การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ มาใช้ออกแบบสำหรับปฏิกิริยา SCR



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Evaluation of Kinetics Parameters for Toluene Oxidation over V_2O_5 /TiO₂ Catalysts Designed for Selective Catalytic Reduction



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	การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการ
	ออกซิไดซ์โทลูอีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO ₂ มาใช้
	ออกแบบสำหรับปฏิกิริยา SCR
โดย	น.ส.วราภรณ์ คิดการ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

. คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
ประธานกรรมการ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
กรรมการ
กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

วราภรณ์ คิดการ : การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการ ออกซิไดซ์โทลูอีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ มาใช้ออกแบบสำหรับปฏิกิริยา SCR. (Evaluation of Kinetics Parameters for Toluene Oxidation over V₂O₅/TiO₂ Catalysts Designed for Selective Catalytic Reduction) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ธราธร มงคลศรี

งานวิจัยนี้ทำการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลู อื่น ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V2O5/TiO2 ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันในการกำจัด โทลูอื่น โดยตัวรองรับไทเทเนียได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่มีความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของ ตัวเร่งปฏิกิริยา V2O5/TiO2 ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ SEM-EDX, Nitrogen Physisorption, XRD และ NH3-TPD ทำการทดสอบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ความเข้มข้นของโทลู อื่น 300 - 400 ppm และความเข้มข้นของ O₂ 3, 12 และ 21 %vol ในช่วงอุณหภูมิ 150-350 °C จากการศึกษาพบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกัน เมื่อความเข้มข้นของ O2 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า Conversion ของการออกซิไดซ์โทลูอีนดีขึ้นเล็กน้อย และตรวจพบ CO₂ ในปริมาณที่ต่ำแสดงว่า โทลูอีนอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารอินทรีย์ที่มีจุดเดือดสูง จากการประมาณค่าพารามิเตอร์ ทางจลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ พบว่าในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน เมื่อความ เข้มข้นของ O2 เพิ่มขึ้นค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าลดลง โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่ความเข้มข้น O2 3 %vol อยู่ในช่วง 44-49 kJ/mol ที่ความเข้มข้น O2 12 %vol อยู่ในช่วง 45-49 kJ/mol และที่ ความเข้มข้น O2 21 %vol อยู่ในช่วง 39-45 kJ/mol เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลู อื่นในสภาวะที่มี NO ร่วมด้วยนั้น พบว่ามีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้นร่วมด้วย โดยจะเห็นปฏิกิริยาเกิดขึ้น สองช่วงอย่างเด่นชัด คือ ช่วงอุณหภูมิ 150-200 ℃ มีพลังงานกระตุ้นที่ต่ำและช่วงอุณหภูมิ 250 °C ขึ้นไป ที่มีพลังงานกระตุ้น 45-50 kJ/mol และตรวจพบ CO₂ อย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่า NO มีบทบาทในการเปลี่ยนสารมัธยันต์ที่เกิดจากการสลายตัวของโทลูอีนให้เปลี่ยนไปเป็น CO2

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6170262321 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD:

Waraporn Kidkarn : Evaluation of Kinetics Parameters for Toluene Oxidation over V_2O_5/TiO_2 Catalysts Designed for Selective Catalytic Reduction. Advisor: Assoc. Prof. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.

This research tried to determine the kinetics parameters of the oxidation of Toluene over V_2O_5/TiO_2 modified with H_2SO_4 , The Titania support was modified with aqueous solutions of H₂SO₄ having concentrations 0, 0.2 and 0.5 M. The catalysts were prepared using the conventional wet impregnation method. The obtained V₂O₅/TiO₂ catalysts were characterized using SEM-EDX, Nitrogen Physisorption, XRD and NH₃-TPD techniques. The Toluene oxidation reaction was carried out in the 150-350°C, Toluene concentrations temperature range 300-400 ppm and O₂ concentrations 3, 12 and 21%. The experimental results showed that the conversion of toluene increased with the increase in O₂ concentration. The activation energy was found to be in the ranges 44-49 kJ/mol for 3% O₂, 45-49 kJ/mol for 12% O₂ and 39-45 kJ/mol for 21% O₂. When compared with a previously reported result carried out the oxidation of Toluene with the presence of NO found that there was another reaction pathway of the disappearance of toluene. This pathway which appeared in the temperature range 150-200°C had lower activation energy than the reaction which appeared in the temperature above 250°C. In addition, the significant amounts of CO₂ formed with the presence of NO suggested that NO played some important role for the conversion of intermediates formed from the oxidation of Toluene to CO_2 .

Field of Study:	Chemical Engineering	Student's Signature
Academic Year:	2019	Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

้ข้าพเจ้าขอขอบคุณ บิดามารดาและครอบครัวของข้าพเจ้าที่คอยเป็นกำลังใจ และสนับสนุนใน ด้านการเรียนและขอบคุณ รศ.ดร.ดรธราธร มงคลศรี ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ที่คอย ให้ความรู้คำ แนะนำรวมไปถึงการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดเวลาที่ทำวิทยานิพนธ์ให้สามารถ ลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ประกอบด้วย ศ.ดร.อาทิวรรณ โชติพฤกษ์ เป็น ประธานกรรมการการสอบ ผศ.ดร.ณัฐพร โทณานนท์ เป็นกรรมการการสอบและ ผศ.ดร.สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ เป็นกรรมการภายนอก ที่ให้คำแนะนำต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายข้าพเจ้าขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี เพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ที่คอย ช่วยเหลือและสนับสนุนรวมถึงคอยเป็นกำลังใจให้ตลอดระยะเวลาการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จไปได้ ด้วยดี



วราภรณ์ คิดการ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	۹۹
กิตติกรรมประกาศ	ຈ
สารบัญ	ຊ
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญรูปภาพ	J
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 โครงสร้างของโครงร่างวิทยานิพนธ์ที่นำเสนอ	3
บทที่ 2 ทฤษฏีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 สารอินทรีย์ระเหยได้ (Volatile Organic Compounds : VOCs)	4
2.2 โทลูอีน (Toluene)	4
2.3 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation)	4
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์	5
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
2.6 สรุปทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	14
บทที่ 3 แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	15
3.1 แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยา	15
3.1.1 แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood	15

3.1.2 แบบจำลอง Eley-Rideal	16
3.1.3 แบบจำลอง REDOX	19
บทที่ 4 วิธีการทดลอง	21
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	21
4.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	21
4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์	
(V ₂ O ₅ /TiO ₂)	21
4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	22
4.2.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิค Nitrogen Physisorptic	n22
4.3 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน	24
4.3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ	24
4.3.2 ระเบียบวิธีการทำการทดสอบ	24
4.3.3 พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน	25
บทที่ 5 ผลการทดลอง	27
5.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
5.1.1 วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา	27
5.1.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา VERSITY	29
5.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา	30
5.1.4 การวัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา	31
5.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน	32
5.3 พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน	37
5.4 การเปรียบเทียบผลพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนและกา	ว
ออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	43
5.5 สรุปผลการทดลอง	48

บทที่ 6 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	49
6.1 สรุปผลการทดลอง	49
6.2 ข้อเสนอแนะ	50
บรรณานุกรม	51
ภาคผนวก	53
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	54
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM-EDX	55
ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)	56
ค.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการสร้าง Calibration curve ของโทลูอีน	56
ค.2 กราฟมาตรฐานโทลูอีน (calibration curve of toluene)	56
ภาคผนวก ง การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ ด้วยเ	ทคนิค
NH ₃ -TPD	59
ง.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH₃-TPD	59
ง.2 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวรองรับ TiO ₂ (0 M)	60
ง.3 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวรองรับ TiO ₂ (0.2 M)	60
ง.4 ข้อมูล NH3-TPD pattern ของตัวรองรับ TiO2 (0.5 M)	61
ง.5 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M)	61
ง.6 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M)	62
ง.7 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M)	62
ภาคผนวก จ การคำนวณ %Toluene conversion	63
ภาคผนวก ฉ ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂	64
ภาคผนวก ช การคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์	66
าไระวัติผู้เพิ่ยา	68

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การกำจัดสารอินทรีย์ระเหยได้ (VOCs) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน	8
ตารางที่ 2.2 ผลของความเข้มข้น O ₂ ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสาร V()Cs 12
ตารางที่ 2.3 ศึกษาพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน	13
ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO2	21
ตารางที่ 4.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	24
ตารางที่ 5.1 ปริมาณโลหะออกไซด์ V ₂ O5 บนตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO2	28
ตารางที่ 5.2 พื้นที่ผิวของตัวรองรับ TiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂	30
ตารางที่ 5.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา	
ตารางที่ 5.4 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน	42
ตารางที่ 5.5 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของการออกซิไดซ์โทลูอีนและ	
การออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	47
ตารางที่ ข.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะ V ด้วยเทคนิค SEM-EDX	55
ตารางที่ ค.1 ผลการคำนวณของโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)	57
ตารางที่ ฉ.1 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO2 (0 M)	64
ตารางที่ ฉ.2 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO ₂ (0.2 M)	64
ตารางที่ ฉ.3 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO2 (0.5 M)	65
ตารางที่ ฉ.4 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO ₂ ในปฏิกิริยา	
การออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	65
ตารางที่ ช.1 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	

ตารางที่ ช.2 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	66
ตารางที่ ช.3 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5M)	67
ตารางที่ ช.4 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา	
V2O5/TiO2 ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลอีนร่วมกับระบบ SCR	67



สารบัญรูปภาพ

1	หน้า
รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา	
ในกรณีของ Langmuir-Hinshelwood	. 16
รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา	
ในกรณีของ Eley-Rideal	. 18
รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา	
ในกรณี REDOX	. 20
รูปที่ 4.1 แผนผังการทดสอบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน	. 26
รูปที่ 5.1 ภาพถ่าย SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂	. 29
รูปที่ 5.2 รูปแบบผลึกตัวรองรับ TiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค XRD	. 30
รูปที่ 5.3 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO2 ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพ (ก)	
และได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน (ข)	. 31
รูปที่ 5.4 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ความเข้มข้น O ₂ 3 %vol ของตัวเร่งปฏิกิริยา	
V2O5/TiO2 ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพและได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน	. 33
รูปที่ 5.5 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ความเข้มข้น O ₂ 12 %vol ของตัวเร่งปฏิกิริยา	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพและได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน	. 33
รูปที่ 5.6 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ความเข้มข้น O ₂ 21 %vol ของตัวเร่งปฏิกิริยา	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพและได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน	. 34
รูปที่ 5.7 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 3, 12 และ 21 %vol	. 35
รูปที่ 5.8 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 3, 12 และ 21 %vol	35

