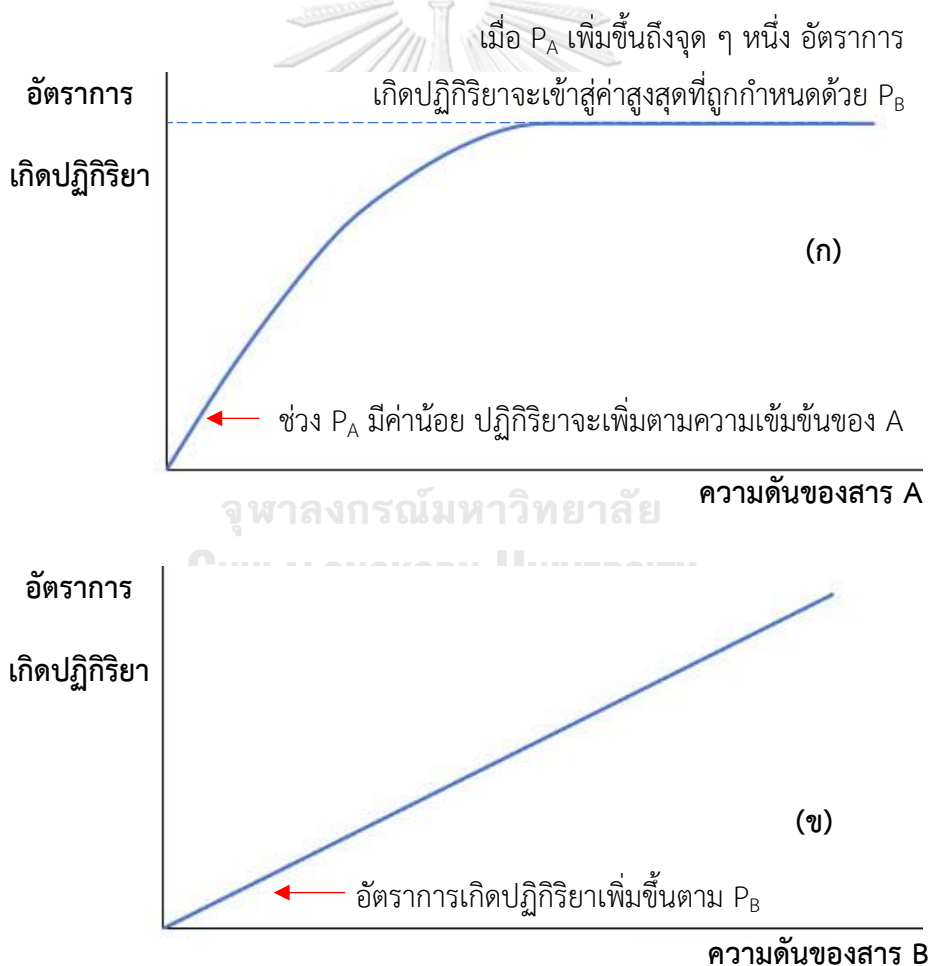
ซึ่งจะเข้าหาค่าที่ถูกกำหนดด้วยความดันของ B ในระบบ และในช่วงที่ P_A มีค่า $1 \gg K_A P_A$ ประมาณได้เป็น 1 ทำให้สมการ (3.12) ลดรูปเหลือ

$$-r_A = k K_A P_A P_B \quad (3.14)$$

ในกรณีของเราสารตั้งต้น A คือ โทลูอิน และสารตั้งต้น B คือ ออกซิเจน ที่ถือได้ว่าความเข้มข้นคงที่ ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (3.14) ก็จะแปรผันตามความเข้มข้นของโทลูอิน ยกกำลัง 1 สมการ (3.14) ลดรูปเหลือ

$$-r_A = kK_A P_A \quad (3.15)$$

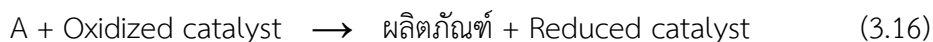
จากรูปที่ 3.2 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสาร A กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสารที่ดูดซับบนพื้นผิว เมื่อความเข้มข้นของ B คงที่ และรูปที่ 3.2 (ข) ความความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสาร B ซึ่งเป็นสารที่ไม่ถูกดูดซับบนพื้นผิว เมื่อความเข้มข้นของ A คงที่ โดยโมเลกุลของ B ในเฟสแก๊สวิ่งเข้ามาชนกับโมเลกุล A ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวและกลายเป็นผลิตภัณฑ์ไป



รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา
ในกรณีของของแบบจำลอง Eley-Rideal

3.3. แบบจำลอง REDOX

โดยแบบจำลอง REDOX ถูกนำเสนอโดย Mar-Van Krevelen ได้เสนอการเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่าแบบจำลอง Reduction-Oxidation หรือที่นิยมเรียกว่า REDOX ดังนี้



ซึ่งในแบบจำลองนี้สารตั้งต้น A จะไปดึงออกซิเจนออกมาจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา กลายเป็นผลิตภัณฑ์ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรีดิวซ์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ป้อนเข้าไปพร้อมกับสารตั้งต้น A จึงจะทำให้กลับคืนเป็นโครงสร้างเดิมอีกครั้ง

ตามกลไกนี้ อัตราการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับสารตั้งต้น (ตัวอย่าง คือ ไฮโดรคาร์บอน) ที่เป็นตัวรีดิวซ์ และสัดส่วนของตำแหน่งที่ว่างไว้ที่อยู่ในสถานะออกซิไดซ์ ดังสมการ

$$r_{\text{red}} = k_r P_{\text{HC}} (1 - \theta) \quad (3.18)$$

เมื่อ k_r คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยารีดักชัน, P_{HC} คือ ความดันของไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสารรีดิวซ์ และ θ คือ ตำแหน่งที่ว่างไว้ที่ถูกรีดิวซ์ไป

อัตราการออกซิไดซ์ตำแหน่งที่ว่างไว้ที่ถูกรีดิวซ์ไปนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของออกซิเจน และตำแหน่งที่ว่างไว้ที่ถูกรีดิวซ์ไปดังสมการ

$$r_{\text{ox}} = \frac{k_o}{\beta} P_{\text{oxygen}} \theta \quad (3.19)$$

เมื่อ k_{ox} คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน, P_{oxygen} คือ ความดันของออกซิเจน, β คือ ปริมาณออกซิเจนที่ใช้ต่อโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่ทำปฏิกิริยาไป

ที่สภาวะสมดุล

$$\text{อัตราการรีดิวซ์} = \text{อัตราการออกซิไดซ์}$$

$$k_r P_{\text{HC}} (1 - \theta) = \frac{k_o}{\beta} P_{\text{oxygen}} \theta$$

$$k_r P_{\text{HC}} - k_r P_{\text{HC}} \theta = \frac{k_o}{\beta} P_{\text{oxygen}} \theta$$

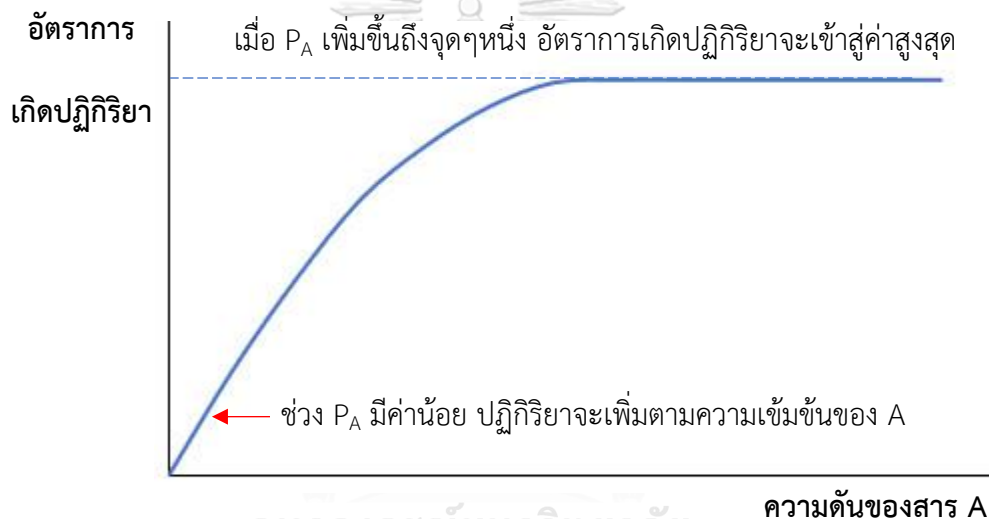
$$k_r P_{\text{HC}} = (k_r P_{\text{HC}} + \frac{k_o}{\beta} P_{\text{oxygen}}) \theta$$

$$\theta = \frac{k_r P_{HC}}{k_r P_{HC} + \frac{k_0}{\beta} P_{\text{oxygen}}} \quad (3.20)$$

แทน θ ที่ได้จากสมการ (3.20) ลงในสมการ (3.18) หรือ (3.19) จะได้สมการแสดงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่มีรูปแบบดังนี้

$$-r_A = \frac{k_0 k_r P_{HC} P_{\text{oxygen}}}{\beta k_r P_{HC} + k_0 P_{\text{oxygen}}} \quad (3.21)$$

จากสมการ (3.21) เราจะพบว่าถ้าเราเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอนให้สูงขึ้นเรื่อยๆ ในช่วงแรกอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แต่จะเข้าหาค่าสูงสุดที่ระดับหนึ่งดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น
ในกรณีของแบบจำลอง REDOX

สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ในเฟสแก๊สนั้น เพื่อความปลอดภัยจากการระเบิด ในการออกซิไดซ์จึงใช้ไฮโดรคาร์บอนที่มีความเข้มข้นต่ำ โดยมีออกซิเจนในเฟสแก๊สมากเกินไปสำหรับการทำปฏิกิริยามาก ดังนั้น จึงอาจถือได้ว่าความเข้มข้นของออกซิเจนในระบบนั้นคงที่

จะได้ว่า $k_0 P_{\text{oxygen}} \gg \beta k_r P_{HC}$ ทำให้ $\beta k_r P_{HC} + k_0 P_{\text{oxygen}}$ ประมาณได้เป็น $k_0 P_{\text{oxygen}}$ ทำให้สมการ (3.21) ลดรูปเหลือ

$$-r_A = k_r P_{HC} \quad (3.22)$$

ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอน

บทที่ 4 วิธีการทดลอง

เนื้อหาในบทที่ 4 วิธีการทดลอง ประกอบไปด้วย ข้อมูลของสารเคมีใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณลักษณะและคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา และการประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ (Kinetics parameters)

4.1. สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ชื่อสารเคมี	สูตรโมเลกุล	มวลโมเลกุล (g/mol)	บริษัทผู้ผลิตสารเคมี	การใช้งาน
Titanium dioxide	TiO ₂	79.866	Degussa/ Evonik	ตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา
Ammonium molybdate	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O	1,235.86	Merck	สารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	98.079	Merck	เพิ่มความเป็นกรดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา
Oxalic acid dihydrate	H ₂ C ₂ O ₄ •2H ₂ O	126.07	Fluka	ตัวทำละลายเกลือ

4.2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.1. การเตรียมตัวรองรับ TiO₂

เริ่มจากนำ TiO₂ มาละลายในน้ำ DI (Deionized water) ในบีกเกอร์ โดยใช้อัตราส่วน TiO₂ ต่อ น้ำ DI เท่ากับ 1 g/mL จนมีลักษณะเป็นเนื้อครีม จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปอบแห้งเพื่อไล่น้ำใน

ดูดซับที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากที TiO₂ จับตัวเป็นก้อน นำออกจากบีกเกอร์เพื่อมาบดให้ละเอียดในโถรงบดสาร นำสารที่บดแล้วเทลงโบทเซรามิก และนำไปเผาในเตาเผาที่มีอากาศไหลผ่านเข้าสู่เตาเผา (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500°C ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min เป็นเวลา 240 นาที ตัวรองรับที่เตรียมได้นำไปใช้ในการเคลือบฝังแบบเปียกในขั้นตอนที่ 4.2.3. และนำไปปรับสภาพด้วย H₂SO₄ ความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 M ในขั้นตอนที่ 4.2.2.

4.2.2. การปรับสภาพด้วย H₂SO₄ ความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 M บนตัวรองรับ TiO₂

ทำการเตรียม H₂SO₄ ความเข้มข้น 0.2 M และ 0.5 M โดยใช้อัตราส่วน TiO₂ ที่เตรียมจากวิธี 4.2.1. ต่อ H₂SO₄ เท่ากับ 3 g ต่อ 4 mL คำนวณแล้วพบว่า TiO₂ ปริมาณ 10 g จะใช้ H₂SO₄ ปริมาตร 13.3 mL โดยวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก ผสมกันในบีกเกอร์จนเป็นเนื้อเดียวกัน นำ TiO₂ ที่ทำการปรับสภาพด้วย H₂SO₄ แล้วไปให้ความร้อนในเครื่องกวนสารพร้อมเตาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min เป็นเวลา 300 นาที เพื่อให้ น้ำระเหยออกจนหมด หลังจากนั้นนำไปอบแห้งเพื่อไล่น้ำในตู้อบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สุดท้ายนำสารที่อบแห้งแล้วออกจากบีกเกอร์เพื่อใส่ในโบทเซรามิก เพื่อเตรียมไปเผาในเครื่องแคลไซน์อีกครั้ง โดยมีอากาศไหลผ่านเข้าสู่เตาเผา ที่อุณหภูมิ 500°C ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min เป็นเวลา 240 นาที เตรียมตัวรองรับนี้เพื่อนำไปใช้ในการเคลือบฝังแบบเปียกในขั้นตอนที่ 4.2.3.

4.2.3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation)

ละลายสารตั้งต้นแอมโมเนียมโมลิบเดตที่คำนวณไว้ปริมาณ 0.3790 g ด้วยน้ำ DI (Deionized water) ปริมาตร 20 mL ในบีกเกอร์ หลังจากนั้นเติมกรดออกซาลิก ปริมาณ 1 g เพื่อช่วยให้เกลือสารตั้งต้นละลายได้ดีขึ้น คนจนได้สารละลายใสไม่มีสีและเป็นเนื้อเดียวกัน เติมตัวรองรับ TiO₂ ที่เตรียมได้จากวิธีที่ 4.2.1. หรือ 4.2.2. ปริมาณ 2.5 g ลงไปในสารละลายใสไม่มีสี ทำการปั่นกวนพร้อมให้ความร้อนกับสารละลายโดยใช้เครื่องกวนสารละลายพร้อมเตาให้ความร้อน (hot plate and magnetic stirrer) โดยหมุนปุ่มแรกจนได้ความร้อนที่ 80°C วัดโดยใช้เทอร์โมมิเตอร์ และหมุนปุ่มที่สองไปที่ความเร็วรอบ 400 rpm โดยใส่ magnetic bar ความยาว 3 cm ใส่ลงไปในสารละลายเพื่อใช้กวนให้เข้ากัน กวนจนสารละลายแห้งและเป็นเนื้อเดียวกัน พบว่าสารจะมีลักษณะเป็นสีขาวปนน้ำเงิน หลังจากนั้นนำไปอบแห้งเพื่อไล่น้ำในตู้อบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าหลังจากการอบแล้ว สารจะเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำเงินทั้งหมดในทุกๆ ตัวอย่าง สุดท้ายนำสารที่อบแห้งแล้วออกจากบีกเกอร์ นำไปบดให้ละเอียดในโถรงบดสาร เทสารลงในโบทเซรามิกเพื่อเตรียมไปเผาใน

เตาเผาที่อุณหภูมิ 500°C ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min เป็นเวลา 240 นาที จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ที่ตัวรองรับ TiO₂ ไม่ได้รับการปรับสภาพและปรับสภาพด้วย H₂SO₄ ความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 M ตามลำดับ

4.3. การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ มีเทคนิคในการวิเคราะห์ทั้งหมด 4 วิธี คือ Nitrogen Physisorption (N₂ Physisorption), X-Ray Diffraction (XRD), NH₃-Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) และ Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDX)

4.3.1. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

การวิเคราะห์เพื่อวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้หลักการของ Brunauer–Emmett–Teller (BET) เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ Micromeritics Smart VacPrep™ และ 3Flex Physisorption เริ่มจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g บรรจุลงในหลอดแก้ว (cell BET) นำจุกยางพร้อมซีลดำ (seal fit) ปิดด้านปลายเปิดของหลอดแก้วให้สนิท ทำการไล่แก๊สออกจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทำให้สุญญากาศและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150°C โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง Smart VacPrep™ รอจนกระทั่งความดันในระบบนั้นลดต่ำลงจนถึงระดับหนึ่งและอุณหภูมิลดลงถึง 30°C หลังจากนั้นนำหลอดแก้วที่ด้านในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไล่แก๊สแล้ว หุ้มด้วยแท่งพลาสติกสีขาวกลวงเพื่อให้อุณหภูมิคงที่ (isothermal) หรือทำให้อุณหภูมิไนโตรเจนเหลวที่ถูกบรรจุอยู่ในเดวอร์ (Dewar) ซึ่งอยู่ด้านนอกของหลอดแก้วขณะที่ทำการวิเคราะห์นั้นมีค่าเท่ากัน แล้วนำไปวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Surface area) ด้วยเครื่อง 3Flex Physisorption