รูปที่ 5.9 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 3, 12 และ 21 %vol	
รูปที่ 5.10 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 3 %vol	
รูปที่ 5.11 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 12 %vol	
รูปที่ 5.12 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 21 %vol	
รูปที่ 5.13 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 3 %vol	39
รูปที่ 5.14 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 12 %vol	39
รูปที่ 5.15 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 21 %vol	40
รูปที่ 5.16 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 3 %vol	40
รูปที่ 5.17 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M) ที่	
ความเข้มข้น O ₂ 12 %vol	41
รูปที่ 5.18 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 21 %vol	41
รูปที่ 5.19 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 15 %vol ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	43
รูปที่ 5.20 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO2 (0.2 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 15 %vol ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	44

รูปที่ 5.21 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	
ที่ความเข้มข้น O ₂ 15 %vol ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	44
รูปที่ 5.22 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M) ที่ O ₂ 15 %vol	
ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	46
รูปที่ 5.23 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M) ที่ O ₂ 15 %vol	
ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	46
รูปที่ 5.24 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M) ที่ O ₂ 15 %vol	
ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR	47
รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานของโทลูอีนที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-1200 ppm	58
รูปที่ ง.1 กราฟ Calibration curve ของแอมโมเนีย	59
รูปที่ ง.2 กราฟ NH3-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO2 (0M)	60
รูปที่ ง.3 กราฟ NH3-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO2 (0.2 M)	60
รูปที่ ง.4 กราฟ NH3-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO2 (0.5 M)	61
รูปที่ ง.5 กราฟ NH3-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V2O5/TiO2 (0 M)	61
รูปที่ ง.6 กราฟ NH3-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V2O5/TiO2 (0.2 M)	62
รูปที่ ง.7 กราฟ NH3-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V2O5/TiO2 (0.5 M)	62

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัญหามลพิษทางอากาศจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มาจากกระบวนการผลิต เช่น การเผาไหม้ เชื้อเพลิง ทำให้เกิดควันดำ ฝุ่นละออง และแก๊สเสียต่าง ๆ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของ มนุษย์รวมถึงเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

โทลูอีน เป็นหนึ่งในแก๊สเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมสี กาว เรซิน ทินเนอร์ หรือสารทำความสะอาด โทลูอีนที่เป็นสารอินทรีย์ระเหยได้ (Volatile Organic Compounds: VOCs) สามารถระเหยเป็นไอและติดไฟได้ที่ความดันอากาศและอุณหภูมิปกติ ถ้าเข้าสู่ร่างกายทางการ หายใจ จะเป็นอันตรายต่อระบบสมองและประสาท หากโดนผิวหนังจะทำให้เกิดการระคายเคือง [1] ซึ่งโทลูอีนจากแก๊สปล่อยทิ้งหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการนั้น ยังมีปริมาณความเข้มข้นที่สูงเกินกว่าค่า มาตรฐานกำหนด จึงจำเป็นต้องกำจัดหรือลดปริมาณความเข้มข้นของโทลูอีนลง

เนื่องจากโทลูอีนที่อยู่ในแก๊สปล่อยทิ้งนั้นมีความเข้มข้นและอุณหภูมิที่ต่ำ หากจะทำการ กำจัดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิไดซ์นั้นจะต้องทำให้แก๊สปล่อยทิ้งมีอุณหภูมิสูงถึงช่วงที่ตัวเร่ง ปฏิกิริยาออกซิไดซ์ทำงานได้ดีก่อน ซึ่งเป็นการสิ้นเปลือง อีกแนวทางที่มีการทำคือการส่งแก๊สปล่อยทิ้ง ไปเผาแล้วกำจัด VOCs ด้วยระบบออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโรงงานอุตสาหกรรมมีการใช้ เครื่องปฏิกรณ์ในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ด้วยระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective catalytic reduction หรือ SCR) อยู่แล้ว จึงเป็นวิธีที่เหมาะสม อีก ทั้งยังประหยัดค่าใช้จ่ายและลดความยุ่งยากในการปฏิบัติงานอีกด้วย [2]

นอกจากนี้ระบบ SCR ดังกล่าวยังใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซต์ (V₂O₅) ซึ่งเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดซึ่งสามารถออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ดี [3] จึงมีการทดลองนำมาใช้ในการ ออกซิไดซ์โทลูอีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และยังเพิ่มความว่องไวโดยการกระจายตัวบนตัว รองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂, P25) ซึ่งถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน [4] จากผล การศึกษาของงานวิจัยก่อนหน้าพบว่ามีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (V₂O₅/TiO₂) ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ซึ่งสามารถออกซิไดซ์โทลูอีนได้ ดี แต่ยังไม่มีการพิจารณาถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาและไม่มีการพิจารณาค่าพารามิเตอร์ทาง จลนศาสตร์ งานวิจัยนี้จึงนำเสนอแบบจำลองการทำปฏิกิริยาดังกล่าวเพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา อีกทั้งยังมีความสำคัญในการใช้ออกแบบเครื่องปฏิกรณ์อีกด้วย โดยทำการทดสอบปฏิกิริยาดังกล่าวใน สภาวะที่มีความเข้มข้น O₂ อยู่ในช่วง 3 %vol (ปริมาณ O₂ ในการเผาไหม้ที่มีอากาศส่วนเกินน้อย) ถึง 21%vol (ปริมาณ O₂ ในอากาศ) เพื่อศึกษาผลกระทบจากความเข้มข้นของ O₂ ที่มีผลต่อ ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรด กำมะถัน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนบนตัวเร่ง ปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ออกแบบมาสำหรับปฏิกิริยา SCR

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ V₂O₅/TiO₂ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน โดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation method) โดยให้มีปริมาณ V₂O₅ ประมาณ 4 %wt. อยู่บนตัวรองรับไทเทเนีย (TiO₂, P25) โดยใช้สารละลายกรดกำมะถันความเข้มข้น 0 M, 0.2 M และ 0.5 M ในอัตราส่วน สารละลายกรดกำมะถัน 4 ml ต่อตัวรองรับ TiO₂ 3 g

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค

1.3.2.1 Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา
1.3.2.2 Nitrogen Physisorption เพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
1.3.3.3 X-ray Diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
1.3.3.4 NH₃ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) เพื่อวัด
ปริมาณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ในช่วงอุณหภูมิ 150-350 ℃ ใน เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งอุณหภูมิคงที่ แก๊สผสมมีอัตราไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วย โทลูอีน 300-400 ppm, O₂ 3-21 %vol, ส่วนที่เหลือเป็น N₂ หลังจากเกิดปฏิกิริยา ออกซิไดซ์โทลูอีน ทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของโทลูอีนด้านขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ 1.3.4 พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

การหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ทำโดยใช้ สมมติฐานที่ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งอุณหภูมิคงที่ (Isothermal fixed-bed reactor) และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เนื่องจากความเข้มข้นของโทลูอีนต่ำกว่าความเข้มข้นของ O₂ มาก ดังนั้นความเข้มข้นของ O₂ จึงให้เป็นค่าคงที่

1.4 โครงสร้างของโครงร่างวิทยานิพนธ์ที่นำเสนอ

โครงร่างวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ประกอบด้วย

- บทที่ 1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย
- บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- บทที่ 3 แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์
- บทที่ 4 วิธีการทดลอง
- บทที่ 5 ผลการทดลอง
- บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

 ภาคผนวก ประกอบด้วยตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยา การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM-EDX การคำนวณความเป็น กรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH₃-TPD รวมทั้งตารางผลการ ทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา

> จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

บทที่ 2 ทฤษฏีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารอินทรีย์ระเหยได้ (Volatile Organic Compounds : VOCs)

สารอินทรีย์ระเหยได้ คือ สารประกอบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก และมีไฮโดรเจน ออกซิเจน ฟลูออไรด์ คลอไรด์ โบรไมด์ ซัลเฟอร์ หรือไนโตรเจนประกอบกัน สารเหล่านี้อาจเป็นสาร กลุ่มอะลิฟาติก (Aliphatic) หรืออะโรเมติก (Aromatic) รวมถึงสารที่มีกลุ่มคาร์บอนิล (อัลดีไฮด์ คีโตน) และกลุ่มแอลกอฮอล์ที่สามารถระเหยกลายเป็นไอหรือแก๊สได้ สาร VOCs ในบรรยากาศอาจ เกิดจากผลิตผลจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงฟอสซิล หรือเกิดจากการปลดปล่อยออกมา จากกระบวนการของภาคอุตสาหกรรมการผลิต ตัวอย่างสาร VOCs เช่น เบนซีน ไซลีน สไตรีน ฟอร์ มัลดีไฮ เปอร์คลอโรเอทธิลีน และโทลูอีน เป็นต้น [5]

2.2 โทลูอีน (Toluene)

โทลูอีน หรือ เมทิลเบนซีน มีสูตรเคมี C₇H₈ (C₆H₅CH₃) เป็นสารอินทรีย์ระเหยได้ จัดอยู่ใน กลุ่มอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Aromatic Hydrocarbons) เป็นของเหลวที่ไม่ละลายน้ำ ไม่มีสี ระเหยเป็นไอและติดไฟได้ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิปกติ มีจุดเดือด 110.6℃ และจุด หลอมเหลว -93 ℃ นิยมใช้เป็นสารทำละลายในอุตสาหกรรมสี กาว เรซิน ทินเนอร์ สารทำความ สะอาด และยังเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีอื่น ๆ โทลูอีนเข้าสู่ร่างกายทางการหายใจ เป็นอันตรายต่อระบบสมองและประสาทส่วนกลาง เกิดอาการเวียนศีรษะ คลื่นไส้ และการดูดซึมผ่าน ผิวหนังทำให้เกิดการระคายเคือง โดยในประเทศไทยได้กำหนดค่ามาตรฐานในการปล่อยโทลูอีนออกสู่ บรรยากาศเฉลี่ยที่ยอมรับได้ คือ 200 ppm [6]