4.3.2. การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (Bruker D8 Advance) เชื่อมต่อกับโปรแกรมคอมพิวเตอร์ Diffract ZT เวอร์ชัน 3.3 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ Cu K α irradiation มีช่วงความยาวคลื่น (λ) เท่ากับ 1.54056 Å อยู่ในช่วงมุม (2θ) ระหว่าง 20° ถึง 80° อัตราการเพิ่มขึ้นทีละ 0.02° โดยมีความกว้างของช่องสลิต (slit width) เป็น 0.6 mm ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณ 0.05 g

4.3.3. การวัดปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรด และความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD)

การวัดปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรด และความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เทคนิค NH_3 -Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) ด้วยเครื่อง Micrometrics Chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของแก๊สที่ไหลผ่านตัวอย่าง ด้วยการตรวจจับการเปลี่ยนแปลงของค่าการนำความร้อนชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g ให้แก๊สฮีเลียม (Helium หรือ He) ไหลผ่านตัวอย่างที่อัตราการไหล 50 mL/min เพื่อไล่น้ำ รวมถึงใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 210°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อช่วยให้น้ำหลุดออกจากพื้นผิวและรูพรุนได้ง่ายขึ้น จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 30°C ป้อนแก๊ส NH_3 เข้มข้น 0.15 % ที่อัตราการไหล 25 mL/min เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับ NH_3 จนอิ่มตัวเป็นเวลา 60 นาที จากนั้นป้อนแก๊ส He ไล่น้ำ NH_3 ที่ไม่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกก่อนเพิ่มอุณหภูมิการคายซับที่ 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min เป็นเวลา 70 นาที สาเหตุที่จำกัดที่อุณหภูมิดังกล่าวเพราะป้องกันการเปลี่ยนโครงสร้างของ anatase ไปเป็น rutile ลดอุณหภูมิจนถึง 30°C

4.3.4. การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา อธิบายได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Scanning electron microscope หรือ SEM) โดยใช้โมเดล JEOL ในโหมด JSM-6400 ในส่วนของการกระจายตัวและวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดสอบด้วย energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) เชื่อมต่อกับโปรแกรมคอมพิวเตอร์ Link Isis series 300 โดยนำตัวอย่างไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 110°C ในตู้อบข้ามคืน ก่อนนำไปวิเคราะห์

4.4. การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.1. สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีและแก๊สที่ใช้ภายในระบบการกำจัดโพลูอิน เพื่อทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 2 ชื่อสารเคมีหรือแก๊สที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชื่อสารเคมีหรือแก๊ส	ความบริสุทธิ์ (%)	สูตรโมเลกุล	บริษัทผู้ผลิต
Toluene	99.50	C ₇ H ₈	Aldrich
Nitrogen	99.99	N ₂	Linde
Helium	99.99	He	Linde
Hydrogen	99.99	H ₂	Linde

4.4.2. การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene Oxidation)

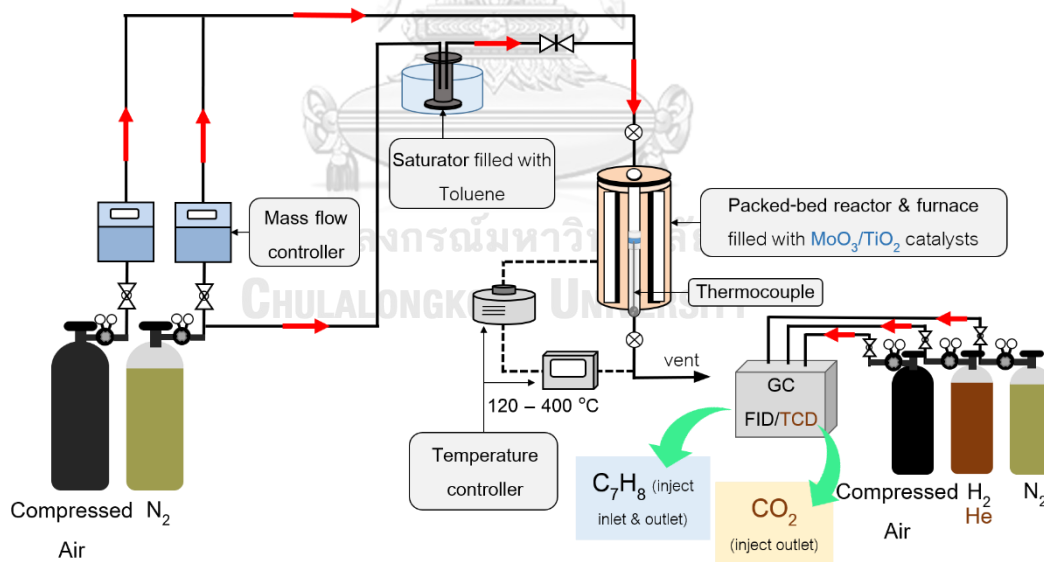
การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอินในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน เริ่มจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g บรรจุลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Tubular fixed-bed reactor) ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 inches ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิมหรือสแตนเลส 304 (SS 304) ทำการทดสอบในระบบแก๊สผสมที่มีอัตราการไหลรวมเป็น 200 mL/min ในช่วงอุณหภูมิ 120 ถึง 400°C

จากรูปที่ 4.1 อธิบายแผนผังระบบการทดสอบการกำจัดโทลูอิน โดยโทลูอินที่เป็นของเหลวจะถูกบรรจุลงใน Saturator และอุณหภูมิของ Saturator ต้องรักษาให้คงที่ ซึ่งใช้ควบคุมอัตราการระเหยกลายเป็นไอของโทลูอิน ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ในการพาไอของโทลูอินออกจาก Saturator ซึ่งจะมี Needle valve ในการปรับอัตราการไหลของโทลูอินก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์

การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน ใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วย โทลูอินความเข้มข้นประมาณ 300 ถึง 400 ppm แก๊สออกซิเจนความเข้มข้นในช่วง 3 ถึง 21 %vol โดยความเข้มข้นของออกซิเจนเลือกตามมาตรฐานโรงงานมลพิษในการปล่อยอากาศเสีย (exhaust gas) ก่อนปล่อยสู่ชั้นบรรยากาศจะต้องมีออกซิเจนส่วนเกิน (excess oxygen) ในการเผาไหม้ไม่เกิน 7 %vol [26] คุณลักษณะการทำงานของเครื่องยนต์กังหันแก๊ส (gas turbine) จะต้องไม่เกิน 15 %vol ของ O₂ ในแก๊สปล่อยทิ้ง [27] และจะมีการทดลองเพิ่ม 2 จุด โดยจะทำการวัดความเข้มข้นต่ำสุดและสูงสุดก่อนเพื่อดูความแตกต่าง จึงเลือก O₂ ความเข้มข้น 3 %vol และ 21 %vol คือ O₂ ในอากาศ จากนั้นจึงพิจารณาจุดระหว่างกลางคือ O₂ ความเข้มข้น 12 % โดยส่วนที่เหลือจะเป็นแก๊ส N₂ โดยอัตราการไหลรวมต้องเป็น 200 mL/min

ทำการวัดความเข้มข้นของโทลูอีนด้วยการเก็บแก๊สปริมาตร 2 mL ที่ขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อตรวจวัดด้วยเครื่อง Gas Chromatography Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ใช้คอลัมน์ชนิด Chromosorb WAW ที่อุณหภูมิของคอลัมน์ 130°C โดยให้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ความดันขาเข้าของ N₂ ก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เป็น 75 kPa โดยมีแก๊ส H₂ และอากาศใช้เป็นเชื้อเพลิง ความดันขาเข้าของไฮโดรเจนและอากาศก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เป็น 50 และ 100 kPa ตามลำดับ ในส่วนของการตรวจวัดความเข้มข้นของ CO₂ ที่ขาออกของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อวิเคราะห์สารด้วยเครื่อง Gas Chromatography Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) ใช้คอลัมน์ของพอร์ตที่ 1 ชนิด Molecular Sieve 5A และคอลัมน์ของพอร์ตที่ 2 ชนิด Unibeads 60/80 ที่อุณหภูมิตำแหน่งขาเข้า 130 °C และอุณหภูมิของคอลัมน์ 210°C โดยให้แก๊สฮีเลียมเป็น carrier gas คำนวณหาความเข้มข้นของโทลูอีนได้โดยนำพื้นที่ใต้กราฟมาคำนวณ %Toluene conversion ดังสมการที่ (4.1)

$$\%Toluene \text{ conversion} = \frac{[Toluene]_{in} - [Toluene]_{out}}{[Toluene]_{in}} \times 100 \quad (4.1)$$



รูปที่ 4.1 แผนผังระบบการทดสอบการกำจัดโทลูอีน

4.5. การประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ (Kinetics parameters)

ในการอธิบายค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโพลีเอินออกซิเดชัน จึงทำการสมมติว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 การสมมตินี้มาจากความจริงที่ว่า ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโพลีเอินออกซิเดชันนั้น ความเข้มข้นของโพลีเอินระหว่างทำปฏิกิริยามีค่าต่ำกว่าความเข้มข้นของออกซิเจนมาก จึงให้ความเข้มข้นของออกซิเจนคงที่ รวมถึงปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งในสถานะที่อุณหภูมิคงที่

$$FC_0 \frac{dx}{dW} = -kC_0(1-x) \quad (4.2)$$

$$k = \frac{F \ln(1-x)}{W} \quad (4.3)$$

เมื่อ F คือ อัตราการไหลรวมของแก๊ส, C_0 คือ ความเข้มข้นของโพลีเอินขาเข้า, k คือ ค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์, x คือ conversion ของโพลีเอิน และ W คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

ค่า conversion ของโพลีเอินที่ได้จากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน สามารถนำมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy หรือ E_a) และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (pre-exponential factor) ได้ดังสมการที่ (4.4) และ (4.5)

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.4)$$

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(k_0) \quad (4.5)$$

เมื่อ k_0 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (pre-exponential factor), E_a คือ ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy), R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) และ T คือ อุณหภูมิ (หน่วยเคลวิน)

สร้างกราฟโดยให้แกน y คือ $\ln(k)$ และแกน x คือ $\left(\frac{1}{T} \right)$ ถ้าอันดับของการเกิดปฏิกิริยา

ถูกต้อง จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน $-\frac{E_a}{R}$ และตัดแกน x ที่ตำแหน่ง $\ln(k)$

บทที่ 5

การวิเคราะห์และการวิจารณ์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์และการวิจารณ์ผลการทดลองในบทที่ 5 ประกอบไปด้วย การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแปรทางจลนศาสตร์ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวแปรทางจลนศาสตร์ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1.1. การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณ MoO_3 ที่ใช้ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ คือ 11 %wt แสดงการคำนวณในภาคผนวก ก รวมถึงพบว่า การเพิ่ม Mo ของ MoO_3 ลงไป 7 %wt บนตัวรองรับ TiO_2 แสดงถึงความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียว (monolayer) [16, 28] ผลการวัดปริมาณโลหะออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM-EDX แสดงดังตารางที่ 5.1 พบว่าปริมาณโลหะออกไซด์หรือ MoO_3 ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 11 %wt จึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเปรียบเทียบในการทำปฏิกิริยาได้

ตารางที่ 3 ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ MoO_3 (%wt)
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M)	10.47
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M)	10.78
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M)	11.96

5.1.2. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

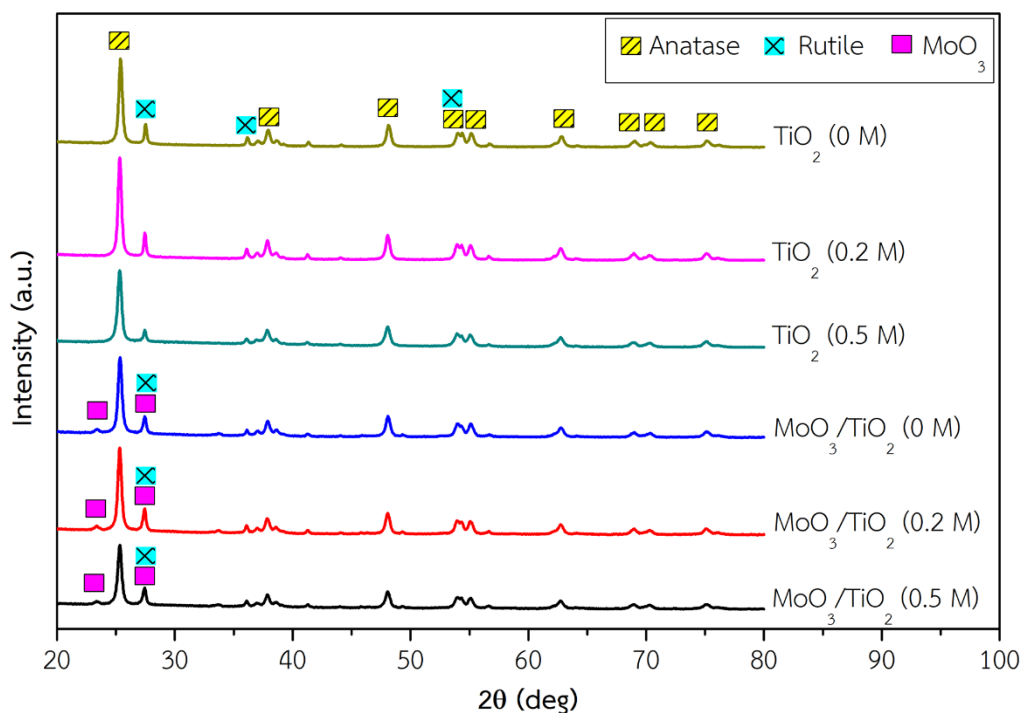
ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N₂ Physisorption แสดงดังตารางที่ 5.2 พบว่าเมื่อทำการเคลือบฝังโลหะออกไซด์หรือ MoO₃ ลงไปบนตัวรองรับ TiO₂ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดและที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรด H₂SO₄ ความเข้มข้น 0.2 M และ 0.5 M แล้วพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อเทียบกับตัวรองรับ TiO₂ ที่ไม่ได้ถูกเคลือบฝังด้วย MoO₃ นั้น คาดว่าเกิดจากการรวมตัวของ MoO₃ ไปบดบังพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ทำให้พื้นที่ผิวลดน้อยลง

ตารางที่ 4 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (m ² /g)
TiO ₂ (0 M)	58.58
TiO ₂ (0.2 M)	58.58
TiO ₂ (0.5 M)	58.73
MoO ₃ /TiO ₂ (0 M)	35.44
MoO ₃ /TiO ₂ (0.2 M)	37.25
MoO ₃ /TiO ₂ (0.5 M)	38.45

5.1.3. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 5.1 พบพีคเฟสอานาเทส (Anatase) ที่ 2θ = 25.2° (101), 37.7° (004), 48.1° (200), 53.9° (105), 55.05° (211), 62.8° (204), 69.5° (116), 70.3° (220) และ 75.1° (215) และพีคเฟสรูไทล์ (Rutile) ที่ 2θ = 27.4° (110), 36.0° (101) และ 54.2° (211) [29, 30] และพบพีคของโลหะออกไซด์หรือ MoO₃ ในเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ปรับสภาพด้วย H₂SO₄ ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ที่ 2θ = 23° (110) และ 27.33° (021) รวมถึงเกิดการเหลื่อมกันขึ้น (overlap) ที่ 2θ = 27.4° ของเฟสรูไทล์ และ 2θ = 27.33° ของ MoO₃ [16, 31-33]



รูปที่ 5.1 รูปแบบผลึกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ตามลำดับ

5.1.4. การวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$ แสดงดังตารางที่ 5.3 พบว่าตัวรองรับ TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น จะช่วยเพิ่มปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดบนพื้นผิวของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดจากตัวรองรับ TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรด H_2SO_4 เกิดโครงสร้างแบบ Polymeric structure ของสารประกอบซัลเฟต (SO_4^{2-}) และ TiO_2 [22] ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ H_2SO_4 เข้าทำปฏิกิริยากับที่พื้นผิวของตัวรองรับ TiO_2 ซึ่งโครงสร้างนี้มีความเสถียรต่อความร้อนและยังช่วยเพิ่มปริมาณตำแหน่งที่มีความแรงของกรดทั้งหมดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้นที่เท่ากัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝัง MoO_3 จะมีปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการเคลือบฝัง MoO_3 และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M มีปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดสูงที่สุด

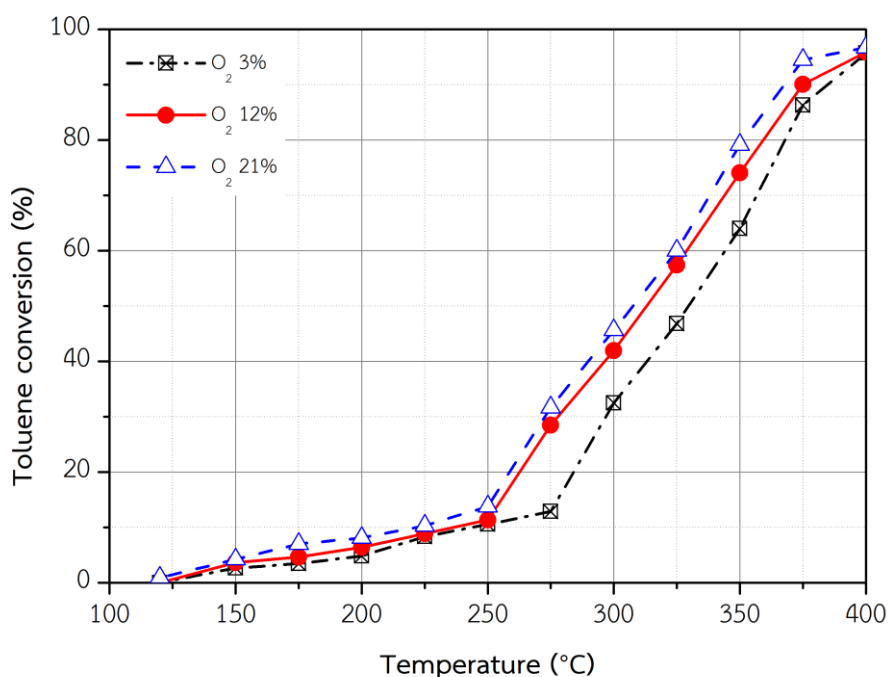
ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรด ($\mu\text{mol/g}$)
TiO ₂ (0 M)	39.66
TiO ₂ (0.2 M)	62.85
TiO ₂ (0.5 M)	137.43
MoO ₃ /TiO ₂ (0 M)	86.43
MoO ₃ /TiO ₂ (0.2 M)	123.68
MoO ₃ /TiO ₂ (0.5 M)	206.72

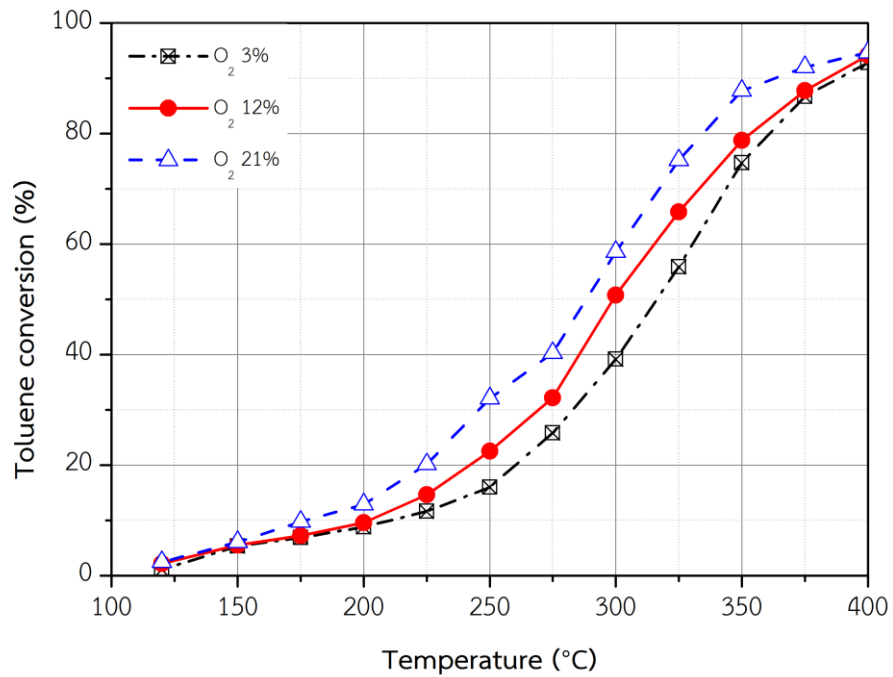


5.2. ผลการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

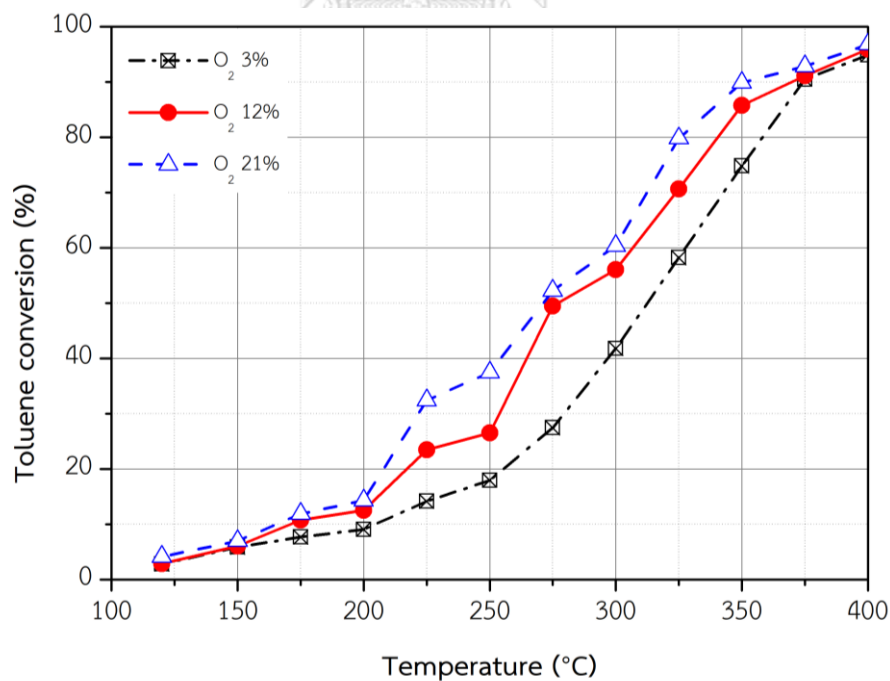
ผลการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 % ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ดังรูปที่ 5.2 ถึง 5.4 ตามลำดับ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและความเข้มข้นของ O_2 ที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ %Toluene conversion เพิ่มขึ้น ในช่วงอุณหภูมิต่ำที่ $120^\circ C$ ถึง $250^\circ C$ พบว่า Toluene conversion มีค่าที่ต่ำกว่า 40 % และมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก $250^\circ C$ ถึง $400^\circ C$ พบว่า Toluene conversion มีค่าที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีค่าเกือบ 100 % ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาและทุกความเข้มข้นของ O_2 เนื่องจากปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันต้องการพลังงานที่สูงระดับหนึ่งเพื่อให้ปฏิกิริยาเริ่มเกิดได้ พิจารณาผลของ O_2 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 3 % ถึง 12 % พบว่าค่า %Toluene conversion เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อเพิ่ม O_2 ความเข้มข้น 12 % ถึง 21 % กลับไม่ได้เพิ่มมากอย่างเช่นในช่วงแรก พฤติกรรมนี้อาจบ่งชี้ได้ว่า เกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกของโมเดล REDOX และแม้ว่า %Toluene conversion จะสูง กลับพบ CO_2 ในปริมาณที่ต่ำจนไม่สามารถคำนวณหาปริมาณพื้นที่ที่แน่นอนได้ แสดงว่าโทลูอินที่หายไปนั้น อาจเกิดเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีจุดเดือดสูง ที่ตกค้างในระบบต่อมาจนถึงจุดเก็บตัวอย่างขาออกของเครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 5.2 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %

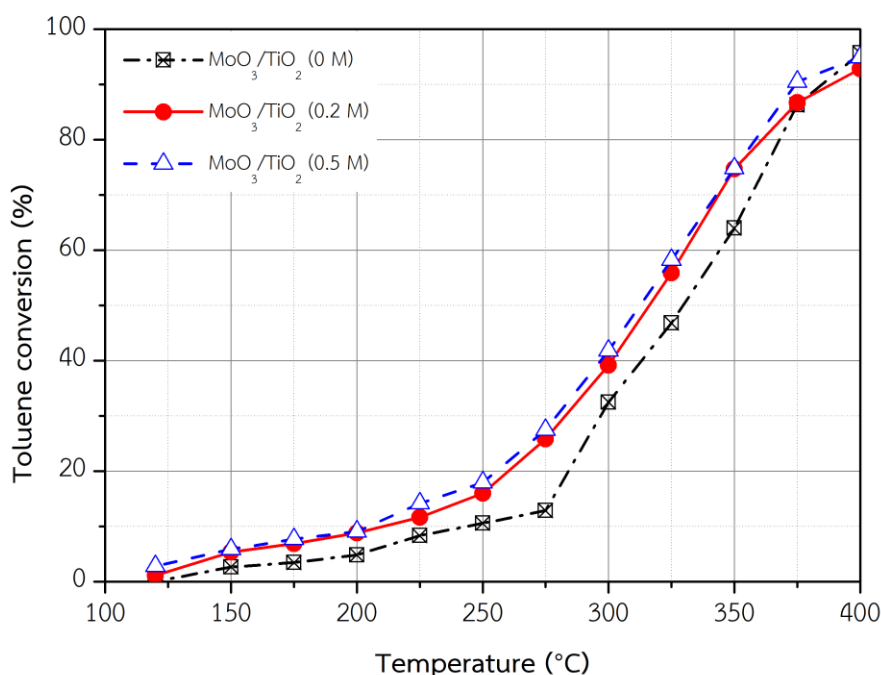


รูปที่ 5.3 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ปรับสภาพด้วย H₂SO₄ ความเข้มข้น 0.2 M ในปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันที่ O₂ ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %

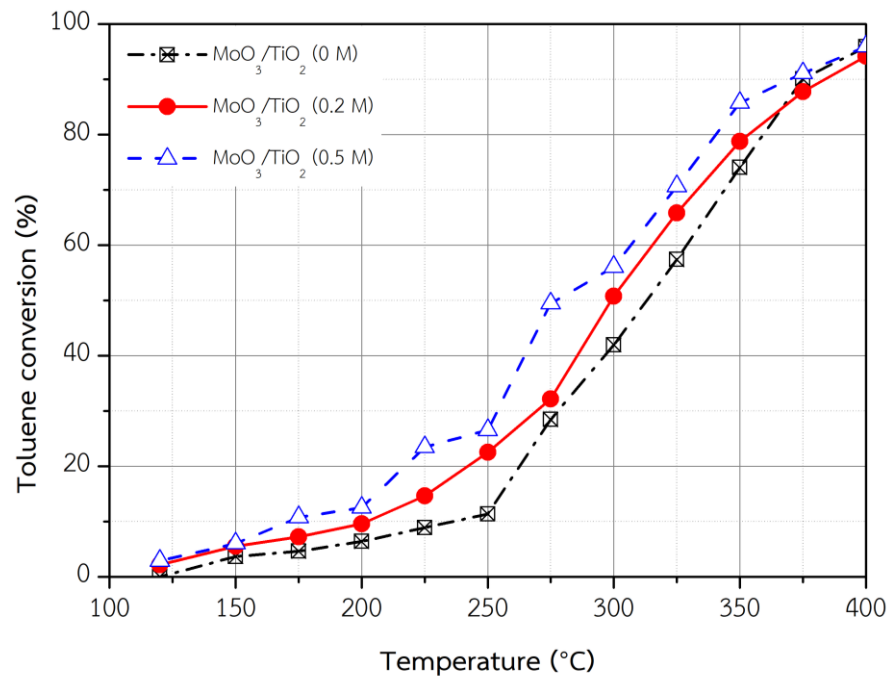


รูปที่ 5.4 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ปรับสภาพด้วย H₂SO₄ ความเข้มข้น 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันที่ O₂ ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %

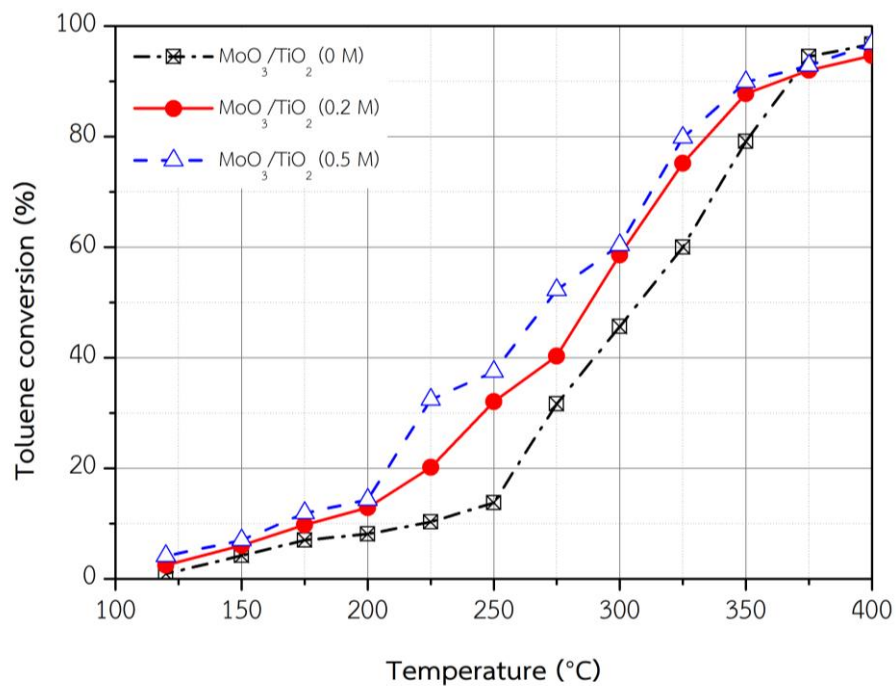
ผลการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ในการทำปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 % ดังรูปที่ 5.5 ถึง 5.7 ตามลำดับ พบว่าความเข้มข้นของ H_2SO_4 ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อ %Toluene conversion ที่สูงขึ้น เนื่องจากในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่มากพอและตำแหน่งนั้นมีความแรงของกรดระดับหนึ่ง สามารถทำให้เกิดการออกซิไดซ์ที่ตำแหน่งวงแหวนของโทลูอีน เกิดการแตกออกของวงแหวนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ จึงเห็นว่า %Toluene conversion เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาการเพิ่มความเข้มข้นของ H_2SO_4 จาก 0 M เป็น 0.2 M พบว่าปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดที่มีความแรงมากพอที่สามารถเกิดการออกซิไดซ์โทลูอีนได้เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้นจาก 0.2 M เป็น 0.5 M กลับเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ทั้งที่ปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้นสูงกว่ามาก แสดงให้เห็นว่าแม้ว่าปริมาณจะสูงขึ้น แต่ปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดที่มีความแรงมากพอที่สามารถเกิดการออกซิไดซ์โทลูอีนได้นั้น ไม่ได้เพิ่มขึ้นหรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยในสัดส่วนเดียวกัน



รูปที่ 5.5 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3 %



รูปที่ 5.6 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ปรับสภาพด้วย H₂SO₄ ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O₂ ความเข้มข้น 12 %



รูปที่ 5.7 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ปรับสภาพด้วย H₂SO₄ ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O₂ ความเข้มข้น 21 %

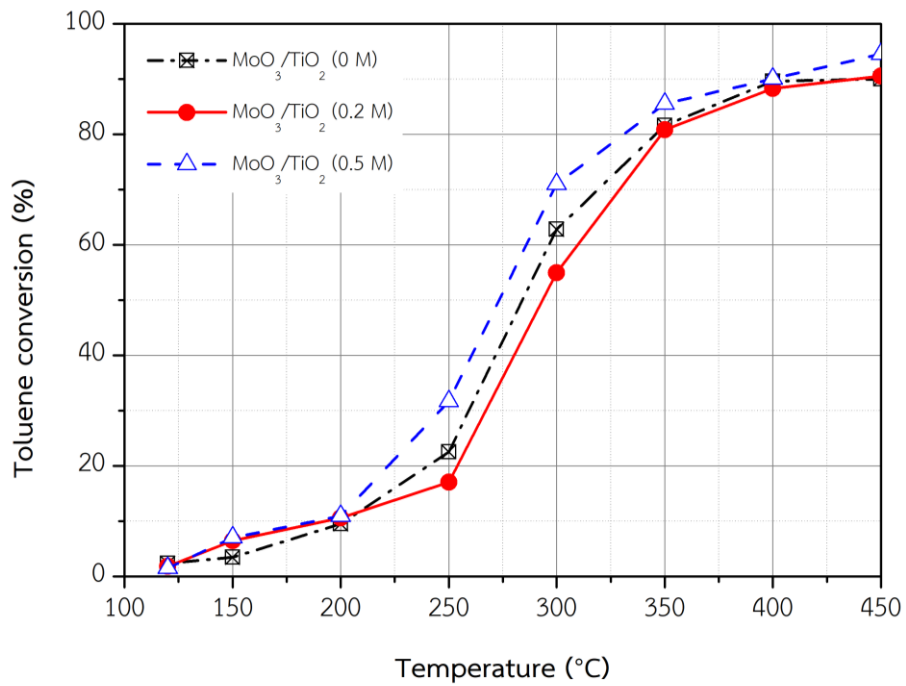
5.3. ผลการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากงานวิจัยก่อนหน้าของนายอนุวัฒน์ ยะสาตายน [15] ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR โดยตัวรองรับ TiO_2 ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก

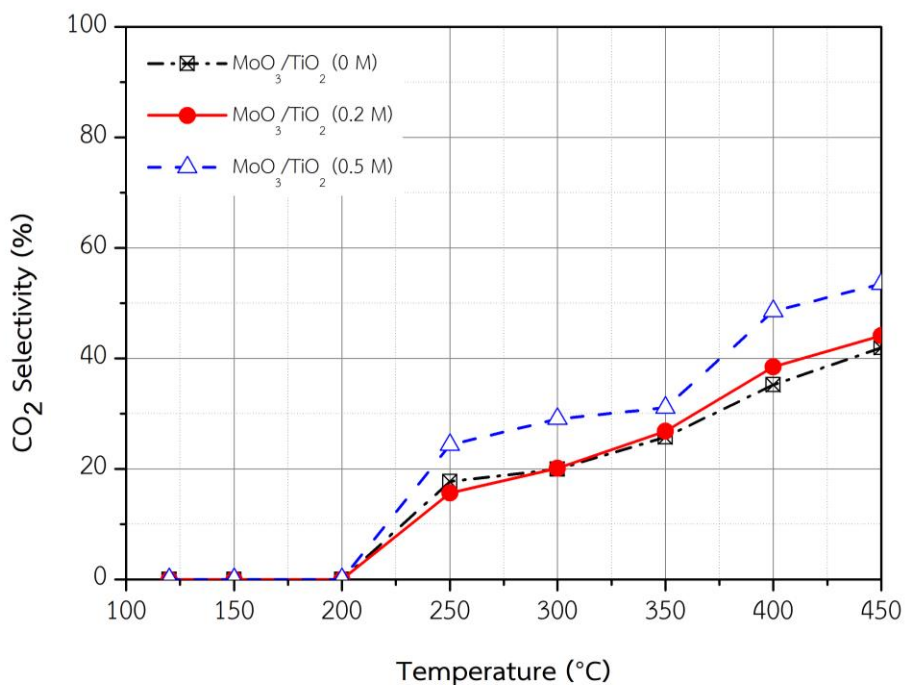
คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M นี้ พบว่ามีปริมาณโลหะออกไซด์หรือ MoO_3 อยู่ที่ 8.2, 8.2 และ 8.3 %wt และมีพื้นที่ผิว 47.05, 46.84 และ 46.06 $\text{m}^2/\text{g-cat}$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ตามลำดับ

สภาวะที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วยความเข้มข้นของโทลูอิน 200 ppm, NO 120 ppm, NH_3 120 ppm, SO_2 30 ppm, O_2 15 %vol, H_2O 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ N_2 อัตราการไหลรวมเท่ากับ 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 120°C ถึง 450°C

ผลของ %Toluene conversion ดังรูปที่ 5.8 และ % CO_2 Selectivity ดังรูปที่ 5.9 พบว่าเมื่ออุณหภูมิถึง 200°C มีการตรวจพบ CO_2 ประมาณ 20 % ของแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเรื่อยๆ พบว่า % CO_2 Selectivity เพิ่มสูงขึ้นตาม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ไม่มีระบบ SCR ร่วม กลับตรวจไม่พบการเกิด CO_2 แม้ว่าจะอยู่ในช่วงของอุณหภูมิสูงก็ตาม จากการสังเกตนี้แสดงให้เห็นว่าการสลายตัวของสารมัธยันต์ที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอินไปเป็น CO_2 นั้นจึงน่าจะต้องการ NO ร่วมด้วยในการทำปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาการเพิ่มความเข้มข้นของ H_2SO_4 จาก 0 M และ 0.2 M ไปเป็น 0.5 M พบว่าสัดส่วน % CO_2 Selectivity เพิ่มขึ้น



รูปที่ 5.8 ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O₂ ความเข้มข้น 15 %

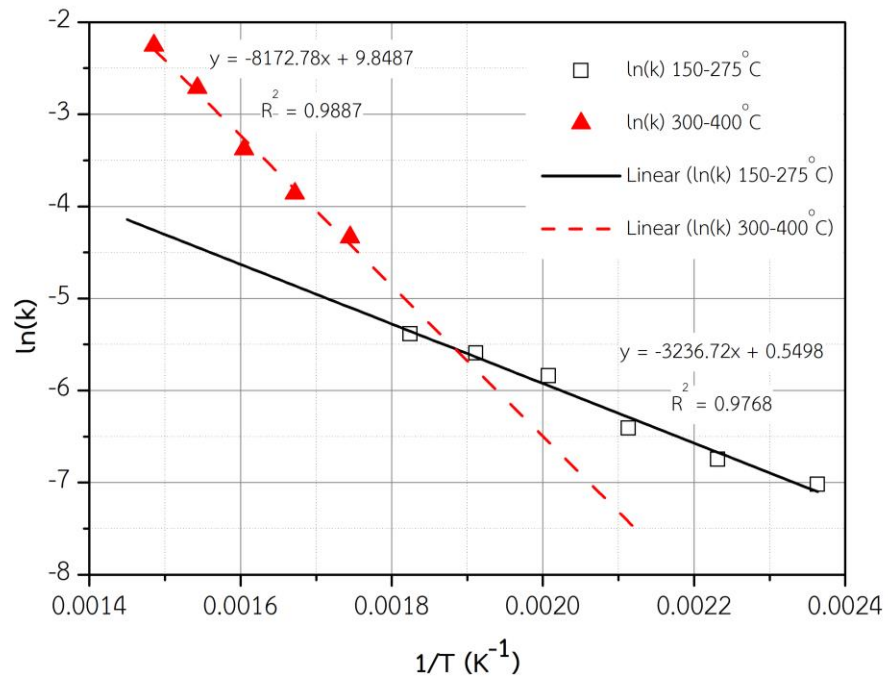


รูปที่ 5.9 ค่าการเลือกเกิดของ CO₂ จากปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O₂ ความเข้มข้น 15 %

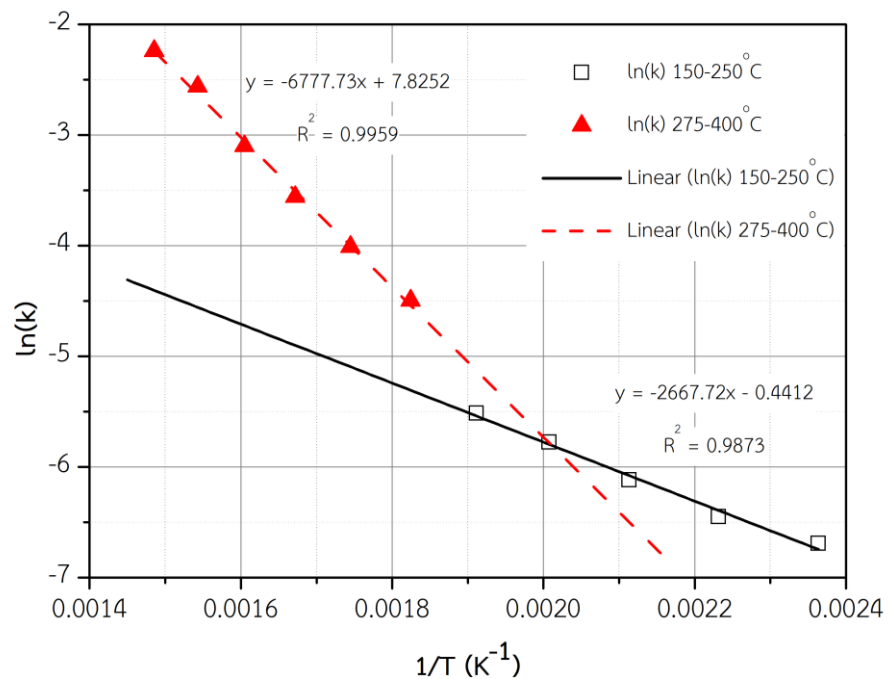
5.4. ตัวแปรทางจลนศาสตร์ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันจากสมการที่ 2.4 เป็นปฏิกิริยาของสองโมเลกุลคือ โทลูอินและ O_2 พิจารณาแบบจำลองของ Langmuir ที่เป็นกรณีของปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นเพียงตัวเดียวจึงถูกตัดออกไป พิจารณาแบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood อัตราการเกิดปฏิกิริยาหรืออัตราการกำจัดโทลูอินจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ O_2 เพิ่มขึ้น (เนื่องจาก O_2 เข้าไปแย่งโทลูอินเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณของโทลูอินบนพื้นผิวลดต่ำลง จึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินและ O_2 ได้ เพราะโทลูอินและ O_2 ต้องถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งคู่) พิจารณาแบบจำลองของ Eley-Rideal แตกต่างกับแบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood ตรงที่สารตั้งต้นคือโทลูอินจะต้องถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งซึ่งคือ O_2 จะเข้ามาทำปฏิกิริยากับโทลูอิน โดยที่ O_2 ไม่จำเป็นต้องถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ O_2 โดยที่คงความเข้มข้นของโทลูอินให้คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ O_2 ที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 3.3 แต่หากเพิ่มความเข้มข้นของโทลูอินโดยที่คงความเข้มข้นของ O_2 ให้คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น และลู่อู่เข้าสู่ค่าสูงสุดที่ถูกกำหนดด้วยความเข้มข้นของโทลูอิน ดังรูปที่ 3.2 พิจารณาแบบจำลองของ REDOX จะพบว่าหากเพิ่มความเข้มข้นของสารไฮโดรคาร์บอนหรือโทลูอินให้สูงขึ้น ในช่วงแรกอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แต่จะลู่อู่เข้าสู่ค่าสูงสุดที่ระดับหนึ่ง (คงที่)

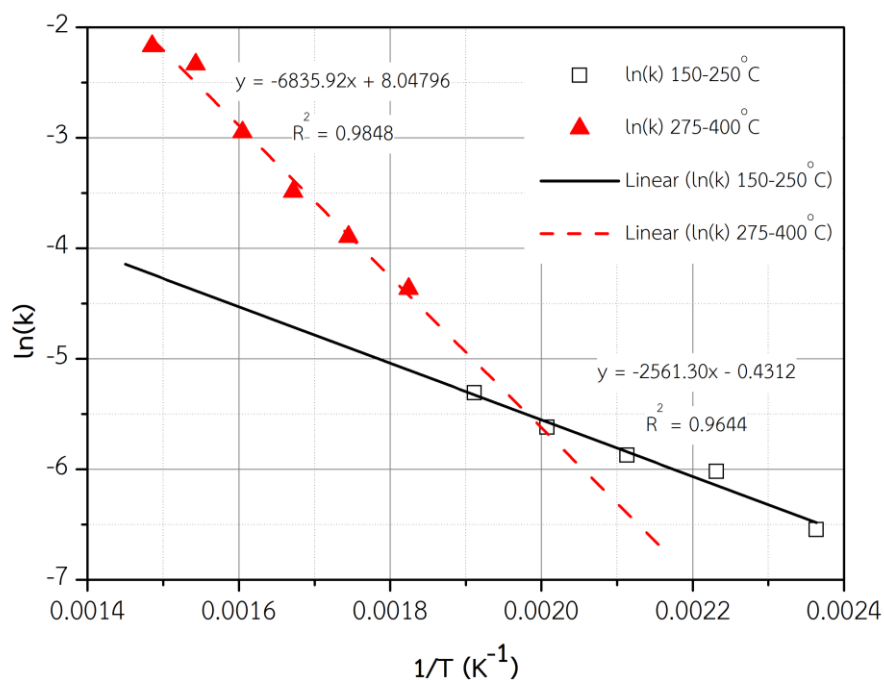
นำผล %Toluene conversion ที่ได้จากการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 % ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M มาคำนวณและพล็อตกราฟเส้นตรงระหว่าง $\ln(k)$ ในแนวแกน x และ $1/T$ ในแนวแกน y แสดงดังรูปที่ 5.10 ถึง 5.18 เพื่อนำความชันและจุดตัดแกน y มาคำนวณหาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ ได้แก่ ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a) และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Pre-exponential factor, k_0) ดังตารางที่ 5.4 ถึง 5.6



รูปที่ 5.10 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3 %



รูปที่ 5.11 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 12 %

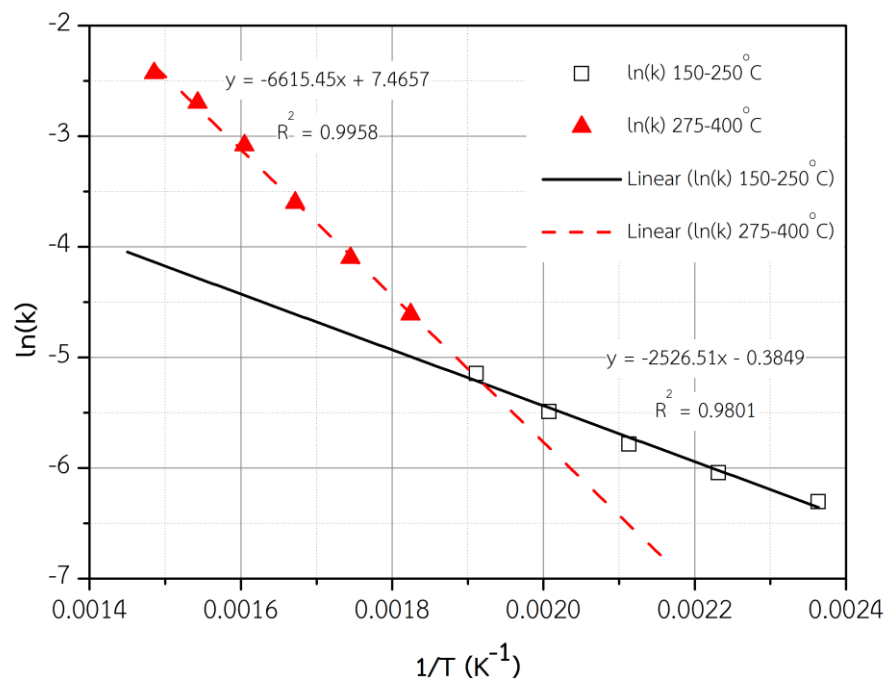


รูปที่ 5.12 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 21 %

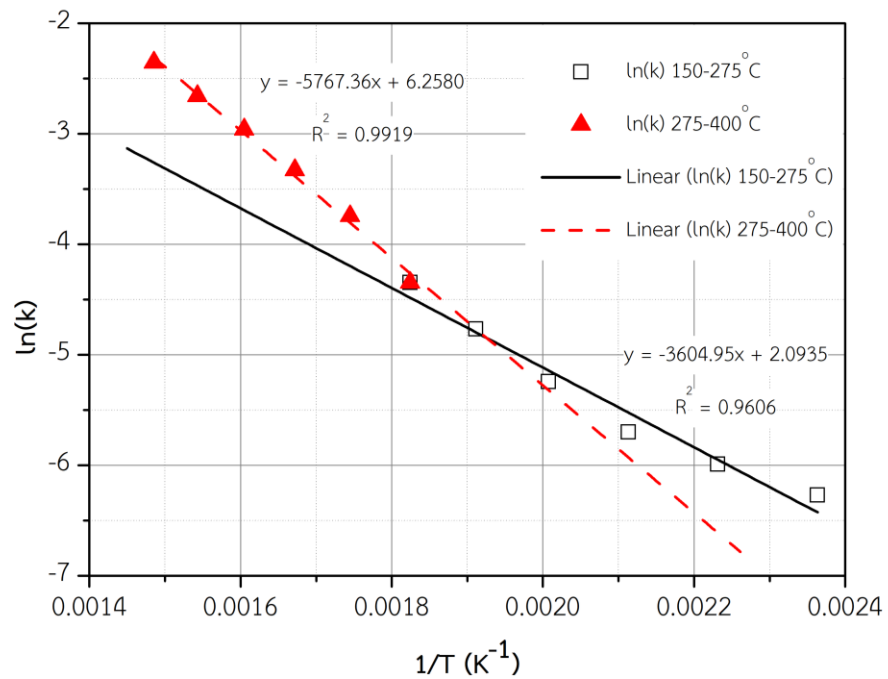
ตารางที่ 6 ค่า E_a และ k_0 ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ไม่ได้รับสภาพด้วย H_2SO_4 ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของ O_2	ช่วงอุณหภูมิ ($^\circ\text{C}$)	E_a (kJ/mol)	k_0
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0 M)	3 %	150-275	26.91	1.73
		300-400	67.95	18933.35
	12 %	150-250	22.18	0.64
		275-400	56.35	2502.89
	21 %	150-250	21.29	0.65
		275-400	56.83	3127.53

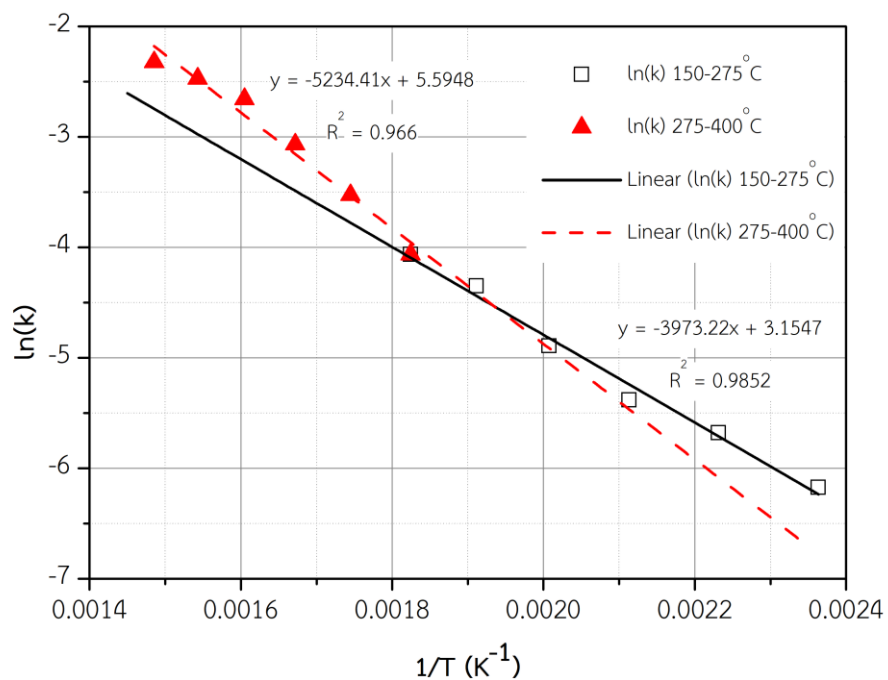
พิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 พบว่าในทุกความเข้มข้นของ O_2 นั้นคือ 3, 12 และ 21 % การทำ regression จะได้เส้นตรงออกมาอยู่ 2 ช่วง แสดงให้เห็นการเกิดปฏิกิริยา 2 รูปแบบด้วยกัน คือ ช่วงอุณหภูมิต่ำระหว่าง 150 ถึง 275°C ซึ่งเป็นช่วงที่มีค่า E_a ต่ำ มีค่าประมาณ 21 ถึง 27 kJ/mol และช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่ 275°C ขึ้นไป ซึ่งเป็นช่วงที่มีค่า E_a สูง มีค่าประมาณ 56 ถึง 68 kJ/mol