2.3 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่โมเลกุลหรืออะตอมมีการสูญเสีย อิเล็กตรอนให้กับโมเลกุลที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน สารที่ทำหน้าที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอนเรียกว่า ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) และเรียกสารที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนว่า ตัวออกซิไดส์ (Oxidizing agent) โดย ปฏิกิริยาออกซิเดชัน มักจะเกี่ยวข้องกับออกซิเจน [7] ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน เป็นปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เช่นเดียวกับอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอนทั่วไป แต่วงอะโรมาติกมีการแทนที่ด้วยหมู่เมทิล (Methyl group: -CH₃) ซึ่งเป็น ตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยากว่าวงแหวน ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนจึงสามารถเกิดได้ 2 รูปแบบ ได้แก่ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ (Total oxidation) และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน (Partial oxidation)

ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์เป็นปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนกับออกซิเจนโดยการ ออกซิไดซ์โทลูอีนที่ตำแหน่งวงแหวน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังสมการที่ 2.1

$$C_7H_8 + 9O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 4H_2O$$
 (2.1)

ส่วนปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วนนั้น โทลูอีนจะถูกออกซิไดซ์ที่ตำแหน่งหมู่เมทิล (-CH₃) เนื่องจากตรงตำแหน่งหมู่เมทิลมีความว่องไวมากกว่าตำแหน่งวงแหวนของสารอะโรมาติก การ ออกซิไดซ์ที่ตำแหน่งหมู่เมทิลนั้นจะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบออกซิจีเนต (Oxygenates Compound) เช่น กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) และน้ำ [8] ดังในสมการที่ 2.2

$$C_7H_8 + 1.5O_2 \longrightarrow C_7H_6O_2 + H_2O$$
(2.2)

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มักนำมาใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่ายมีอยู่ด้วยกัน 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (Transition metals based oxide) เช่น Mo, W หรือ V เป็นต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล (Noble metals based) เช่น Pt, Pd หรือ Rh เป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลเหล่านี้สามารถกำจัดสารประกอบอะโรมาติกได้ดีกว่า แม้ในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ แต่เนื่องจากมีราคาสูง และไม่เหมาะสมกับบรรยากาศที่มีออกซิเจนเข้มข้น สูง ดังนั้นในงานวิจัยที่ศึกษาในสภาวะที่มีออกซิเจนเข้มข้นสูง จึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ มากกว่า [9]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมออกไซด์ (V₂O₅) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดไนโตรเจน ออกไซด์ในระบบ SCR [10] เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดซึ่งสามารถออกซิไดซ์แบบ เลือกเกิดได้ดีและยังทนต่อ SO₂ ได้ อีกทั้งยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อ HCl และ Cl₂ อีกด้วย [11] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅ จึงมีการนำมาใช้ในการออกซิไดซ์ NO_x หรือ สาร VOCs

ในการเกิดปฏิกิริยานั้น สารตั้งต้นจะเกิดการดูดซับบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะออกไซด์การดูดซับนี้จะเกิดที่ตำแหน่งที่เป็นไอออนที่อยู่บนพื้นผิวบนสุด เท่านั้น ซึ่งจำนวนไอออนที่จะเกิดปฏิกิริยาจะมีน้อยมากถ้าเทียบกับจำนวนไอออนของโลหะออกไซด์ ทั้งหมด จึงต้องมีการเพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ โดยการให้โลหะออกไซด์ไปเกาะกระจายตัวอยู่บน ตัวรองรับ (Support) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมีพื้นที่ผิวต่อหน่วยปริมาตรสูง ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะ ออกไซด์ให้มากขึ้น

ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO₂) ถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับในหลาย กระบวนการเนื่องจากมีเสถียรภาพสูง ไม่มีพิษ และยังทนต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) จึงได้มี การนำไปเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในบรรยากาศที่มีแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) จึงได้มี ปกติไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนีย (P25) มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส (Anatase)และรูไทล์ (Rutile) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อนาเทส ป็นตัวรองรับควร หลีกเลี่ยงกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิสูง เนื่องจากโครงสร้างผลึกอนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้าง ผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูงยกตัวอย่างเช่น การเผาตัวรองรับ TiO₂ ในอากาศที่อุณหภูมิเกินกว่า 550°C ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้

เทคนิคการเคลือบฝัง เป็นเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปเทคนิค การเคลือบฝังบนตัวรองรับมีอยู่ด้วยกัน 3 แบบ โดยใช้ปริมาตรของสารละลายเทียบกับปริมาตรของรู พรุนของตัวรองรับ แบบแรกคือ การเคลือบฝังแบบแห้ง (Dry impregnation), การเคลือบฝังแบบ เปียกพอดีรูพรุน (Incipient wetness) และการเคลือบฝังแบบเบียก (Wet impregnation) การ เคลือบฝังแบบแห้งและการเคลือบฝังแบบเปียกพอดีรูพรุนนั้น เหมาะแก่การเติมโลหะที่มีราคาสูง เช่น Pt Pd เนื่องจากโลหะที่เติมลงไปบนตัวรองรับที่อยู่ในสารละลาย จะสามารถเข้าไปในรูพรุนของตัว รองรับได้เกือบทั้งหมด เหลืออยู่ในภาชนะน้อย แต่ทั้ง 2 วิธีมีข้อเสียในเรื่องของความสามารถในการ ละลายของเกลือโลหะ หากเกลือโลหะนั้นมีความสารถในการละลายต่ำ จะไม่สามารถละลายเกลือ โลหะได้หมดภายในครั้งเดียว อาจต้องทำการเคลือบฝังแบบเปียกเนื่องจากเตรียมไนลักษณะนี้มีความ ยุ่งยากและใช้เวลานาน จึงมักจะเลือกใช้วิธีเคลือบฝังแบบเปียกเนื่องจากเตรียมไล้ง่ายกว่า และยัง สามารถปรับปริมาตรของตัวทำละลายให้เหมาะสมกับค่าการละลายของเกลือโลหะที่ต้องการเติมได้ แต่มีข้อจำกัดอยู่คือ โลหะตกค้างอยู่บนผิวภาชนะ ไม่ได้เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ ดังนั้นจึงต้อง เตรียมปริมาณของโลหะมากเกินกว่าปริมาณของโลหะที่ต้องการเติม เพื่อทดแทนปริมาณโลหะที่ ตกค้างอยู่บนผิวภาชนะ ด้วยเหตุผลเหล่านี้งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบ ฝังแบบเปียก [12]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่เกี่ยวข้องสามารถนำมาสรุปโดยแบ่งเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนแรกศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยได้ (VOCs) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนที่สองเป็น การศึกษาผลของความเข้มข้น O₂ ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสาร VOCs และ ส่วนที่สาม ศึกษาพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน โดยงานวิจัยที่ เกี่ยวข้องในแต่ละส่วนได้รวบรวมเอาไว้ในตารางที่ 2.1-2.3



Chulalongkorn University

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรูป
Selective oxidation of	V ₂ O ₅ /TiO ₂ และ	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO2 มี Activity และมี
toluene over V ₂ O ₅ /TiO ₂	V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	$Toluene:O_2:He = 1:13:38$	Selectivity ในปฏิกิริยาออกซิเดซันสูงขึ้นตาม
catalysts. Effect of	ที่เตรียมด้วยวิธี	ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	ปริมาณของวาเนเดียมที่เคลือบฝังลงไปบนตัว
vanadium loading and of	เคลือบฝั่งแบบเปี้ยก	300-400°C	รองรับ TiO ₂ แบบ Monolayer ตัวเร่งปฏิกิริยา
molybdenum addition	ลงเ		V ₂ O5-MoO ₃ /TiO2 มีประสิทธิภาพ และการเลือก
on the catalytic	ารถ IGK		เกิดที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V2O5/TiO2 เนื้องจาก
properties. [13]	น์มา ORI		โมลิบดินัมจะเข้าไปยับยังการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง
	หาวิ เ U		V2O5 ŇU TIO2
	ทยาก NIVEF		
	ลัย เรเ		

ตารางที่ 2.1 การกำจัดสารอินทรีย์ระเทยได้ (VOCs) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

· ·	
G	
- 🖾	
\smile	
~i	
• •	
3	
7	
5	
Ľ,	
2	

.

ซื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรูป
Gas-phase selective	V ₂ O ₅ /TiO ₂	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ	% conversion ของโหลูอื่นเพิ่มสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิ
oxidation of toluene on	(5-20 %wt)	Toluene:O ₂ :He = 1:13:33	ในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น และที่อุณหภูมิสูง (380°C)
TiO2-sepiolite supported	ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง	โดยป้อนโหลูอื่น 0.6 ml/mol	จะตรวจพบ CO ₂ ด้วย เมื่อเพิ่มปริมาณ V ₂ O5 ทำให้
vanadium oxides:	แบบเปียก	ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้นส่งผลให้
Influence of vanadium	าลง ALO	320-380°C	%Toluene conversion สูงขึ้น
loading on conversion	กรา		
and product selectivities	ณ์ม (OR		
[14]	หา ² N U		
Catalytic oxidation of 1,	V ₂ O ₅ /TiO ₂	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ	การเพิ่มเปอร์เซ็นต์ V ₂ O5 ทำให้ %conversion ใน
2-dichlorobenzene over	(0.8,3.6 ແລະ 5.8 %wt)	1, 2-dichlorobenzene 600	การกำจัด 1, 2-dichlorobenzene สูงขึ้น แต่จะไม่
V ₂ O ₅ /TiO ₂ -based catalysts	ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง	ppm, O ₂ 10%	ส่งผลในปฏิกิริยารีตักซันแบบเลือกเกิดในการกำจัด
[15]	แบบพอดี	ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	NO ด้วย NH ₃
		100-500°C	

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ซื้องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรูป
Catalytic oxidation of	V ₂ O ₅ /TiO ₂	กกระหาะมูหน้าเรยของแก้สะปร้องอ	การออกซีไตซ์สารคอลิเนตเบนซีน พบว่าไซโคลเฮก
chlorinated benzenes	(3.6 %wt)	chlorobenzene 500ppmv,	ซิลคลอไรด์ถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่าสารประกอบอะ
over V ₂ O ₅ /TiO ₂ catalysts.	ที่เตรียมด้วยวิธี	benzene 500 ppmv,	โรมาติกและขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยาคือขั้นตอนการ
[16]	เคลือบฝั่งแบบเปียก	1, 3-dichlorobenzene	แตกวงแหวนอะโรมาติกเนื้องจากเกิดใด้ช้ามาก โดย
	กลง ALO	700 ppmv, O ₂ 10% ใน He	1,3-dichlorobenzene จะถูกออกซีไดซ์ได้ง่ายกว่า
	าร NG	Total flow 222 ml/min	benzene ในขณะที่ chlorobenzene จะถูก
	ณ์ม KOR	Space velocity 53,000 h ⁻¹	ออกซิไตซ์ได้ง่ายกว่า 1,3-dichlorobenzene และ
	เหา เก ไ	ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	ตำแหน่งของอะตอมคลอรีนที่เกาะบนวงแหวนอะโร
	วิท วิท ไทเ	200-400°C	มาติกส่งผลต่อพฤติกรรมการออกซีไดซ์ของ
	ยาล์ VER	- COUN	ปฏิกิริยา
1	ั รเ		

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรูป
Enhanced selective	V ₂ O ₅ /TiO ₂ (4 %wt)	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ	ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ ปรับสภาพด้วยกรด
catalytic reduction and	ที่เตรียมด้วยวิธี	Toluene 200 ppm, O ₂	กำมะถั่นเข้มขั้น 0.5 M มีประสิทธิภาพสูงสุดในการ
toluene combustion	เคลือบฝั่งแบบเปียก	15% ใน N ₂ , SO ₂ 30 ppm	กำจัดโหลูอื่นเพราะมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรด
actives of V ₂ O ₅ /TiO ₂	TiO2 ปรับสภาพด้วยกรด	Total flow 200 ml/min	ที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C สูงสุด ในขณะที่ตัวเร่ง
Catalyst by sulfulric acid	กำมะถัน 0M,0.2M และ	ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	ปฏิกิริยา V ₂ O5/TiO2 เข้มข้น 0 Mและเข้มข้น 0.2
treatment. [2]	0.5M	120-450°C	M มีประสิทธิภาพการกำจัดได้ใกล้กัน
	ัณ์มห KORN		
Effects of SO ₂	โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ	้ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ 05-MgO/TiO2 ในการกำจัด NO
concentrations on the	V ₂ O ₅ /TiO2 ที่ได้รับการ	O ₂ 13 %vol H ₂ O 11 %vol	และโทลูอื่นร่วมกัน โดยความเข้มขัน SO ₂ ที่เพิ่ม
catalytic activity of V ₂ O ₅	เสริมด้วย MgO 0.64	NO 104 ppm NH ₃ 104	สูงขึ้นส่งผลให้การกำจัดโทลูอื่นเพิ่มสูงขึ้น แต่ทำให้
-MgO/TiO2 during the	%wt	ppm Toluene 200 ppm	ค่าการเลือกเกิด CO ₂ และการกำจัด NO ลดต่ำลง
simultaneous removal of		ແລະ SO ₂ 26 ppm	เล็กน้อย เ
NO and toluene in an		ppm โดยส่วนที่เหลือคือ N2	
effluent gas. [17]		Total flow 230 ml/min	
		ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	
		120-450°C	

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

२ व -च	-	व	-	
ช้องานวจย	ตวเรงปฏิกิรยา	รายละเอยด	តនូប	
Effects of SO ₂ on the	V ₂ O ₅ /TiO ₂ (4 %wt)	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ	ในระบบการกำจัดโหลูอื่น พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามี	
activity of V ₂ O ₅ /TiO ₂	ที่เตรียมด้วยวิธี	${ m O_2}$ 5% และ 15%, NO 120	ความสามารถกำจัดโหลูอื่นได้สูงที่สุดถึง 100% ที่	
catalyst modified with	เคลือบฝังแบบเปียก	ppm, NH3 120 ppm, ไอน้ำ,	อุณหภูมิ 300°C ความเข้มขั้น 50 ₂ ไม่ส่งผลต่อ	
sulphuric acid in co-	TiO2 ปรับสภาพด้วยกรด	ູ ໂທ _ີ ເອີ້น, SO ₂ 30 ppm, 90	ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโหลู	
removal of NO and	ก้ามะถัน 0M,0.2M และ	ppm และ 150 ppm ส่วนที่	อื่น แต่ส่งผลในทางลบเล็กน้อยต่อการเลือกเกิดของ	
toluene. [18]	NGK	เหลือเป็น N2 อัตราการใหล	โหลูอื่นไปเป็น CO ₂ และความเข้มขั้น O ₂ ที่ลดลง	
	น์มา (ORI	5331 200 ml/min	ส่งผลต่อการกำจัดโหลูอีนและการเลือกเกิดของโหลู	
	หาวิ N U	ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	อื่นไปเป็น CO2 ให้ต่ำลง	
	ัทย NIV	120-450°C		
	าลัย ERSI			

ตารางที่ 2.2 ผลของความเข้มข้น O₂ ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดสาร VOCs

	8	2	
ซื่องานวิจัย	ต้วเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Investigation of reaction	CoAlCe Mixed oxide	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ	ศึกษาผลของ CoAlCe Mixed oxide ในปฏิกิริยา
mechanism and kinetic	เตรียมด้วยวิธี	โหลูอื่น 500-2000 ppm, O ₂	การออกซิไตซ์โหลูอื่น โดยใช้แบบจำลองทั้งหมด 8
modelling for the	เคลือบฝั่งแบบเปียก	0.3-20% ส่วนที่เหลือเป็น He	โมเดลพบว่าแบบจำลอง Mars Van Krevelen มี
toluene total oxidation in	ຈຸ ທ HUL	อัตราการไหลรวม	ความเหมาะกับปฏิกิริยาดังกล่าวมากที่สุดจาก
presence of CoAlCe	าลง ALO	100 ml/min	แบบจำลองนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำงานได้ดีที่สภาวะ
catalyst. [19]	ากร Ins	Space velocity 30 L h ⁻¹ g ⁻¹	ความเข้มข้นของออกซิเจนต่ำ ส่วนค่าพลังงาน
	ณ์ม KOR	ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	กระตุ้นมีค่าประมาณ 90 KJ/mol
	หา ² N ไ	100-425°C	
Kinetics of the complete	Iron-Doped ZrO ₂	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ	ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไตซ์โหลู
combustion of dilute	catalyst H	โหลูอื่น 0.3% ในอากาศ	อื่น พบว่าเหมาะกับโมเดล power-law และ Mars
propane and toluene	เตรียมด้วยวิธี	ที่ความเข้มข้นของ O ₂ ต่ำ	Van Krevelen ซึ่งทำงานได้คือุณหภูมิต่ำ (350 °C)
over Iron-Doped ZrO2	เคลือบฝั่งแบบเปียก	Space velocity	จากโมเดล power-law ทำให้ได้อันดับปฏิกิริยา
catalyst. [20]		$25000-100000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{h}^{-1}$	เท่ากับ 0.77, ค่าพลังงานกระตุ้นมีค่า 109.19
		ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา	kJ/mol
		325-425°C	

ตารางที่ 2.3 ศึกษาพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โหลูอีน

2.6 สรุปทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยพบว่า ในส่วนของการกำจัดสาร VOCs โดยใช้ปฏิกิริยา ออกซิเดชันนั้น มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ปริมาณ 3-6 %wt โดย V₂O₅/TiO₂ จะมีความ ว่องไวในการกำจัดสาร VOCs ได้สูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและทำงานได้ดีในช่วง อุณหภูมิ 200-350 °C ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และพบว่าความเข้มข้นของ O₂ นั้นมีผลต่อการกำจัด สาร VOCs ดังตารางที่ 2.2 นอกจากนี้ยังมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ในการกำจัด VOCsหลาย ชนิดเช่น โทลูอีน เบนซีน และคลอโรเบนซีน ด้วยปฏิกิริยาและหาค่าพารามิเตอร์ทางจัด VOCsหลาย ชนิดเช่น โทลูอีน เบนซีน และคลอโรเบนซีน ด้วยปฏิกิริยาและหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ มีแต่เพียงการศึกษาพารามิเตอร์ทาง จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอ่างนี้เพียงการศึกษาพารามิเตอร์ทาง จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ มีแต่เพียงการศึกษาพารามิเตอร์ทาง จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่ไม่ได้ออกแบบมาเพื่อใช้ สำหรับระบบ SCR ดังแสดงในตารางที่ 2.3 นอกจากนี้การปรับสภาพตัวรองรับ TiO₂ ด้วยสารละลาย กรดกำมะถันจะช่วยให้ประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ใช้นกรงบัญบัง 3 %vol (ปริมาณ O₂ ในการเผาไหม้ที่มีอากาศส่วนเกินน้อย) ถึง 21%vol (ปริมาณ O₂ ในอากาศ) และจะมี การทดลองเพิ่ม 1 จุดคือที่ความเข้มข้นของ O₂ 12 %vol (คุณลักษณะการทำงานของเครื่องยนต์ กังหันแก๊สที่มีปริมาณ O₂ ไม่เกิน 15 %vol) มาศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและหาค่าพารามิเตอร์

ทางจลนศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

บทที่ 3

แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

3.1 แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยา

โดยส่วนนี้จะแสดงถึงกลไกของการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกนำเสนอในรูปแบบของแบบจำลองทาง จลน์ศาสตร์ต่างๆ ดังนี้

3.1.1 แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood

แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาของ Langmuir-Hinshelwood เป็นแบบจำลองการทำปฏิกิริยา ของโมเลกุลสองโมเลกุลที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกรณีนี้ทำการสมมุติว่าเรามีสารตั้งต้นสองสาร (A และ B) โดยแต่ละสารจะต้องดูดซับลง บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน จากนั้นสารที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำปฏิกิริยาเป็น ผลิตภัณฑ์ ดังสมการ

$$A + \mathbf{\theta} \qquad \rightleftharpoons \qquad \mathbf{\theta}_{A} \qquad (3.1)$$

$$B + \mathbf{\theta} \quad \rightleftharpoons \quad \mathbf{\theta}_{B} \tag{3.2}$$

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

$$-\mathbf{r}_{A} = \mathbf{k} \, \boldsymbol{\theta}_{A} \, \boldsymbol{\theta}_{B} \tag{3.4}$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant)

ในกรณีของแก๊สสองชนิดที่แย่งกันดูดซับบนพื้นผิวเดียวกัน โดยไม่มีการแตกตัวของโมเลกุลที่ ดูดซับ สัดส่วนพื้นที่ผิวที่ปกคลุมด้วยแก๊ส A (**0**,) และแก๊ส B (**0**,) ถูกนำไปหาค่าตามทฤษฎีการดูดซับ ของ Langmuir จะมีค่าดังนี้

$$\boldsymbol{\theta}_{A} = \frac{K_{A}P_{A}}{1+K_{A}P_{A}+K_{B}P_{B}}$$
(3.5)

$$\boldsymbol{\theta}_{B} = \frac{K_{B}P_{B}}{1+K_{A}P_{A}+K_{B}P_{B}}$$
(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

$$r_{A} = \frac{KK_{A}P_{A}K_{B}P_{B}}{(1+K_{A}P_{A}+K_{B}P_{B})^{2}}$$
(3.7)