รูปที่ 5.13 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3 %



รูปที่ 5.14 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 12 %

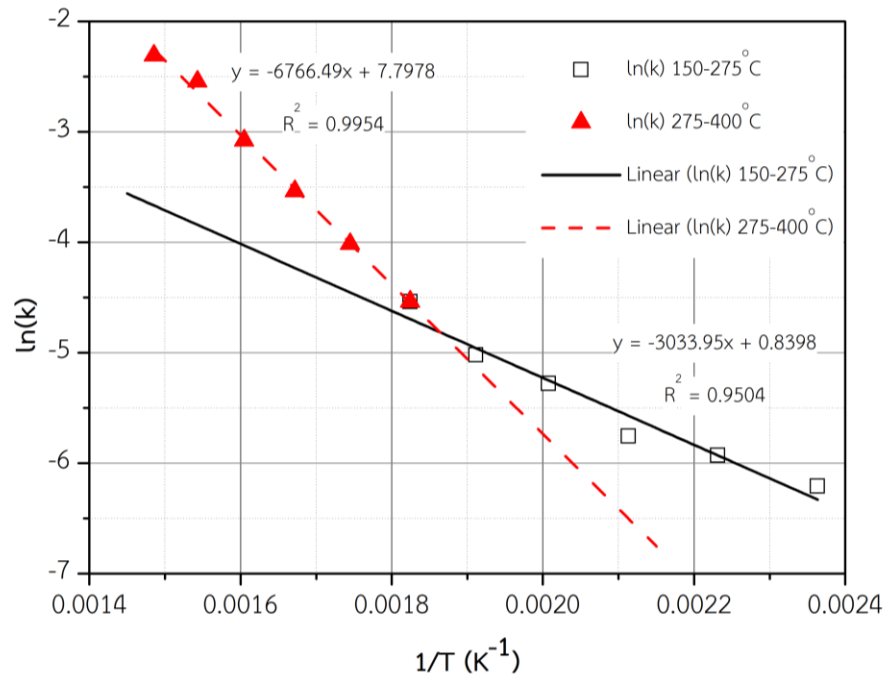


รูปที่ 5.15 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 21 %

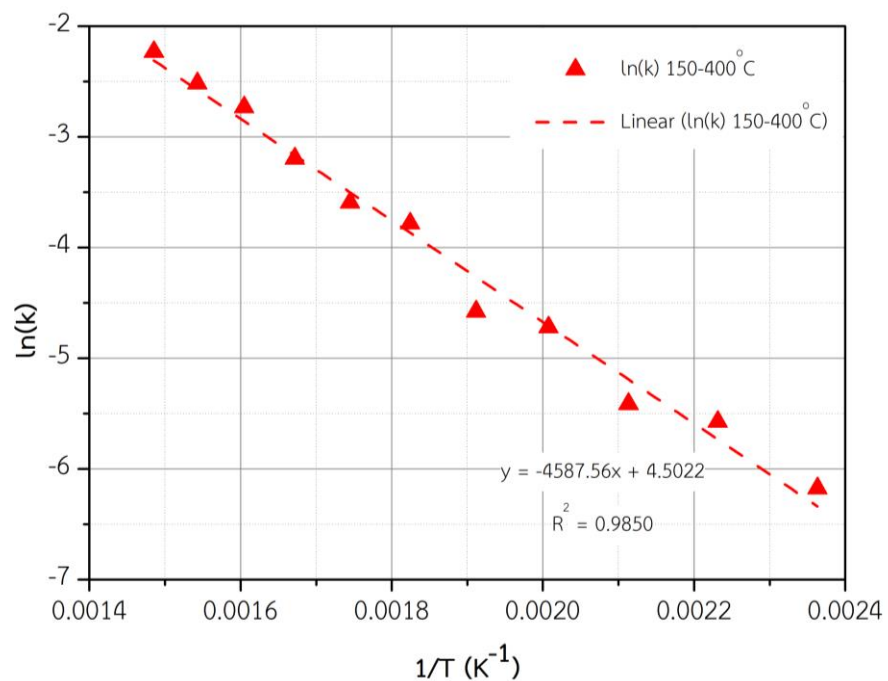
ตารางที่ 7 ค่า E_a และ k_0 ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.2 M ในปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของ O_2	ช่วงอุณหภูมิ ($^\circ\text{C}$)	E_a (kJ/mol)	k_0
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2 M)	3 %	150-250	21.01	0.68
		275-400	55.00	1747.08
	12 %	150-275	29.97	8.11
		275-400	47.95	522.12
	21 %	150-275	28.86	4.85
		275-400	43.52	269.02

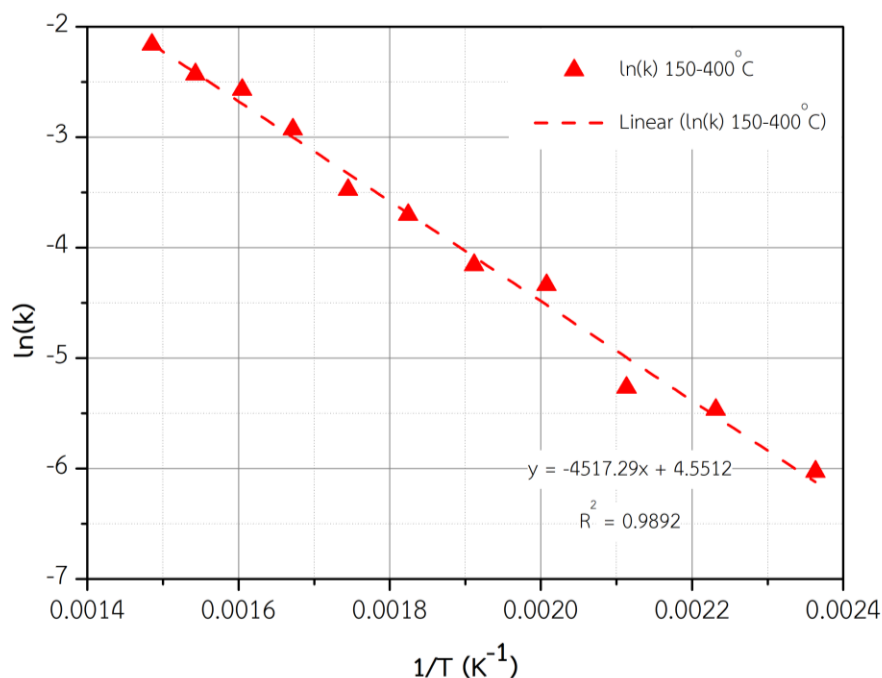
พิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.2 M มีพฤติกรรมคล้ายกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการปรับสภาพ การเกิดปฏิกิริยาจะมีอยู่ 2 ช่วงคือช่วงอุณหภูมิต่ำระหว่าง 150 ถึง 275°C เป็นช่วงที่มีค่า E_a ต่ำ มีค่าประมาณ 21 ถึง 30 kJ/mol ซึ่งช่วงนี้มีค่าที่ใกล้เคียงกับค่า E_a ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการปรับสภาพที่อุณหภูมิต่ำ และช่วงอุณหภูมิสูง มีจุดสังเกตที่ความเข้มข้น O_2 ที่เพิ่มขึ้น พบว่าเส้นการเกิดปฏิกิริยาของช่วงอุณหภูมิสูงเข้าใกล้เส้นการเกิดปฏิกิริยาของช่วงอุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 5.16 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3 %



รูปที่ 5.17 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M) ในปฏิกิริยา โทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 12 %



รูปที่ 5.18 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 21 %

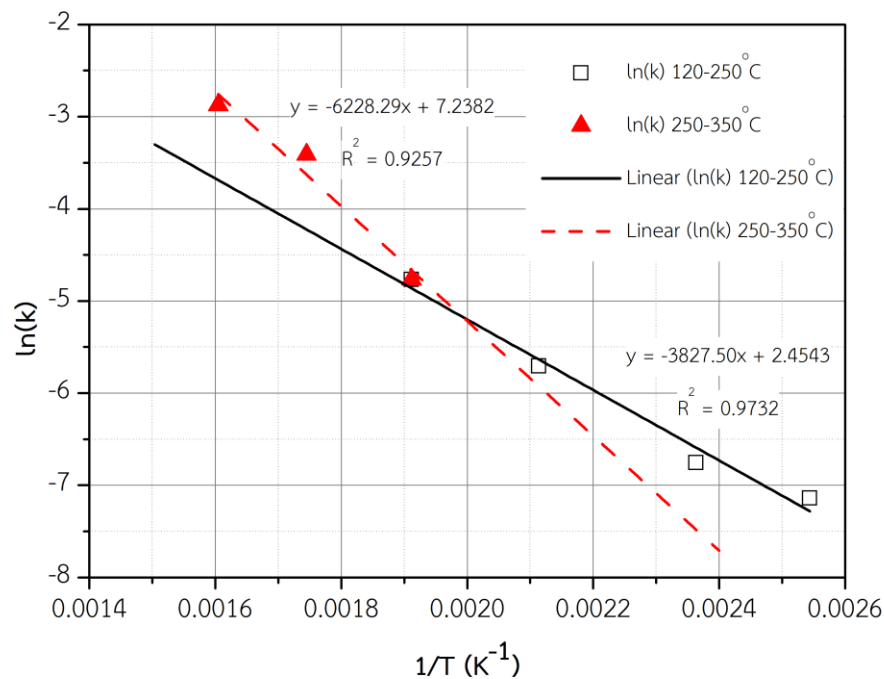
ตารางที่ 8 ค่า E_a และ k_0 ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นของ O_2	ช่วงอุณหภูมิ ($^\circ\text{C}$)	E_a (kJ/mol)	k_0
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5 M)	3 %	150-275	25.22	2.31
		275-400	56.26	2435.24
	12 %	150-400	38.14	90.21
	21 %	150-400	37.56	94.74

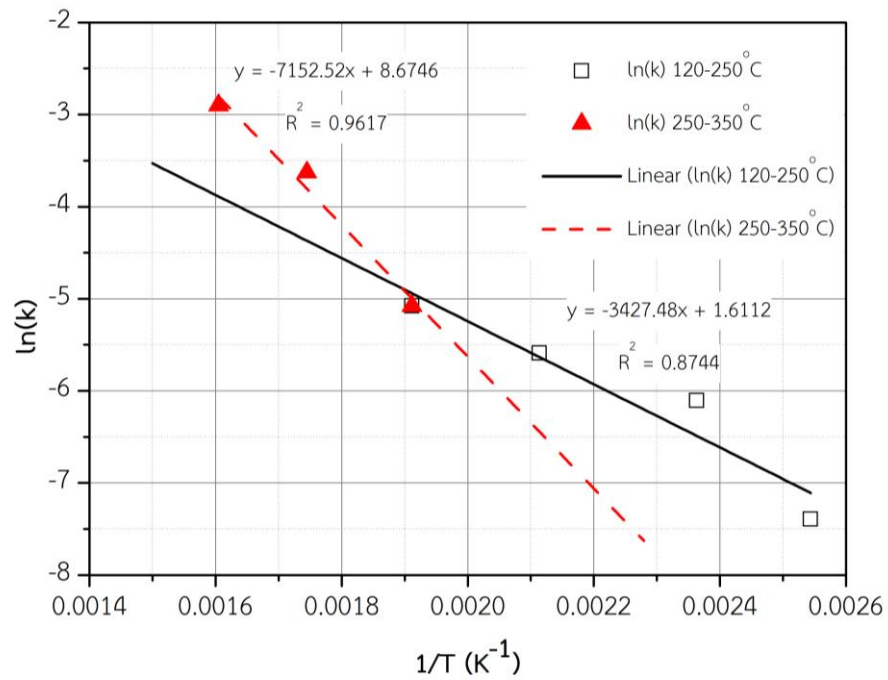
เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M พบว่ามีพฤติกรรมที่ต่างออกไป ที่ O_2 ความเข้มข้น 3 % การเกิดปฏิกิริยายังคงแบ่งได้ 2 ช่วง คือช่วงอุณหภูมิต่ำระหว่าง 150 ถึง 275°C เป็นช่วงที่มีค่า E_a ต่ำ มีค่า 25 kJ/mol เป็นค่าที่อยู่ในช่วงเดียวกันกับค่า E_a ที่อุณหภูมิต่ำของกรณีที่ไม่ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 และปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.2 M แต่เมื่อความเข้มข้นของ O_2 เพิ่มขึ้นเป็น 12 % และ 21 % กลับพบว่าเมื่อทำ regression แล้ว การเกิดปฏิกิริยามีอยู่เพียงช่วงเดียว โดยมีค่า E_a ลดลงมาอยู่ที่ประมาณ 38 kJ/mol

5.5. ตัวแปรทางจลนศาสตร์ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา

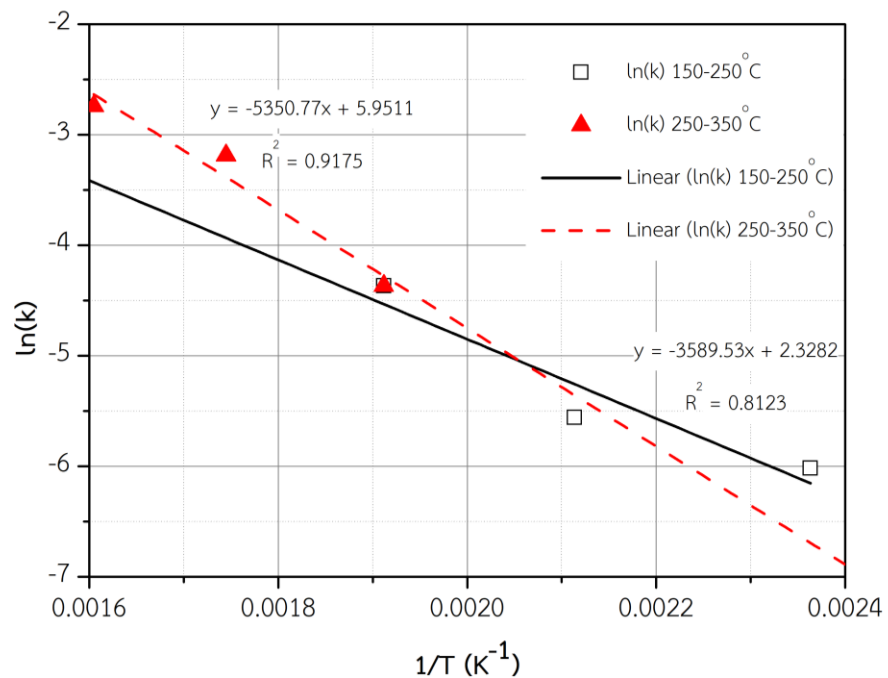
จากการวิจัยก่อนหน้าของนายอนุวัฒน์ ยะสาตายน [15] ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ความเข้มข้น 15 % ของ O_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M นำผล %Toluene conversion ที่ได้มาคำนวณและพล็อตกราฟเส้นตรงระหว่าง $\ln(k)$ ในแนวแกน x และ $1/T$ ในแนวแกน y แสดงดังรูปที่ 5.19 ถึง 5.21 เพื่อนำความชันและจุดตัดแกน y มาคำนวณหาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ ได้แก่ ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy, E_a) และค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Pre-exponential factor, k_0) ดังตารางที่ 5.7 เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบกับตัวแปรทางจลนศาสตร์ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน



รูปที่ 5.19 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 (0 M) ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O_2 ความเข้มข้น 15 %



รูปที่ 5.20 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 (0.2 M) ในปฏิกิริยา ไทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O_2 ความเข้มข้น 15 %



รูปที่ 5.21 ค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 (0.5 M) ในปฏิกิริยา ไทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O_2 ความเข้มข้น 15 %

ตารางที่ 9 ค่า E_a และ k_0 ของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับระบบ SCR ที่ O_2 ความเข้มข้น 15 % ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M

ความเข้มข้น ของ O_2	ช่วงของ อุณหภูมิ	ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2	E_a (kJ/mol)	k_0
15 %vol	120-250°C	0 M	31.822	11.64
		0.2 M	28.496	5.01
		0.5 M	29.843	10.26
	250-450°C	0 M	51.782	1,391.59
		0.2 M	59.466	5,852.94
		0.5 M	44.486	384.17