ถ้าเราควบคุมให้ความเข้มข้นของสาร A คงที่และค่อยๆเพิ่มความเข้มข้นของสาร B อัตราการ เกิดปฏิกิริยาจะมีลักษณะดังรูปที่ 3.2



ความดันของสาร B

ร**ูปที่ 3.1** ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกรณีของ Langmuir-Hinshelwood

3.1.2 แบบจำลอง Eley-Rideal

แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยา Eley-Rideal เป็นแบบจำลองการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล สองโมเลกุล โดยโมเลกุลสารตั้งต้น A (ในกรณีนี้เป็นโทลูอีน) ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และ อีกสารตั้งต้น B จาก Fluid phase (โมเลกุลแก๊ส) จะเข้าชนกับ A ที่อยู่บนพื้นผิว เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยที่ B ไม่จำเป็นต้องถูกดูดซับบนพื้นผิวเลย ดังสมการ

$$A + \mathbf{\theta} \qquad \rightleftharpoons \qquad \mathbf{\theta}_{A} \qquad (3.8)$$

 $\theta_{A} + B_{(g)} \longrightarrow$ ผลิตภัณฑ์ + θ (3.9)

อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา คือ สมการ (3.9) ซึ่งจะขึ้นกับความเข้มข้นของ A บนพื้นผิว (**6**_A) และความเข้มข้นของ B ที่อยู่ในเฟสของแก๊ส (P_B) ดังสมการ

$$-r_{A} = k \theta_{A} P_{B}$$
(3.10)

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant) ในกรณีของแก๊สดูดซับบนพื้นผิว โดยไม่มีการแตกตัวของโมเลกุลที่ดูดซับ สัดส่วนพื้นที่ผิวที่ปกคลุมด้วยแก๊ส A (**0**_A) ถูกนำไปหาค่าตาม ทฤษฎีการดูดซับของ Langmuir จะมีค่าดังนี้

$$\boldsymbol{\theta}_{A} = \frac{K_{A}P_{A}}{1+K_{A}P_{A}} \tag{3.11}$$

เมื่อ K_A คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสาร A

แทนค่า θ₄ จากสมการ (3.11) ลงใน (3.10) จะได้

$$-r_{A} = \frac{kK_{A}P_{A}P_{B}}{1+K_{A}P_{A}}$$
(3.12)

จากสมการ (3.12) จะเห็นได้ว่า ถ้าหากเราคงความเข้มข้นของ A (P_A) ให้คงที่ และเพิ่มความ เข้มข้นของสาร B (P_B) ที่อยู่ในเฟสแก๊สให้สูงขึ้นไปเรื่อยๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มสูงขึ้นไปได้ เรื่อยๆ โดยไม่มีขีดจำกัด

ในทางกลับกันถ้าเราให้ความเข้มข้นของ B (P_B) คงที่ และเพิ่มความเข้มข้นของ A (P_A) ให้ สูงขึ้นเรื่อยๆไปจนถึงระดับที่ทำให้ค่า K_AP_A >> 1 จะทำให้ค่า 1+ K_AP_A ประมาณได้เป็น K_AP_A ทำให้ สมการ (3.12) ลดรูปเหลือ

$$-r_{A} = kP_{B}$$
(3.13)

ซึ่งจะเข้าหาค่าที่ถูกกำหนดด้วยความดันของ B ในระบบ ดังรูปที่ 5 และในช่วงที่ P_A มีค่า 1 >> K_AP_A จะทำให้ค่า 1+ K_AP_A ประมาณได้เป็น 1 ทำให้สมการ (3.12) ลดรูปเหลือ

$$-r_{A} = kK_{A}P_{A}P_{B}$$
(3.14)

ในกรณีของเราสารตั้งต้น A คือ โทลูอีน และสารตั้งต้น B คือ ออกซิเจน ที่ถือได้ว่าความ เข้มข้นคงที่ ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (3.14) ก็จะแปรผันตามความเข้มข้นของโทลูอีน ยกกำลัง 1 สมการ (3.14) ลดรูปเหลือ

$$\mathbf{G}_{\mathsf{H}} = \mathbf{k} \mathbf{K}_{\mathsf{A}} \mathbf{P}_{\mathsf{A}} \qquad (3.15)$$

จากรูปที่ 3.3 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสาร A กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่ง เป็นสารที่ดูดซับบนพื้นผิว เมื่อความเข้มข้นของ B คงที่ และรูปที่ 3.3 (ข) ความความสัมพันธ์ระหว่าง อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสาร B ซึ่งเป็นสารที่ไม่ถูกดูดซับบนพื้นผิว เมื่อความเข้มข้น ของ A คงที่ โดยโมเลกุลของ B ในเฟสแก๊สวิ่งเข้ามาชนกับโมเลกุล A ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวและ กลายเป็นผลิตภัณฑ์ไป



รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกรณีของ Eley-Rideal

3.1.3 แบบจำลอง REDOX

โดยแบบจำลอง REDOX ถูกนำเสนอโดย Mar-Van Krevelen ได้เสนอการเกิดปฏิกิริยาที่ เรียกว่าแบบจำลอง Reduction-Oxidation หรือที่นิยมเรียกว่า REDOX ดังนี้

A + Oxidised catalyst \longrightarrow ผลิตภัณฑ์ + Reduced catalyst (3.16)

 O_2 + Reduced catalyst \rightarrow Oxidised catalyst (3.17)

ซึ่งในแบบจำลองนี้สารตั้งต้น A จะไปดึงออกซิเจนออกมาจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา กลายเป็นผลิตภัณฑ์ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรีดิวซ์จะทำปฏิกิริยา กับออกซิเจนที่ป้อนเข้าไปพร้อมกับสารตั้งต้น A จึงจะทำให้กลับคืนเป็นโครงสร้างเดิมอีกครั้ง

ตามกลไกนี้ อัตราการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับสารตั้งต้น (ตัวอย่าง คือ ไฮโดรคาร์บอน) ที่เป็นตัวรีดิวซ์ และสัดส่วนของตำแหน่งที่ว่องไวที่อยู่ในสถานะออกซิไดซ์ ดังสมการ

$$r_{\rm red} = k_{\rm r} P_{\rm A} (1 - \theta) \tag{3.18}$$

เมื่อ k_r คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยารีดักชัน, P_A คือ ความดันของไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสารรีดิวซ์ และ θ คือ ตำแหน่งที่ว่องไวที่ถูกรีดิวซ์ไป

อัตราการออกซิไดซ์ตำแหน่งที่ว่องไวที่ถูกรีดิวซ์ไปนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของออกซิเจน และตำแหน่งที่ว่องไวที่ถูกรีดิวซ์ไปดังสมการ

$$r_{ox} = \frac{k_0}{\beta} P_B \theta$$
(3.19)

เมื่อ k₀ คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน, P_B คือ ความดันของออกซิเจน, β คือ ปริมาณ ออกซิเจน ที่ใช้ต่อโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่ทำปฏิกิริยาไป

ที่สภาวะสมดุล Hulalongkorn University

k

อัตราการรีดิวซ์ = อัตราการออกซิไดซ์

$$k_{r}P_{A}(1-\theta) = \frac{k_{0}}{\beta}P_{B}\theta$$

$$k_{r}P_{A}-k_{r}P_{A}\theta = \frac{k_{0}}{\beta}P_{B}\theta$$

$$k_{r}P_{A} = (k_{r}P_{A}+\frac{k_{0}}{\beta}P_{B})\theta$$

$$\theta = \frac{k_{r}P_{A}}{k_{r}P_{A}+\frac{k_{0}}{\beta}P_{B}}$$
(3.20)

แทน θ จากสมการ (3.20) ในจะได้สมการแสดงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่มีรูปแบบดังนี้

$$-r_{A} = \frac{k_{0}k_{r}P_{A}P_{B}}{\beta k_{r}P_{A} + k_{0}P_{B}}$$
(3.21)

้จากสมการ (3.21) เราจะพบว่าถ้าเราเพิ่มความเข้มข้นของออกซิเจนให้สูงขึ้นเรื่อย ๆ ในช่วง แรกอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แต่จะเข้าหาค่าสูงสุดที่ระดับหนึ่งและคงที่ ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกรณี REDOX

สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ในเฟสแก๊สนั้น เพื่อความปลอดภัยจากการระเบิด ในการ ออกซิไดซ์จึงใช้ไฮโดรคาร์บอนที่ความเข้มข้นต่ำ โดยมีออกซิเจนในเฟสแก๊สมากเกินพอสำหรับการทำ ปฏิกิริยามาก ดังนั้น จึงอาจถือได้ว่าความเข้มข้นของออกซิเจนในระบบนั้นคงที่

จะได้ว่า $k_0 P_B >> \beta k_r P_A$ ทำให้ $\beta k_r P_A + k_0 P_B$ ประมาณได้เป็น $k_0 P_B$ ทำให้สมการ (3.21) ลดรูปเหลือ

$$r_{A} = k_{r} P_{A}$$
(3.22)

ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอน

บทที่ 4 วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง เครื่องมือและวิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ต่าง ๆ รายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมีและแก๊สที่ใช้การทดสอบระบบการทำปฏิกิริยา รวมทั้งระเบียบ วิธีการทดสอบโดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3 วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมได ออกไซด์ (V₂O₅/TiO₂) แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
ไทเทเนียมออกไซด์ Commercial grade (TiO ₂ ,P25)	Aeroxide
แอมโมเนียเมทตาวานาเดท (NH₄VO₃) 99.99%	Aldrich
กรดออกซาลิก (H ₂ C ₂ O ₄) LALONGKORN UNIVERSITY	Fluka
กรดกำมะถัน (H ₂ SO ₄) 95-97%	Merck