จากตารางที่ 5.7 เมื่อพิจารณาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ นั่นคือค่า E_a และ k_0 พบว่าการเกิดปฏิกิริยานั้น แบ่งออกได้เป็น 2 ช่วงคือ ช่วงของอุณหภูมิต่ำ จะมีค่า E_a อยู่ในช่วง 28 ถึง 32 kJ/mol และช่วงอุณหภูมิสูง จะมีค่า E_a อยู่ในช่วง 44 ถึง 60 kJ/mol ซึ่งอยู่ระดับเดียวกับปฏิกิริยาโทลูอินที่ไม่มีระบบ SCR ร่วม แสดงว่าเกิดจากปฏิกิริยาเดียวกัน บ่งชี้ได้ว่าปฏิกิริยาโทลูอินร่วมกับระบบ SCR นั้น การออกซิไดซ์โทลูอิน O_2 น่าจะเป็นตัวที่มีบทบาทหลักในการเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี ไม่ใช่ NO แต่การเปลี่ยนสารมัธยันต์ไปเป็น CO_2 นั้น NO น่าจะมีบทบาทหลัก เนื่องจากการตรวจพบ CO_2 ในระบบที่มี SCR ร่วม

บทที่ 6

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

เนื้อหาในบทที่ 6 สรุปผลและข้อเสนอแนะ ทำการสรุปผลจากผลการทดลองในบทที่ 5 รวมทั้งมีการให้ข้อเสนอแนะในการพัฒนาและต่อยอดงานวิจัยนี้

6.1. สรุปผลการทดลอง

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอนหรือสารตั้งต้นโทลูอีน และ O_2 น่าจะเป็นไปตามกลไกแบบ REDOX

เมื่อพิจารณาการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 ด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้นจาก 0 M ถึง 0.2 M พบว่าเพิ่มปริมาณตำแหน่งที่ว่างไวพอลิออกซิไดซ์โทลูอีนได้ ในขณะที่การปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้นจาก 0.2 M ถึง 0.5 M แม้ว่าปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดจะเพิ่มขึ้น แต่ค่า %Toluene conversion ไม่ได้เปลี่ยนแปลงมากนัก นั่นแสดงว่าปริมาณตำแหน่งที่มีความแรงมากพอไม่ได้เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนเดียวกันตามไปด้วย

เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้น O_2 ต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 พบว่าปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน มีปฏิกิริยาที่เกิดด้วยกัน 2 ปฏิกิริยา คือปฏิกิริยาแรกมีค่า E_a ต่ำ ซึ่งตรวจพบได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำ ปฏิกิริยาที่ 2 มีค่า E_a ที่สูง ซึ่งจะมองเห็นได้ในช่วงอุณหภูมิสูง แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 พบว่าที่ความเข้มข้น O_2 ต่ำคือ 3 % นั้น ยังคงพบการเกิดปฏิกิริยา 2 รูปแบบคือ ปฏิกิริยาที่มีค่า E_a ต่ำ ซึ่งตรวจพบได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำและปฏิกิริยาที่ 2 มีค่า E_a ที่สูง ซึ่งตรวจพบได้ในช่วงอุณหภูมิสูง แต่เมื่อความเข้มข้น O_2 สูงขึ้น กลับพบว่าปฏิกิริยาที่มีค่า E_a สูง มีบทบาทเด่นตลอดทั้งช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งจะเห็นได้ชัดในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M และยังพบว่าเมื่อทำ regression จะมีอยู่เพียงเส้นเดียว

6.2. ข้อเสนอแนะ

- ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วิธีการเตรียมอื่นๆ เช่น incipient method รวมถึงศึกษาการปรับสภาพตัวรองรับ TiO_2 ด้วยเกลือของกรดชนิดอื่น เช่น Ammonium sulfate และการใช้สารตั้งต้น (precursor) ชนิดอื่นๆ ที่เป็นเกลือของโลหะในการเตรียมโลหะออกไซด์หรือ MoO_3 เช่น Ammonium paramolybdate

- ควรศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

- ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ ที่อยู่ในกลุ่มของโลหะทรานซิชันออกไซด์ในการทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและไม่มีงานวิจัยที่ศึกษามาก่อน เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบกับ MoO_3 ทั้งการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาและการหาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของแต่ละโมเดลที่มีความเป็นไปได้กับข้อมูลที่ได้จริงจากผลการทดลอง





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณปริมาณแอมโมเนียมโมลิบเดตเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น (precursor) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3 บนตัวรองรับ TiO_2 เพื่อให้ได้ MoO_3 ปริมาณ 11 %wt มีวิธีการคำนวณดังนี้

มวลโมเลกุลของสารเคมี

- แอมโมเนียมโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) มวลโมเลกุล 1235.86 g/mol
- โมลิบดินัมออกไซด์ (MoO_3) มวลโมเลกุล 143.94 g/mol

วิธีการคำนวณหาปริมาณแอมโมเนียมโมลิบเดตที่ถูกใช้เป็นสารตั้งต้น เพื่อให้ได้ MoO_3 ปริมาณ 11 %wt บนตัวรองรับ TiO_2 ปริมาณ 2.5 g

$$\frac{x}{2.5+x} = 0.11 \quad (\text{ก.1})$$

$$x = 0.3090 \text{ g}$$

เมื่อ

$$x = \text{ปริมาณ } \text{MoO}_3 \text{ ที่ต้องการเตรียม}$$

เตรียม MoO_3 ปริมาณ 143.94 g จะต้องใช้ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ $\frac{1235.86}{7} = 176.5514 \text{ g}$

เตรียม MoO_3 ปริมาณ 0.3090 g จะต้องใช้ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณ 0.3790 g

ดังนั้นจะต้องใช้สารตั้งต้นแอมโมเนียมโมลิบเดตปริมาณ 0.3790 g เพื่อให้ได้ MoO_3 ปริมาณ 11 %wt บนตัวรองรับ TiO_2 ปริมาณ 2.5 g

การคำนวณปริมาตร H_2SO_4 เพื่อใช้ในเตรียมสารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 M ตามลำดับ มีวิธีการคำนวณดังนี้

วิธีการคำนวณหาปริมาตร H_2SO_4 เพื่อใช้ในเตรียมสารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 0.2 M

$$M_1V_1 = M_2V_2 \quad (\text{ก.2})$$

$$(18.3 \text{ mol/dm}^3)(V_1) = (0.2 \text{ mol/dm}^3)(135 \text{ mL})$$

$$V_1 = 1.4754 \text{ mL}$$

วิธีการคำนวณหาปริมาตร H_2SO_4 เพื่อใช้ในเตรียมสารละลาย H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 0.5 M

$$M_1V_1 = M_2V_2 \quad (\text{ก.3})$$

$$(18.3 \text{ mol/dm}^3)(V_1) = (0.5 \text{ mol/dm}^3)(135 \text{ mL})$$

$$V_1 = 3.6885 \text{ mL}$$

เมื่อ

M_1 = ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของ H_2SO_4 ที่ความเข้มข้น 98 %wt

V_1 = ปริมาตรในหน่วยมิลลิเมตรของ H_2SO_4

M_2 = ความเข้มข้นในหน่วยโมลาร์ของสารละลาย H_2SO_4

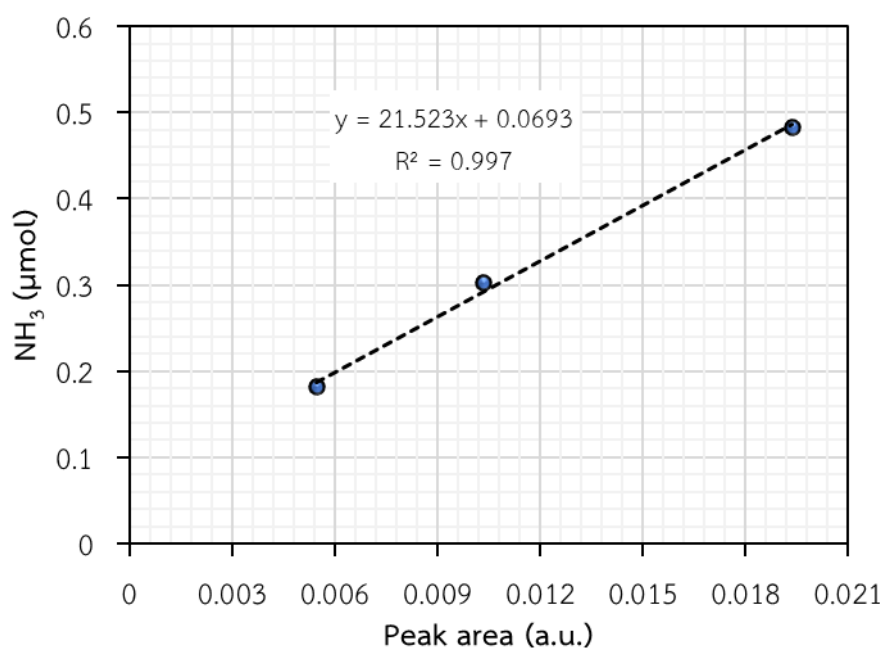
V_2 = ปริมาตรในหน่วยมิลลิเมตรของสารละลาย H_2SO_4

ดังนั้นจะต้องใช้ H_2SO_4 ความเข้มข้น 98 %wt ปริมาตร 1.4754 mL เพื่อใช้ในเตรียมสารละลาย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.2 M ปริมาตร 135 mL และจะต้องใช้กรด H_2SO_4 ปริมาตร 3.6885 mL เพื่อใช้ในเตรียม H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M

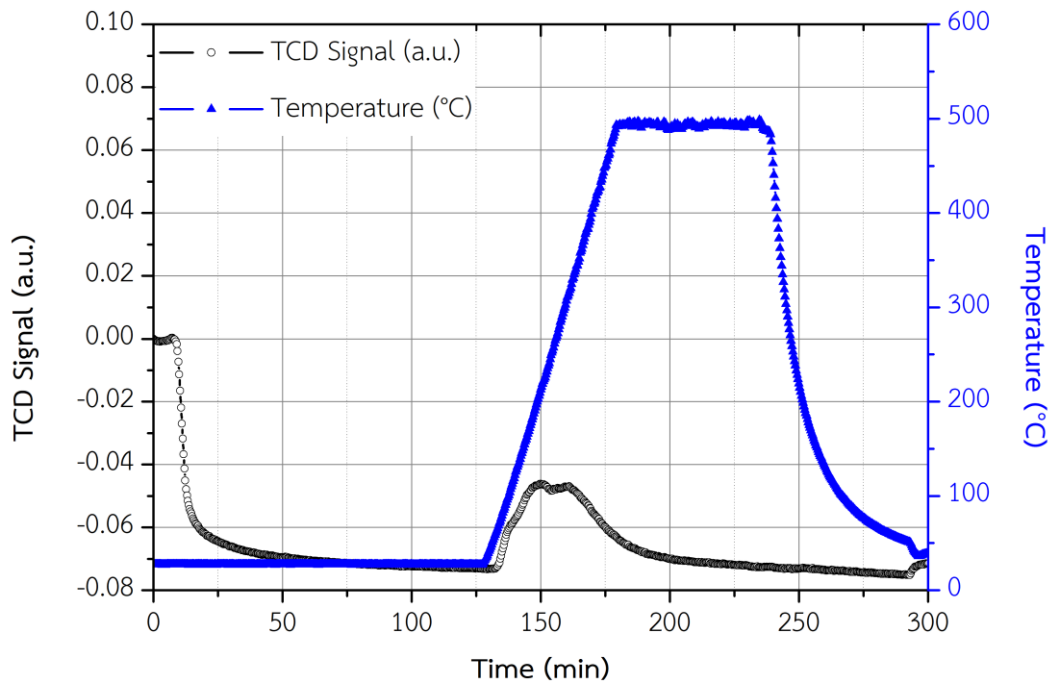
ภาคผนวก ข

กราฟปริมาณตำแหน่งที่มีความเป็นกรดทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค
NH₃-Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD)

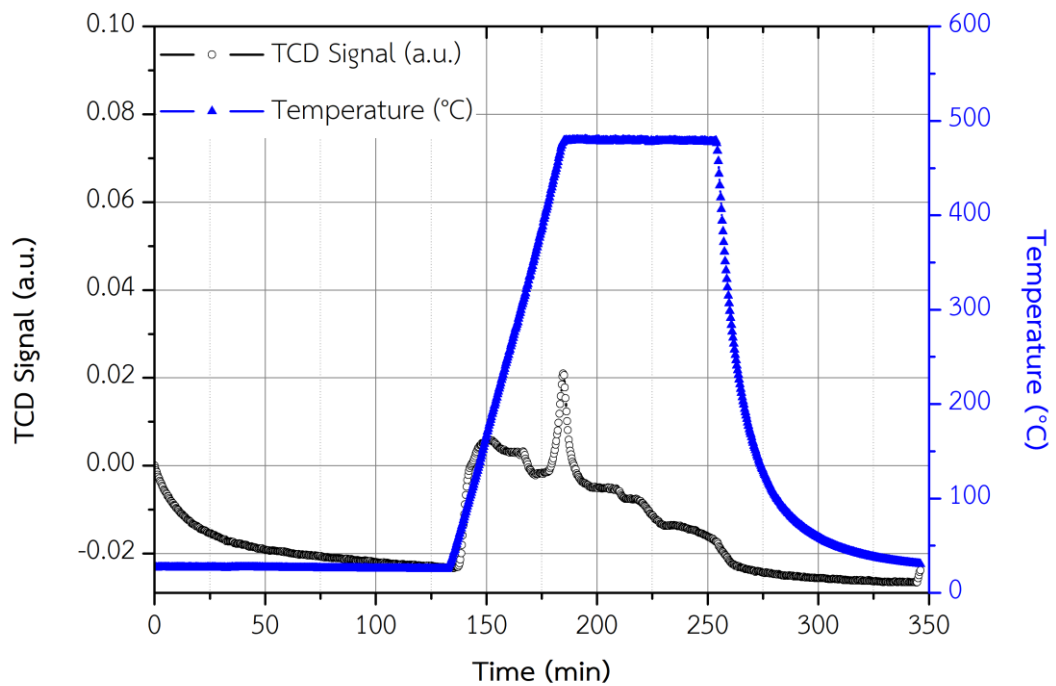
การคำนวณปริมาณการคายซับของ NH₃ เพื่อหาปริมาณที่ตำแหน่งที่มีความเป็นกรดทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเทคนิค NH₃-TPD โดยใช้ Calibration curve ของ NH₃ แสดงดังรูปที่ ข.1



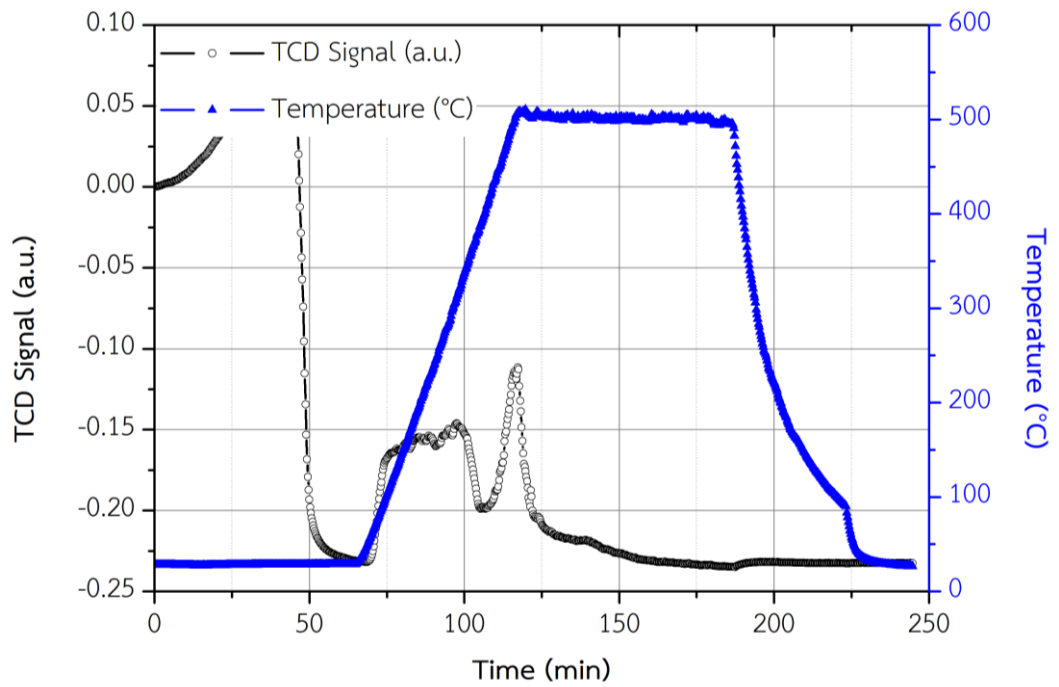
รูปที่ ข.1 กราฟ Calibration curve ของ NH₃