4.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์

(V_2O_5/TiO_2)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ จะวิธีการเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเบียก (Wet Impregnation Method) โดยให้มีปริมาณ V₂O₅ ประมาณ 4 %wt อยู่บนตัวรองรับ TiO₂ การเตรียมตัวเร่งจะเริ่มจาการเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ โดยนำไปเผาในอากาศ (Calcination) เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออกไป ที่อุณหภูมิ 500 ℃ ด้วยอัตราการเพิ่ม อุณหภูมิ 10 ℃/min เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการปรับสภาพ TiO₂ ด้วยสารละลายกรด กำมะถันเข้มข้น 0 M, 0.2 M และ 0.5 M โดยใช้สัดส่วนสารละลายกรดกำมะถัน 4 ml ต่อตัวรองรับ TiO₂ 3 g หลังจากนั้นให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อไล่อากาศออกจากรูพรุนและให้สารละลายกรด กำมะถันไปแทนที่ แล้วปล่อยให้สารละลายระเหยออกอย่างช้า ๆ จนแห้ง จึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 ℃ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ตามด้วยการนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 ℃ อัตราการเพิ่ม อุณหภูมิ 10 ℃/min เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ทำการละลายสารตั้งต้น (Precursor) แอมโมเนียเมทตาวานาเดทปริมาณ 0.1286 g ด้วยน้ำ กลั่นปริมาตร 20 ml หากพบว่ามีตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายเหลืออยู่ ให้ทำการเติมกรด ออกซาลิกลงไปเล็กน้อยเพื่อให้สารตั้งต้นละลายได้ดีขึ้น จนได้สารละลายสีเหลืองใส จากนั้นเติมตัว รองรับ TiO₂ ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่ความเข้มข้นต่างๆ ปริมาณ 2.4 g นำไปปั่นกวนพร้อมกับให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 80 ℃ เพื่อให้น้ำระเหยออกอย่างช้า ๆ จน แห้งแล้วนำสารละลายดังกล่าวไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 ℃ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำสารที่อบแห้งแล้ว มาบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดสาร จากนั้นนำไปเผาในอากาศอีกครั้งด้วยอุณหภูมิ 500 ℃ โดยอัตรา การเพิ่มอุณหภูมิ 10 ℃/min เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนเกลือโลหะวานาเดียมให้กลายเป็นโลหะ ออกไซด์

4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทั้งหมด 4 วิธี เพื่อวิเคราะห์คุณลักษณะดังต่อไปนี้

4.2.1 วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX) รุ่น Hitachi S3400N เพื่อทำ การตรวจหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิค Nitrogen Physisorption การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง Micromeritics Smart VacPrep โดยอาศัยการดูดซับของ N₂ ที่อุณหภูมิ -196 ℃ การวิเคราะห์เริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่ง ปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g ในหลอดแก้วบรรจุตัวอย่าง (Sample cell) ตามด้วยการไล่แก๊สที่ไม่ใช่ N₂ ออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้ความร้อนและทำสุญญากาศที่อุณหภูมิ 200 ℃ จนกระทั่ง ทำสุญญากาศได้ระดับ (ประมาณ 4 ชั่วโมง) จึงเริ่มวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยเครื่องจะเติมแก๊สไนโตรเจน ไปยังตัวอย่าง เมื่อตัวอย่างดูดซับเอาไว้จนอิ่มตัวก็จะทำการดูดเอาแก๊สออก และคำนวณพื้นที่ผิวจาก ปริมาตรแก๊สที่ถูกดูดซับไว้
4.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) วิเคราะห์หาโครงสร้างผลิตด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray Diffractometer ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT Version 3.3 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น CuK α radiation (ความยาวคลื่น λ = 0.154 nm) ปริมาณ สารตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ 0.05 g วิเคราะห์ที่มุม 20 ระหว่าง 20-80° โดยอัตราการเพิ่มครั้งละ 0.02°/min ความกว้างของช่องสลิต (Slit Width) 0.6 mm

4.2.4 การวัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เทคนิค NH₃ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) วัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง Micromeritics Chemisorb 2750 ซึ่งวิเคราะห์ผลจากการดูดซับและ การคายซับของ NH₃ โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) การวิเคราะห์ เริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g ลงในหลอดแก้วรูปตัวยู จากนั้นทำการไล่แก๊สทุกชนิดที่ไม่ใช่ ยีเลียมออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 ml/min ที่อุณหภูมิ 220 ℃ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการปรับลดอุณหภูมิลงเป็น 120 ℃ ก่อนให้ตัวอย่างทำการ ดูดซับ NH₃ ด้วยการผ่าน NH₃ เข้มข้น 0.15 % ในฮีเลียม ที่อัตราการไหล 25 ml/min เป็นเวลา 30 นาที จนตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวไปด้วย NH₃ เมื่อครบกำหนดเวลาก็ทำการไล่ NH₃ ที่ไม่ดูดซับบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาออกด้วยแก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิตัวอย่างเป็น 500 ℃ ด้วยอัตราการ เพิ่มอุณหภูมิ 10 ℃/min และคงอุณหภูมิไว้ที่ 500 ℃ เป็นเวลา 70 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิด การคายซับ NH₃ แล้วทำการปรับลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง โดยสัญญาณที่แสดงการคายซับของ NH₃ สามารถนำมาหาปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่คายชับ NH₃ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 ℃

4.3 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

4.3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ

ตารางที่ 4.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

บริษัทผู้ผลิต
Aldrich
-
Linde
Linde
Linde

4.3.2 ระเบียบวิธีการทำการทดสอบ

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g ลงในท่อปฏิกรณ์แบบ เบดนิ่ง ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless, SS 304) ในช่วง อุณหภูมิ 150-350 °C แก๊สผสมที่ใช้ในการทดสอบมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min

โทลูอีน (ของเหลว) ถูกบรรจุอยู่ใน Saturator ซึ่งควบคุมอัตราการระเหยกลายเป็นไอของ โทลูอีน โดยรักษาอุณหภูมิของ Saturator ให้คงที่ โดยใช้ N₂ เป็น Carrier gas ในการพาไอโทลูอีน ออกจาก Saturator และใช้ Needle Valve ในการควบคุมอัตราการไหลของโทลูอีนก่อนเข้าท่อ ปฏิกรณ์

การทดลองทำปฏิกิยาจะกระทำที่ความเข้มข้น O₂ ไม่เกิน 15%vol (คุณลักษณะการทำงาน ของเครื่องยนต์กังหันแก๊ส) [21] และจะมีการทดลองเพิ่ม 2 จุดคือความเข้มข้นของ O₂ 21 %vol (ความเข้มข้น O₂ ในอากาศ) และเข้มข้นของ O₂ 3%vol (การเผาไหม้ที่มีอากาศส่วนเกินน้อย) ส่วนความเข้มข้นของโทลูอีนจะอยู่ในช่วง 300-400 ppm โดยในการทดลองจะทำที่ความเข้มข้น O₂ ต่ำสุดและสูงสุดก่อนเพื่อดูความแตกต่าง จากนั้นจึงพิจารณาจำนวนจุดระหว่างกลาง

ก่อนทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศที่ อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่และเพื่อให้แน่ใจว่า เกลือสารประกอบโลหะที่เติมลงในตัวรองรับเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโลหะออกไซด์อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นทำให้ตัวรองรับอาจมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระหว่างทำ ปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องมีการเผาที่อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการทดลองอีกครั้ง ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากจุดเดือดของโทลูอีนมีค่า 110 ℃ ดังนั้นจึงเริ่มทำการ ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 ℃ เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับโทลูอีนไว้ และ เพิ่มอุณหภูมิขึ้นครั้งละ 25 ℃ ไปจนถึง 350 ℃ จากนั้นจึงลดอุณหภูมิกลับมาที่ 150 ℃ แล้วปรับ ความเข้มข้นของแก๊สให้ได้สัดส่วนที่ต้องการ ก่อนทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่ แผนผัง กระบวนการแสดงไว้ดังรูปที่ 4.1

การวัดความเข้มข้นของโทลูอีน ใช้การเก็บแก๊สตัวอย่างปริมาตร 2 ml ทางด้านขาเข้าและ ขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ วัดความเข้มข้นโทลูอีนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และคอลัมน์ชนิด Chromosorb WAW อุณหภูมิคอลัมน์ที่ 130 °C โดยใช้ N₂ เป็น Carrier gas ความดันของแก๊สไนโตรเจนด้านขาเข้า คอลัมน์ 75 kPa ส่วนแก๊สไฮโดรเจนและอากาศจะใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยความดันขาเข้าคอลัมน์ของ แก๊สไฮโดรเจนและอากาศอยู่ที่ 50 และ 100 kPa ตามลำดับ และพื้นที่ใต้กราฟโทลูอีนสามารถนำมา คำนวณหา %Toluene conversion ดังสมการที่ 4.1

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

นอกจากนี้ยังทำการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่เกิดขึ้นด้วยการ เก็บตัวอย่างขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 2 ml ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด molecular sieve 5A อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C มีแก๊สฮีเลียมเป็น carrier gas ด้วยอัตราการไหล 40 ml/min พื้นที่ใต้กราฟที่ได้สามารถแปลงความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยโปรแกรม fityk นำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของโทลูอีนไปเป็น CO₂ ดังสมการที่ 4.2

% CO₂ selectivity =
$$\frac{[\text{Concentration of CO}_2]_{\text{out}}}{7\times([\text{Toluene}]_{\text{in}}-[\text{Toluene}]_{\text{out}})} \times 100$$
(4.2)

4.3.3 พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

การหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ทำโดยใช้ สมมติฐานที่ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดไอโซเทอร์มอล (Isothermal fixed-bed reactor) และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเนื่องจากความเข้มข้นของโทลูอีนต่ำกว่าความเข้มข้นของ ออกซิเจนมาก ดังนั้นความเข้มข้นของออกซิเจนจึงให้เป็นค่าคงที่ จากสมมติฐานข้างต้นจึงได้สมการ ดังต่อไปนี้ :

$$-FC_{0}\frac{dx}{dw} = kC_{0}(1-x)$$
(4.3)

โดย F คืออัตราการไหลรวมของแก๊ส, C₀ คือความเข้มข้นของโทลูอีนขาเข้า, x คือ Toluene conversion, w คือน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา และ k คือ พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ จากผลการ ทดลองจะได้ค่า Conversion ณ อุณหภูมิต่าง ๆ เราจะสามารถคำนวณค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา k ที่ แต่ละอุณหภูมิได้ จากการอินทิเกรตสมการ 4.3 ได้ดังสมการ :

$$k = -\frac{F \cdot \ln(1-x)}{w}$$
(4.4)

และ k= $k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$ เมื่อ k_0 คือ ค่า Pre-exponential factor, Ea คือ Activation Energy (kJ/mol), R คือค่า Gas constant และ T คืออุณหภูมิ (K) เขียนกราฟโดยให้แกน y คือ ln(k) และ แกน x คือ (1/T) ได้กราฟเส้นตรงที่มีความชั้น -(Ea /R) และตัดแกน y ที่ตำแหน่ง ln(k_0) ตามสมการ:

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



รูปที่ 4.1 แผนผังการทดสอบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

บทที่ 5

ผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามด้วยผลการทดสอบความ ว่องไวในการทำปฏิกิริยาในสภาวะการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ และการวิเคราะห์ผลของพารามิเตอร์ทาง จลนศาสตร์ ของปฏิกิริยา โดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 4 ส่วน ได้แก่

5.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

5.3 พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

5.4 การเปรียบเทียบผลพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนและ การออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR

5.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทั้งหมด 4 วิธี ประกอบด้วย การหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และการวัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพและได้รับการปรับสภาพด้วย สารละลายกรดกำมะถันเข้มข้น 0.2 M และ 0.5 M แทนด้วย V₂O₅/TiO₂ (0 M), V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) และ V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) ตามลำดับ

5.1.1 วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณโลหะออกไซด์ V₂O₅ ที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ คือ 4 %wt. เนื่องจากเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดสำหรับระบบ SCR [14] ผลการตรวจวัดหาปริมาณ ของโลหะออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 5.1 พบว่าปริมาณโลหะออกไซด์ มีค่าใกล้เคียงกันประมาณ 4 %wt. ดังนั้นสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการ ออกซิไดซ์โทลูอีนได้



(v) V₂O₅/TiO₂ (0.2 M)



(ค) V₂O₅/TiO₂ (0.5 M)

รูปที่ 5.1 ภาพถ่าย SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂

ตารางที่ 5.1 ปริมาณโลหะออกไซด์ V_2O_5 บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 /Ti O_2

ATA .	
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ V ₂ O ₅ (%wt.)
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	วิทยาล ^{4,27}
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	4.03
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	3.59

5.1.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวรองรับ TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ แสดงในตาราง ที่ 5.2 พบว่า พื้นที่ผิวของตัวรองรับ TiO₂ ทั้ง 3 ตัวมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ที่ 58 m²/g หลังจากมีการ เคลือบฝังโลหะออกไซด์ V₂O₅ ลง ไปบนตัวรองรับ พบว่าพื้นที่ผิวทั้งหมดมีค่าลดลงอยู่ในช่วง 42-44 m²/g เนื่องจาก V₂O₅ ไปเกาะบนผิวหรืออุดรูพรุนบางส่วนของตัวรองรับทำให้พื้นที่ผิวของตัว รองรับลดลง

ตัวรองรับ/ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวทั้งหมด (m²/g)
TiO ₂ (0 M)	58.58
TiO ₂ (0.2 M)	58.58
TiO ₂ (0.5 M)	58.73
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	44.08
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	43.93
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	42.98

ตารางที่ 5.2 พื้นที่ผิวของตัวรองรับ TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂

5.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปแบบโครงร่างผลึกของตัวรองรับ TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ได้รับการปรับ สภาพและไม่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน แสดงในรูปที่ 5.2 พบว่าตัวรองรับ TiO₂ ประกอบด้วยเฟสอนาเทสเป็นหลัก และพบเฟสรูไทล์เพียงเล็กน้อย เนื่องจากตัวรองรับนี้เป็นเกรดที่ใช้ ในอุตสาหกรรมจะมีเฟสรูไทล์ผสมอยู่ ในส่วนของผลวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ นั้นไม่พบ ตำแหน่งพีคของ V₂O₅ เนื่องจาก V₂O₅ มีการกระจายตัวได้ดีทำให้ไม่พบผลึกของ V₂O₅ หรือผลึกของ V₂O₅ มีขนาดเล็กมากจนไม่สามารถตรวจพบได้ด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 5.2 รูปแบบผลึกตัวรองรับ TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ด้วยเทคนิค XRD

5.1.4 การวัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดซึ่งช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการ ออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ดี และยังสามารถออกซิไดซ์โทลูอีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ซึ่งจากผล การวัดปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรด แสดงดังตารางที่ 5.3 พบว่า ตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย V₂O₅ จะมีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดมากกว่าตัวรองรับที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย V₂O₅ นอกจากนี้ การปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่มีซัลเฟต (SO₄²⁻) เป็นองค์ประกอบ จะไปเพิ่มปริมาณ ตำแหน่งที่เป็นกรดทำให้สามารถออกซิไดซ์โทลูอีนได้เพิ่มขึ้น [2] โดยคาดว่ามีโครงสร้างดังรูปที่ 5.3 จะเห็นว่าสารประกอบซัลเฟตที่มีความเป็นกรดจะไปเกาะอยู่บนตัวรองรับ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ก็ พบว่าปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดมีค่าสูงขึ้นตามความเข้มข้นของการปรับสภาพด้วยสารละลายกรด กำมะถัน

ตารางที่ 5.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 5.3 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพ (ก) และได้รับการปรับ สภาพด้วยกรดกำมะถัน (ข) [22]

5.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน

จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอีน ที่แสดงดังรูปที่ 5.4-5.6 จะเห็นว่าที่ อุณหภูมิต่ำ (150 ℃) % Toluene conversion จะน้อย เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันต้องการ พลังงานกระตุ้นที่สูงประมาณหนึ่ง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาจากนั้น % Toluene conversion จะเริ่ม สูงขึ้นและสูงขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิตั้งแต่ 200 ℃ ไปจนถึง 300 ℃ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ตัวเร่ง ปฏิกิริยาออกไซด์ทำงานได้ดีโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมี % Toluene conversion สูงสุดที่ อุณหภูมิ 350 ℃

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่แสดงดังรูปที่ 5.4-5.6 จะเห็นว่า % Toluene conversion สูงขึ้นเมื่อมีการปรับสภาพด้วย สารละลายกรดกำมะถัน โดยการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันจะช่วยเพิ่มปริมาณตำแหน่ง ที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการออกซิไดซ์หมู่อัลคิล (Alkyl group) ของสารอะโรมาติก (Aromatic compound) จะเกิดที่ตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นหากตัวเร่งปฏิกิริยามี ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดมากและความแรงของกรดเพียงพอ ก็จะเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น % Toluene conversion ก็มีค่าสูงตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดใน ตารางที่ 5.3 ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.5 M มีค่าปริมาณ ตำแหน่งที่เป็นกรดสูงสุดตามด้วยความเข้มข้น 0.2 M และ 0 M ตามลำดับ

> จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University



รูปที่ 5.4 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ความเข้มข้น O₂ 3 %vol ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพและได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน



รูปที่ 5.5 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ความเข้มข้น O₂ 12 %vol ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพและได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน



รูปที่ 5.6 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ความเข้มข้น O₂ 21 %vol ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพและได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน

ผลของความเข้มข้นของออกซิเจนต่อ % Toluene conversion แสดงไว้ในรูปที่ 5.7–5.9 โดยใช้ความเข้มข้นของโทลูอีนในช่วง 300-400 ppm ความเข้มของ O₂ ในช่วง 21%vol (ความ เข้มข้น O₂ ในอากาศ), O₂ 12 %vol และ O₂ 3%vol (การเผาไหม้ที่มีอากาศส่วนเกินน้อย) ในทาง ทฤษฎีกระบวนการเผาไหม้จะเกิดได้อย่างสมบูรณ์นั้นจะต้องมีสัดส่วนระหว่างเชื้อเพลิงและอากาศที่ เหมาะสมตามสมการ (C₇H₈ + 9O₂ \rightarrow 7CO₂ + 4H₂O) จึงจะสามารถดึงความร้อนสูงสุดจาก เชื้อเพลิงได้ ปริมาณความเข้มข้น O₂ ที่พอดีกับโทลูอีนอยู่ที่ 0.3 %vol (3000 ppm) ดังนั้นความ เข้มข้น O₂ ต่ำสุดที่ใช้ในการทดลองคือ 3 %vol จึงมากเกินพอสำหรับทำให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ได้

จากผลการทดลอง ความเข้มข้นของ O₂ ที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการออกซิไดซ์โทลูอีนไปเป็นสาร อื่น เช่น กรดเบนโซอิก ถ้าหากปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ จะเกิดการออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกต่อไป เป็น CO₂ แต่จากการทดลองพบว่า CO₂ ที่ด้านขาออกของท่อเกิดในปริมาณที่ต่ำ ไม่สามารถคำนวณ ออกมาเป็นปริมาณที่แน่นอนได้ แสดงว่าโทลูอีนเกิดการสลายตัวไปเป็นกรดเบนโซอิก ซึ่งเราตรวจพบ ผงสีขาวสะสมบริเวณท่อด้านขาออกของเครื่องปฏิกรณ์หลังจากทำการทดลองต่อเนื่องเป็นเวลานาน ผลการวิเคราะห์โดย FT-IR ก็ระบุว่าเป็นกรดเบนโซอิก



รูปที่ 5.7 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M) ที่ความเข้มข้น



รูปที่ 5.8 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) ที่ความ เข้มข้น O₂ 3, 12 และ 21 %vol



รูปที่ 5.9 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) ที่ความ เข้มข้น O₂ 3, 12 และ 21 %vol

ในการออกซิไดซ์โทลูอีนด้วยโมเลกุล O₂ บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์นั้นมี แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาอยู่ 3 แบบด้วยกันคือแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood, แบบจำลอง Eley-Rideal และแบบจำลอง Mars Van Krevelen (REROX)

ในกรณีของแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood และ REDOX นั้นในช่วงแรกถ้าเราเพิ่ม ความเข้มข้นของ O₂ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นแต่ไม่ได้เพิ่มตามสัดส่วน O₂ ที่เพิ่มขึ้นโดยจะวิ่ง เข้าหาค่าสูงสุดค่าหนึ่ง จากนั้นเราจะเพิ่มความเข้มข้นของ O₂ ขึ้นไปอีกจาก 12 %vol ไปเป็น 21%vol ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง จะเป็นไปตามแบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood โดย ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Langmuir-Hinshelwood นั้นถ้าสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งดูดซับบน พื้นผิวได้มากกว่าอีกตัวหนึ่งมากจะทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นอีกตัวบนพื้นผิวนั้นน้อยมากอัตรา การเกิดปฏิกิริยาก็จะลดต่ำลง ถ้าหากเป็นแบบจำลองของ Eley-Rideal ที่ O₂ 3 %vol, 12 %vol และ 21%vol เมื่อเราเพิ่มความเข้มข้น O₂ จาก 3%vol ไปเป็น 12%vol นั้นเพิ่มขึ้น 4 เท่า อัตราการ เกิดปฏิกิริยาก็ต้องเพิ่มขึ้น 4 เท่า ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นไม่มากหรือคงที่ จะเป็นไปตาม แบบจำลอง REDOX ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์นั้นโดยเฉพาะโลหะออกไซด์ V₂O₅ ที่สามารถถูก รีดิวซ์ได้ เป็นการยากที่จะแยกแยะว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นแบบ Langmuir-Hinshelwood หรือ REDOX เพราะสามารถเกิดขึ้นได้ทั้ง 2 รูปแบบร่วมกัน ในการทดลองของเรานั้น แสดงดังรูปที่ 5.7-5.9 เนื่องจากความเข้มข้นของ O₂ สูงกว่าโทลูอีนมาก แต่ที่ความเข้มข้น O₂ 21%vol เห็นว่าอัตราการ เกิดปฏิกิริยาไม่ได้สูงกว่าที่ 12%vol มากก็มีความเป็นไปได้ว่ากลไกการเกิดน่าจะเป็นแบบ REDOX มากกว่า