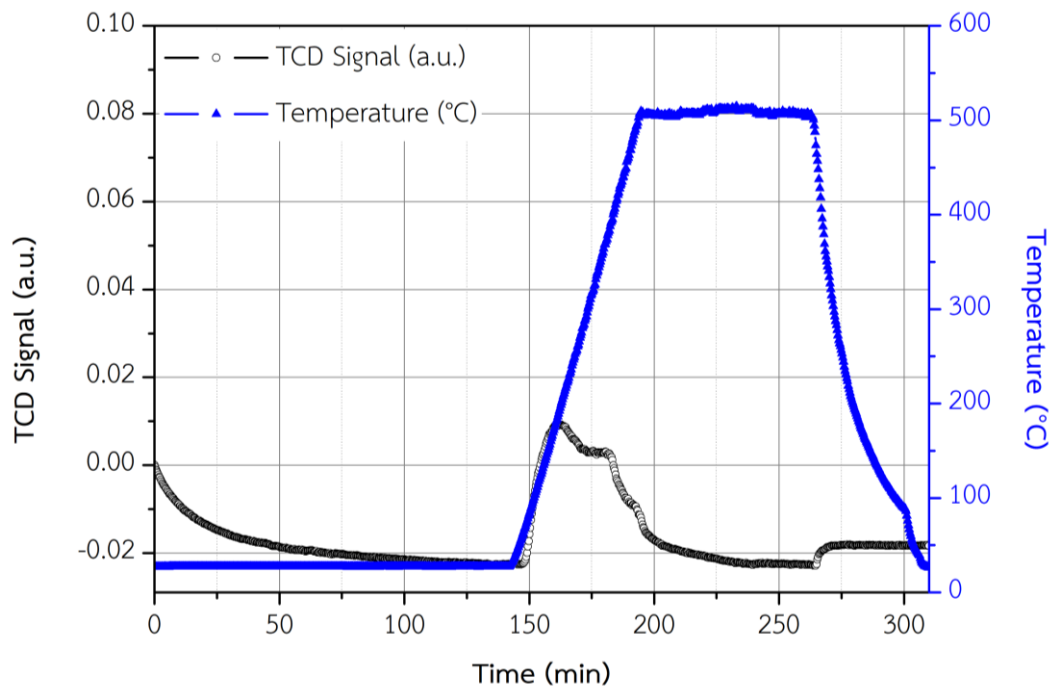
รูปที่ ข.2 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M)



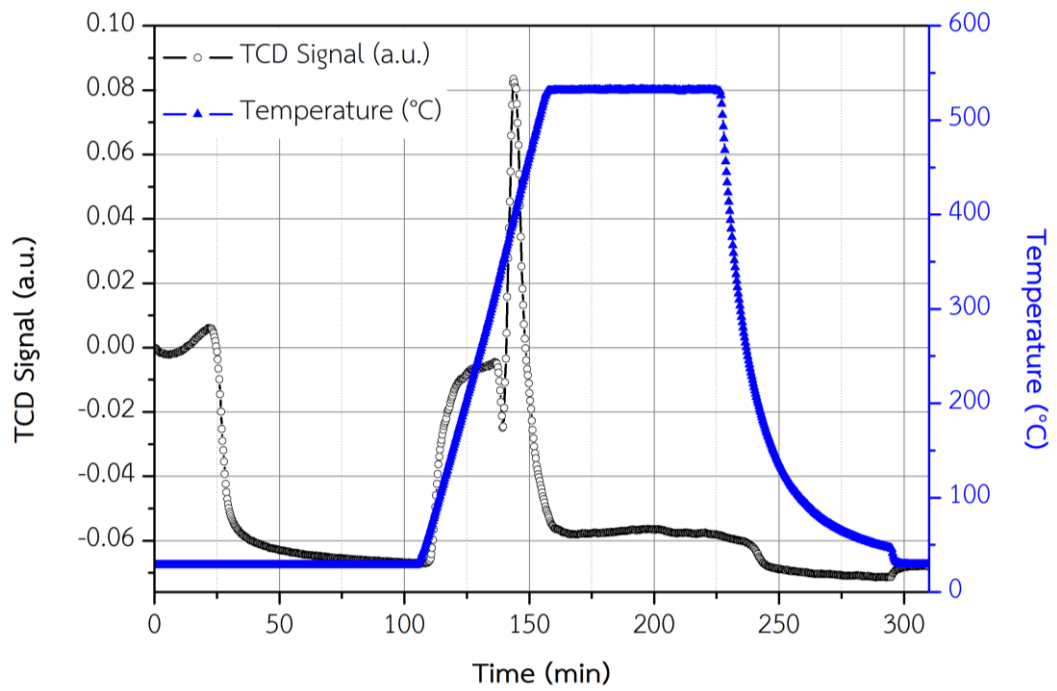
รูปที่ ข.3 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M)



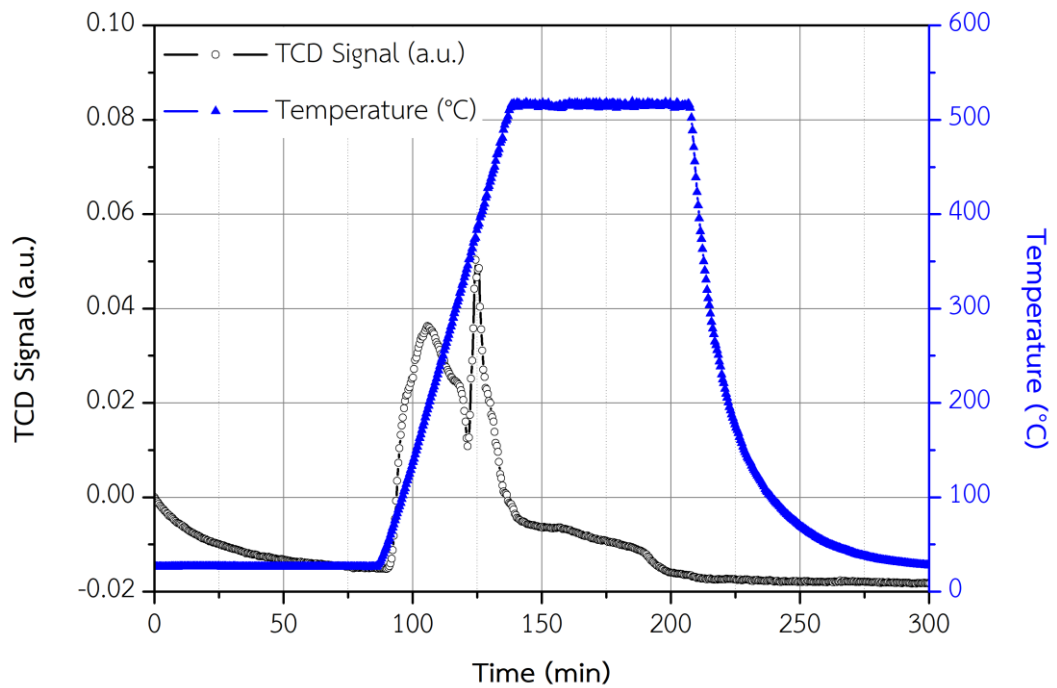
รูปที่ ข.4 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)



รูปที่ ข.5 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0 M)



รูปที่ ข.6 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ ข.7 กราฟ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M)

ภาคผนวก ค

การสร้างกราฟมาตรฐานของโทลูอีน (Calibration curve of toluene)

ค.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการสร้าง Calibration curve ของโทลูอีน

ต้องการเตรียมความเข้มข้นโทลูอีนเข้า 300 ppm และเก็บตัวอย่างฉีดปริมาตร 2 mL (0.002 L) ที่ความดันบรรยากาศ (atmospheric pressure) 1 atm โดยกำหนด ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant หรือ R) = 0.08206 L·atm K⁻¹·mol⁻¹ อุณหภูมิแก๊สที่ทำการเก็บ T(K) = 303.16 K โมลโมเลกุล (Molecular weight) ของโทลูอีน = 92.141 g/mol

$$\begin{aligned} \text{แก๊สเข้า 2 mL คิดเป็นโมลจาก Mole of gas} &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{1 \text{ (atm)} \times 0.002 \text{ (L)}}{0.08206 \text{ ((L}\cdot\text{atm)} / (\text{K}\cdot\text{mol})) \times 303.16 \text{ K}} \\ &= 8.0395 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

ดังนั้นจำนวนโมลโทลูอีน (N_T) ในแก๊ส 2 mL = 8.0395 × 10⁻⁵ × (300/10⁶) = 2.4118 × 10⁻⁸ mol

ถ้าในการสร้าง Calibration curve ปริมาตรสูงสุดที่จะทำการฉีดคือ 1 μL ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายโทลูอีนที่ต้องเตรียมคือ (2.4118 × 10⁻⁸)/(1 × 10⁻⁶) = 0.0241189 mol/L หรือคิดเป็นน้ำหนักโทลูอีน 0.0241189 × 92.141 = 2.222 g/L ถ้าต้องการเตรียมสารละลายเพียงแค่ 100 mL ดังนั้นจะต้องชั่งโทลูอีนปริมาณ 2.222 × (100/1000) = 0.222 g แล้วละลายน้ำให้ได้ปริมาตร 100 mL

ค.2 กราฟมาตรฐานโทลูอีน

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอีน โดยการชั่งโทลูอีน 0.2331 g ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 mL จากนั้นเติมน้ำลงไปเล็กน้อย เขย่าให้เข้ากันจากนั้นเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อยเพื่อช่วยให้โทลูอีนสามารถละลายในน้ำได้ จากนั้นใช้น้ำกลั่นปรับปริมาณเป็น 100 mL โดยความเข้มข้นของโทลูอีนในสารละลายสามารถคำนวณได้จากสมการ ค.1 และผลการคำนวณของโทลูอีนที่ความเข้มข้น 30 ถึง 1200 ppm แสดงในตารางที่ ค.1

$$\begin{aligned} \text{Toluene concentration (ppm)} &= \frac{\text{Mass of toluene} \times \text{Inject volume} \times 10^6}{\text{M.W. of toluene} \times \text{Solution volume} \times \text{Mole of gas}} \quad (\text{ค.1}) \end{aligned}$$

ตัวอย่าง การคำนวณการฉีดโทลูอินปริมาตร 0.1 μL

$$\begin{aligned} \text{Toluene} \\ \text{concentration (ppm)} &= \frac{0.2331 \times 0.1 \times 10^{-6} \times 10^6}{92.14 \times (100/1000) \times 8.0395 \times 10^{-5}} = 31.47 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ตารางที่ 10 ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่างๆ (ppm)

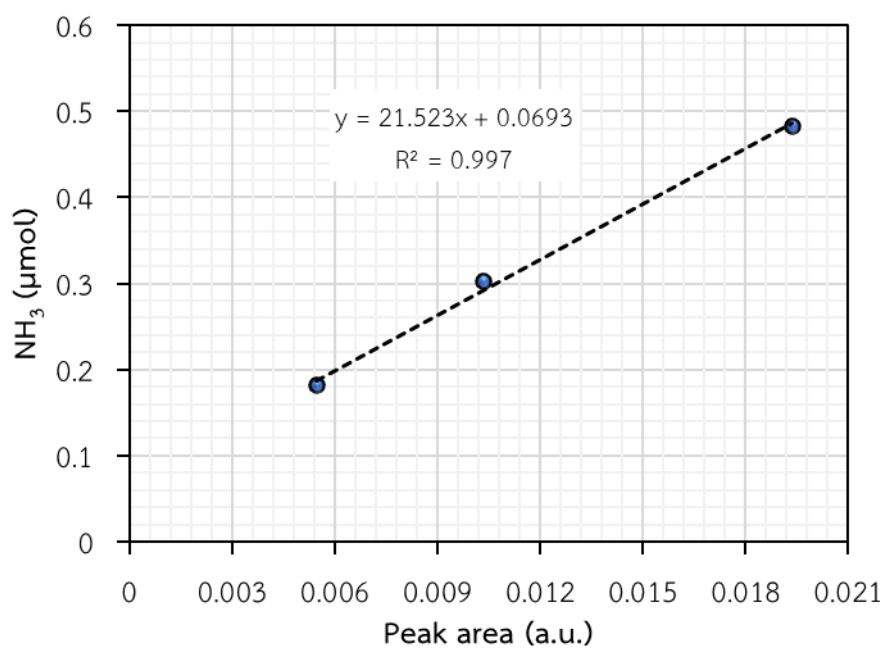
Toluene (g)	Volume (mL)	C_t (mol/L)	$V_{t_{inj}}$ (μL)	N_T (mol)	Mole of Gas (mol)	Toluene (ppm)
0.2331	100	0.0253	0.1	2.5298×10^{-9}	8.0395×10^{-5}	31.47
0.2331	100	0.0253	0.3	7.5895×10^{-9}	8.0395×10^{-5}	94.40
0.2331	100	0.0253	0.5	1.2649×10^{-8}	8.0395×10^{-5}	157.34
0.2331	100	0.0253	0.8	2.0239×10^{-8}	8.0395×10^{-5}	251.74
0.2331	100	0.0253	1	2.5298×10^{-8}	8.0395×10^{-5}	314.68
0.2331	100	0.0253	2	5.0596×10^{-8}	8.0395×10^{-5}	629.35
0.2331	100	0.0253	3	7.5895×10^{-8}	8.0395×10^{-5}	944.03
0.2331	100	0.0253	4	1.0119×10^{-7}	8.0395×10^{-5}	1258.70

$$\text{ความเข้มข้นของโทลูอิน ; } C_t \text{ (mol/L)} = \frac{\text{g of toluene}}{\text{M.W. of toluene} \times V}$$

$$\text{ปริมาณโทลูอินที่ฉีด ; } V_{t_{inj}}$$

$$\text{จำนวนโมลของโทลูอินทั้งหมด ; } N_T \text{ (mol)} = C_T \times V_{t_{inj}}$$

เมื่อนำค่าพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดเป็น FID มาพล็อตเป็นกราฟระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและปริมาณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่างๆ จะได้กราฟมาตรฐานของโทลูอิน ดังแสดงในรูปที่ ค.1



รูปที่ ค.1 กราฟ Calibration curve ของไทลูอินที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-1200 ppm



ภาคผนวก ง

ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 11 ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12 และ 21 %vol ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

Temperature (°C)	%Toluene conversion		
	Oxygen 3 %vol	Oxygen 12 %vol	Oxygen 21 %vol
120	0	0	0.91095
150	2.64677	3.65602	4.20361
175	3.45468	4.62807	7.01271
200	4.81124	6.3824	8.0941
225	8.33379	8.87543	10.3008
250	10.5455	11.3571	13.7783
275	12.8503	28.439	31.648
300	32.475	41.9403	45.6329
325	46.8208	57.3986	60.0188
350	64.0147	74.0568	79.1527
375	86.2981	90.1026	94.497
400	95.7026	95.877	96.7418

ตารางที่ 12 ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.2 M ที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12, 21 %vol ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

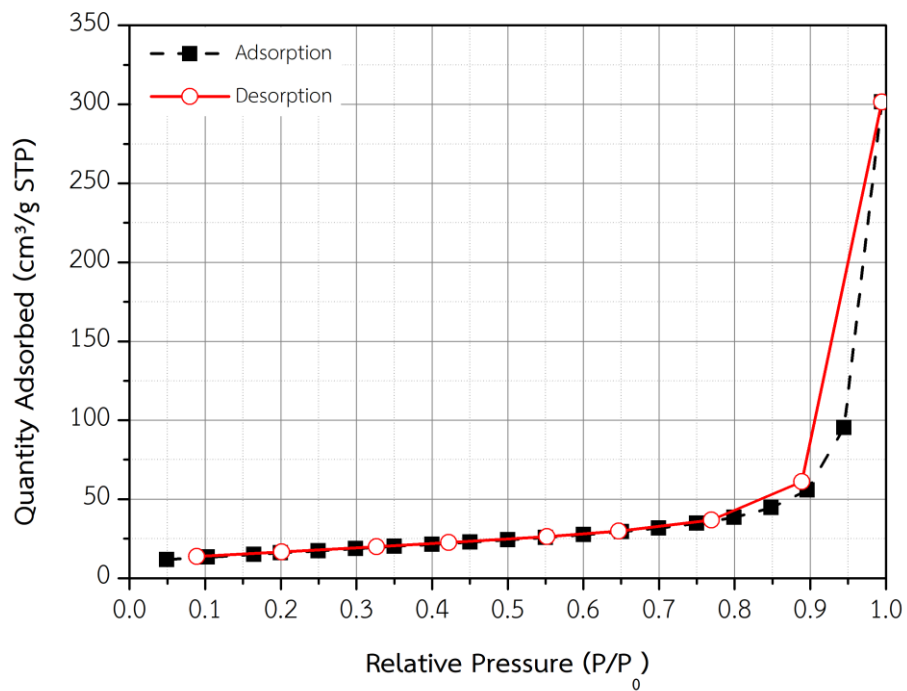
Temperature (°C)	%Toluene conversion		
	Oxygen 3 %vol	Oxygen 12 %vol	Oxygen 21 %vol
120	1.08321	2.14192	2.4428
150	5.329	5.51674	6.06148
175	6.86972	7.21914	9.73537
200	8.80481	9.54901	12.8731
225	11.6298	14.6242	20.152
250	16.0125	22.4869	32.0664
275	25.7994	32.1513	40.2902
300	39.1354	50.7766	58.5995
325	55.8726	65.8563	75.1901
350	74.6954	78.7993	87.7563
375	86.7209	87.7656	92.0394
400	92.8478	94.1861	94.6865

ตารางที่ 13 ข้อมูลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ปรับสภาพด้วย H_2SO_4 ความเข้มข้น 0.5 M ที่ O_2 ความเข้มข้น 3, 12, 21 %vol ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

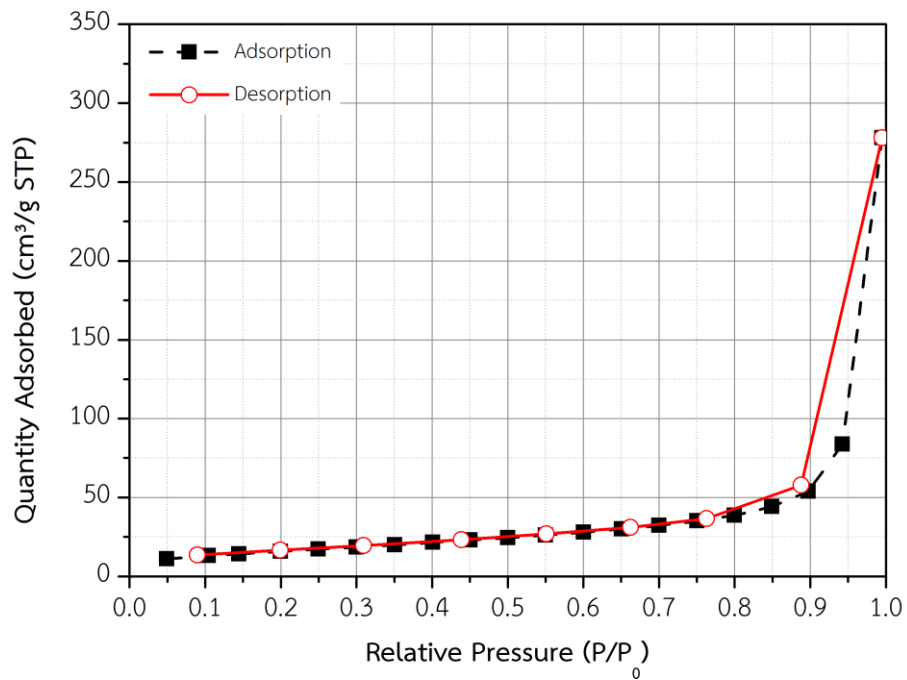
Temperature (°C)	%Toluene conversion		
	Oxygen 3 %vol	Oxygen 12 %vol	Oxygen 21 %vol
120	2.7806	2.87121	4.10645
150	5.8426	6.0427	6.96025
175	7.663	10.7532	11.8724
200	9.0549	12.494	14.2945
225	14.158	23.4507	32.4035
250	17.942	26.5175	37.4492
275	27.4479	49.464	52.2505
300	41.788	56.102	60.3878
325	58.221	70.6838	79.8216
350	74.8358	85.7658	89.8758
375	90.4922	91.104	92.8432
400	94.9074	95.9801	96.8215

ภาคผนวก จ

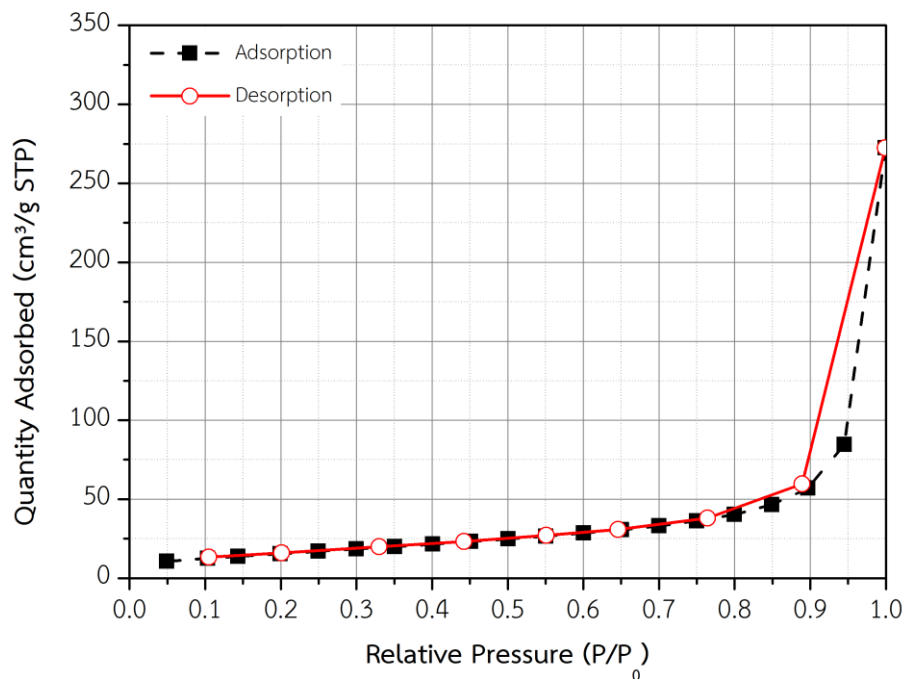
กราฟ N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา



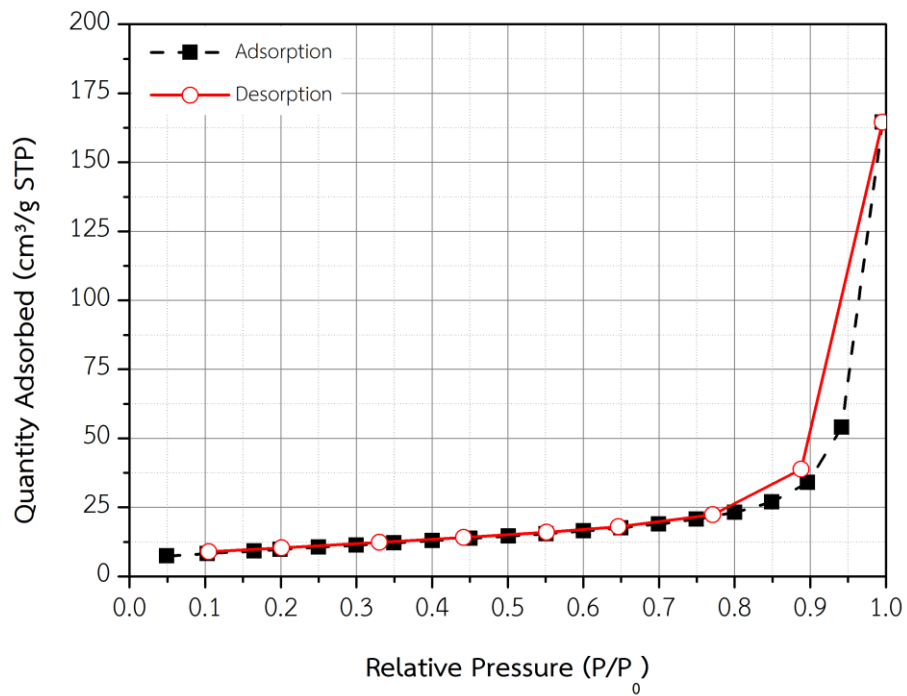
รูปที่ จ.1 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M)



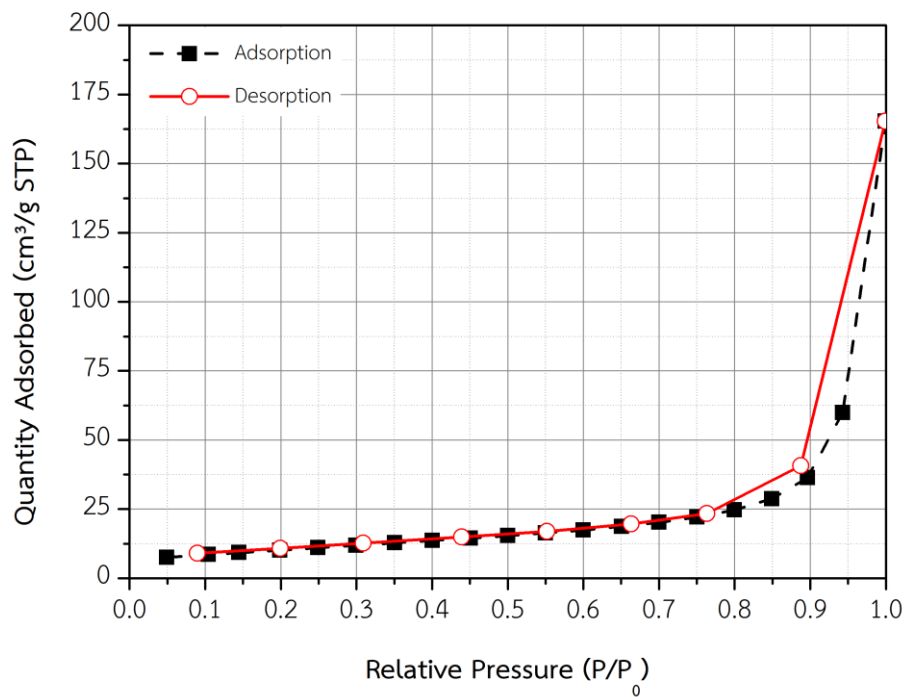
รูปที่ จ.2 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M)



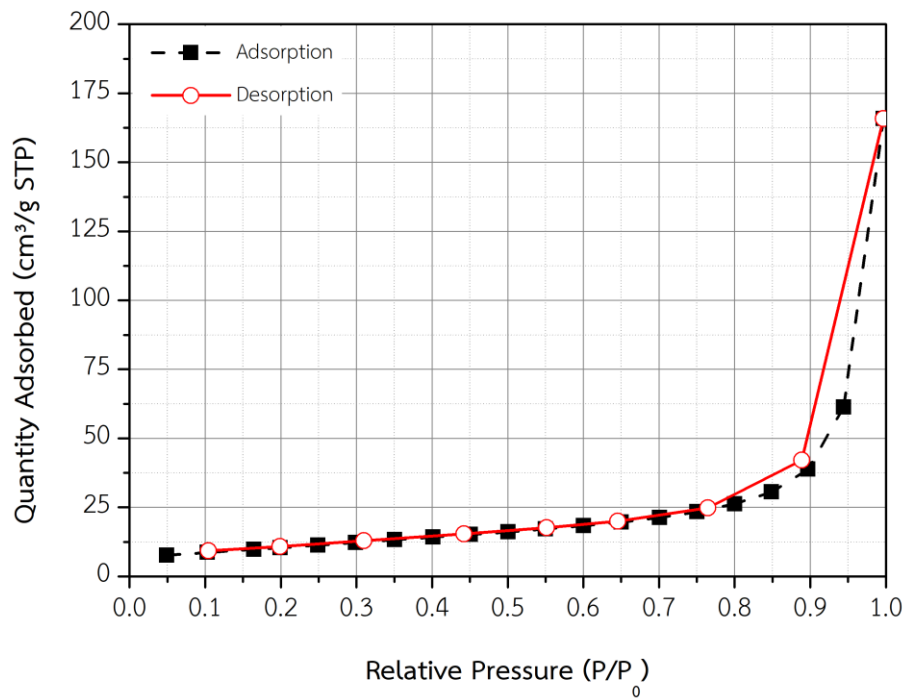
รูปที่ จ.3 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)



รูปที่ ๑.๔ เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0 M)



รูปที่ ๑.๕ เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ จ.6 เส้น N₂ Adsorption-Desorption Isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M)



บรรณานุกรม

1. Li, C., D. Brewe, and J.-Y. Lee, *Effects of impregnation sequence for Mo-modified V-based SCR catalyst on simultaneous Hg(0) oxidation and NO reduction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **270**: p. 118854.
2. Ojala, S., N. Koivikko, and T. Laitinen, *Utilization of Volatile Organic Compounds as an Alternative for Destructive Abatement*. Catalysts, 2015. **5**(3): p. 1092-1151.
3. Scirè, S. and L.F. Liotta, *Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 222-246.
4. Cant, N.W., D.E. Angove, and D.C. Chambers, *Nitrous oxide formation during the reaction of simulated exhaust streams over rhodium, platinum and palladium catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **17**(1): p. 63-73.
5. Centi, G., *Supported palladium catalysts in environmental catalytic technologies for gaseous emissions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. **173**(1): p. 287-312.
6. Genty, E., L. Jacobs, and T.V.d. Bocarmé, *Dynamic Processes on Gold-Based Catalysts Followed by Environmental Microscopies*. Catalysts, 2017. **7**(5).
7. Patterson, M.J., D.E. Angove, and N.W. Cant, *The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C6 to C8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **26**(1): p. 47-57.
8. Ataloglou, T., J. Vakros, and K. Bourikas, *Influence of the preparation method on the structure-activity of cobalt oxide catalysts supported on alumina for complete benzene oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **57**(4): p. 299-312.
9. Baldi, M., V.S. Escribano, and J.M.G. Amores, *Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **17**(3): p. L175-L182.
10. Gao, W., Y. Zhao, and J. Liu, *Catalytic conversion of syngas to mixed alcohols over CuFe-based catalysts derived from layered double hydroxides*. Catalysis

- Science & Technology, 2013. **3**(5).
11. Kim, S.C. and W.G. Shim, *Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **98**(3): p. 180-185.
 12. Liotta, L., *Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **100**(3-4): p. 403-412.
 13. Trovarelli, A. and P. Fornasiero, *Catalysis by ceria and related materials*. Vol. 12. 2013: World Scientific.
 14. Okazaki, S., M. Kumasaka, and J. Yoshida, *Effect of sulfate ion on the catalytic activity of molybdenum oxide-titanium dioxide ($\text{MoO}_x\text{-TiO}_2$) for the reduction of nitric oxide with ammonia*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1981. **20**(2): p. 301-304.
 15. Yasadayan, A., *Modification of $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst by sulfuric-acid treatment for the simultaneous removal of nitric oxide and toluene*. 2016, Chulalongkorn University.
 16. Chary, K.V.R., K. Rajender Reddy, and C. Praveen Kumar, *Dispersion and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on titania*. Catalysis Communications, 2001. **2**(9): p. 277-284.
 17. Fujishima, A. and X. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(5-6): p. 750-760.
 18. Regonini, D., C.R. Bowen, and A. Jaroenworarluck, *A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2013. **74**(12): p. 377-406.
 19. He, Z., Z. He, and D. Wang, *Mo-modified $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for benzene catalytic combustion*. J Environ Sci (China), 2014. **26**(7): p. 1481-7.
 20. Teimouri, A., B. Najari, and A. Najafi Chermahini, *Characterization and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on $\text{ZrO}_2\text{-V-Al}_2\text{O}_3$ for ammoxidation of toluene*. RSC Adv., 2014. **4**(71): p. 37679-37686.
 21. Mongkhonsi, T., S. Umpo, and P. Thongsang, *Oxidation of anhydrides over MgO promoted cobalt and vanadium oxide catalysts*. Chemistry letters, 2002.

- 31**(10): p. 978-979.
22. Choo, S.T., Y.G. Lee, and I.-S. Nam, *Characteristics of V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃*. Applied Catalysis A: General, 2000. **200**(1-2): p. 177-188.
 23. Kaewmanee, P., *Simultaneous elimination of NO and toluene over MoO₃/TiO₂ catalyst doped with MgO*. 2017, Chulalongkorn University.
 24. Viinikainen, T., S. Kouva, and J. Lehtonen, *Toluene oxidation over ZrO₂-based gasification gas clean-up catalysts: Part B. Kinetic modeling*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **199**: p. 45-54.
 25. Genty, E., S. Siffert, and R. Cousin, *Investigation of reaction mechanism and kinetic modelling for the toluene total oxidation in presence of CoAlCe catalyst*. Catalysis Today, 2019. **333**: p. 28-35.
 26. Environment, M.o.N.R.a., กำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงไฟฟ้าใหม่, M.o.N.R.a. Environment, Editor. 2553, Royal Thai Government Gazette. p. 18-20.
 27. Darrow, K., R. Tidball, and J. Wang, *Catalog of CHP Technologies Section 3. Technology Characterization - Combustion Turbines*, U.S.E.P.A.C.H.a.P. Partnership, Editor. 2015.
 28. Hangchun Hu, Israel E. Wachs, and S.R. Bare, *Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo Ls-Edge XANES*. Physical Chemistry, 1995. **99**: p. 10897-10910.
 29. Duan, Y., M. Zhang, and L. Wang, *Plasmonic Ag-TiO₂-x nanocomposites for the photocatalytic removal of NO under visible light with high selectivity: The role of oxygen vacancies*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **204**: p. 67-77.
 30. Scarpelli, F., T.F. Mastropietro, and T. Poerio, *Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art*, in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. 2018.
 31. Bai, S., C. Chen, and R. Luo, *Synthesis of MoO₃/reduced graphene oxide hybrids and mechanism of enhancing H₂S sensing performances*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **216**: p. 113-120.
 32. Balakumar, S., R.A. Rakkesh, and A.K. Prasad, *Nanoplatelet structures of MoO₃ for H₂ gas sensors*, in *International Conference on Nanoscience, Engineering and*

Technology (ICONSET 2011). 2011. p. 514-517.

33. Matralis, H., S. Theret, and P. Bastians, *Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia using MoO₃/TiO₂: Catalyst structure and activity*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995. **5**(4): p. 271-281.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นภสร นารอด
วัน เดือน ปี เกิด	28 สิงหาคม 2538
สถานที่เกิด	
วุฒิการศึกษา	ปริญญาโท สาขา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ที่อยู่ปัจจุบัน	186/289 ม.5 ต.บ้านฉาง อ.บ้านฉาง จ.ระยอง 21130