5.3 พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ทำโดยใช้สมมติฐานที่ว่า ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งอุณหภูมิคงที่ (Isothermal fixed-bed reactor) และ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเนื่องจากความเข้มข้นของโทลูอีนต่ำกว่าความเข้มข้นของ O₂ มาก ดังนั้นความ เข้มข้นของ O₂ จึงให้เป็นค่าคงที่ กราฟระหว่าง ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ แสดงดังรูปที่ 5.10-5.18



รูปที่ 5.10 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 3 %vol



รูปที่ 5.11 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 12 %vol



รูปที่ 5.12 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 21 %vol



รูปที่ 5.13 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 3 %vol



รูปที่ 5.14 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 12 %vol



รูปที่ 5.15 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 21 %vol



ร**ูปที่ 5.16** ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 3 %vol



รูปที่ 5.17 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 12 %vol



รูปที่ 5.18 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) ที่ความเข้มข้น O₂ 21 %vol

ผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) และค่า Pre-exponential factor (k₀) แสดงดังตาราง ที่ 5.4 พบว่า E_a มีค่าใกล้เคียงกันแสดงว่าเป็นปฏิกิริยาเดียวกัน คือมีลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา แบบเดียวกัน ส่วนค่า k₀ เป็นค่าที่บ่งบอกปริมาณตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active site)

ในกรณีที่มีการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันพบว่า เมื่อความเข้มข้นกรดกำมะถันเพิ่มขึ้น ค่า k₀ มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดซึ่ง เป็นตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา การที่ k₀ มีค่ามาก บ่งบอกว่ามีปริมาณตำแหน่งที่ว่องไว จำนวนมาก แต่บอกไม่ได้ว่าจะเกิดปฏิกิริยาได้ทุกตำแหน่ง ดังนั้นคือ k₀ ไม่ได้ส่งผลต่อลำดับการ เกิดปฏิกิริยาหรือค่า E_a

จากแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาแบบ REDOX จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นสอง ขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกโทลูอีนจะไปดึง O₂ ออกมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ กลายเป็น ผลิตภัณฑ์ ขั้นตอนที่สองตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ถูกรีดิวซ์จะทำปฏิกิริยากับ O₂ ที่ป้อนเข้าไป พร้อมกับโทลูอีน ทำให้กลับคืนเป็นโครงสร้างเดิมอีกครั้ง ดังนั้นปริมาณความเข้มข้นของ O₂ ที่เพิ่มขึ้น จะไปช่วยให้เกิดการออกซิไดซ์โทลูอีนได้ดีขึ้น จะเห็นว่าค่า E_a มีแนวโน้มที่ลดลง

	พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์						
ตัวเร่งปฏิกิริยา	0 ₂ 3 %vol		O ₂ 12 %vol		O ₂ 21 %vol		
	k _o	Ea	k ₀	Ea	k _o	E _a	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	547.36	44.92	777.20	45.72	229.52	39.21	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	1804.61	49.39	3395.14	49.26	1478.22	45.19	
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	896.5	45.06	1937.01	48.27	1024.64	43.16	

ตารางที่ 5.4 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

หมายเหตุ : E_a มีหน่วย kJ/mol

5.4 การเปรียบเทียบผลพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนและการ ออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR

จากงานวิจัยของ Imprapantee [2] ได้มีการทดสอบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับ ระบบ SCR โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก TiO₂ มีการปรับ สภาพด้วยสารละลายกรดกรดกำมะถันเข้มข้น 0 M, 0.2 M และ 0.5 M คุณลักษณะของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ใช้ มีปริมาณโลหะออกไซด์ V₂O₅ บนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ 4 %wt. พื้นที่ผิวของตัว รองรับ TiO₂ อยู่ในช่วง 49-51 m²/g และ พื้นที่ผิวของ V₂O₅/TiO₂ อยู่ในช่วง 39-42 m²/g สภาวะใน การทำปฏิกิริยา องค์ประกอบของแก๊สในระบบประกอบด้วย โทลูอีน 200 ppm, NH₃ 120 ppm, NO 120 ppm, O₂ 15 %vol, H₂O 15 %vol, SO₂ 30 ppm และส่วนที่เหลือเป็น N₂ ใช้อัตราการ ไหลรวม 200 ml/min ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 150-450 °C โดย %Toluene conversion และ % CO₂ conversion ของการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับ ระบบ SCR แสดงดังรูปที่ 5.19-5.21 พบว่าใน สภาวะที่มีการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับ SCR นั้นมีการเกิด CO₂ อย่างเห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมิ 250-450 °C ในขณะที่สภาวะที่มีการออกซิไดซ์โทลูอีนเพียงอย่างเดียวกลับมี CO₂ เกิดในปริมาณที่ต่ำ ถึงแม้ว่าจะใช้ O₂ เข้มข้น 21 %vol แล้วก็ตาม แสดงให้เห็นว่าการมี NO นั้น น่าจะส่งผลต่อการ สลายตัวของโทลูอีนเกิดไปเป็น CO₂



รูปที่ 5.19 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M) ที่ความ เข้มข้น O₂ 15 %vol ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR



รูปที่ 5.20 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) ที่ความ เข้มข้น O₂ 15 %vol ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR



รูปที่ 5.21 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) ที่ความ เข้มข้น O₂ 15 %vol ในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR

การเปรียบลักษณะการเกิดปฏิกิริยาระหว่างปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนและการออกซิไดซ์ โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR จากรูปที่ 5.10-5.18 จะเห็นว่าในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนเพียงอย่าง เดียวจะพลอตกราฟระหว่าง lnk และ (1/T) ออกมาได้เส้นตรงเพียงเส้นเดียว จะได้ค่า k₀ และ E_a ออกมาค่าเดียว คือปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไก REDOX คือโทลูอีนจะไปดึง O₂ ออกมาจากตัวเร่ง ปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ โดยตรงได้สารผลิตภัณฑ์

ส่วนปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอีนร่วมกับระบบ SCR แสดงดังรูปที่ 5.22-5.24 จะเห็นว่ามี เส้นตรงเกิดขึ้นสองเส้น นั่นคือมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างน้อยสองปฏิกิริยา ปฏิกิริยาแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ ต่ำ (150-200 °C) จะเห็นค่า E_a ต่ำ แสดงดังตารางที่ 5.5 และปฏิกิริยาที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง (250-350 °C) จะเห็นว่า E_a สูงกว่า เมื่อพิจารณาที่ค่า k₀ จะเห็นว่าปฏิกิริยาที่เกิดที่อุณหภูมิต่ำ มีค่า k₀ ที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่เกิดที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากอาจจะมีตำแหน่งที่ว่องไวสองแบบ แบบ แรกอาจจะทำปฏิกิริยาได้สูงมีความว่องไว ปฏิกิริยาจึงเกิดในช่วงแรก แต่มีปริมาณต่ำมาก (ค่า k₀ ต่ำ) จึงไม่ได้ส่งผลชัดเจนต่อการออกซิไดซ์โทลูอีน แบบที่สองอาจจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไม่เท่า แบบแรก ปฏิกิริยาจึงเกิดในช่วงหลัง (อุณหภูมิสูง) แต่เพราะมีปริมาณสูงมากกว่า (ค่า k₀ สูงกว่า) จึง ส่งผลต่อการออกซิไดซ์โทลูอีนได้อย่างชัดเจน จะเห็นว่า % Toluene conversion สูงขึ้นมากในช่วงนี้ เมื่อเปรียบเทียบกราฟระหว่างปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีนเพียงอย่างเดียวกับปฏิกิริยา

ออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR พบว่ากราฟปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนมีความชันใกล้เคียงกับ ความชันของกราฟที่เกิดในช่วงอุณหภูมิสูงของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR เมื่อ พิจารณาค่า E_a ในตารางที่ 5.5 จะเห็นว่าในระบบที่มีการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR มีค่า E_a ต่ำกว่าในระบบที่มีการออกซิไดซ์โทลูอีนเพียงอย่างเดียว เนื่องจากการออกซิไดซ์โทลูอีนในระบบที่มี NO ร่วมด้วยนั้น อาจมีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้นร่วมด้วย นอกเหนือไปจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ผ่านกลไก REDOX นั่นก็คือปฏิกิริยาระหว่างโทลูอีน และ NO โดยตรงแล้วเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจะเห็นว่าการกำจัดโทลูอีนร่วมกับระบบ SCR สามารถทำได้และกำจัดโทลูอีนได้ดีขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 5.22 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M) ที่ O₂ 15 %vol ในการ ออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR



รูปที่ 5.23 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M) ที่ O₂ 15 %vol ในการ ออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR



รูปที่ 5.24 ค่า ln(k) และ (1/T) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M) ที่ O₂ 15 %vol ในการ ออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR

ตารางที่ 5.5 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของการออกซิไดซ์โทลูอีนและการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วม กับระบบ SCR

	พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์					
ตัวเร่งปกิกิริยา	การออกซิไดซ์โทลูอีน		การออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR			
		GKERN	150-200 °C		250 –350 °C	
6			k ₀	Ea	k _o	Ea
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	777.20	45.72	1.78	21.35	10884.55	47.25
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	3395.14	49.26	8.68	10.85	3320.60	49.93
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	1937.01	48.27	17.69	27.37	1801.18	45.24
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	1937.01	48.27	17.69	27.37	1801.18	45.24

หมายเหตุ : E_a มีหน่วย kJ/mol

5.5 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองพบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการออกซิไดซ์โทลูอีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่ความเข้มข้นต่าง ๆ มีค่าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ กรดที่ใช้ในการปรับสภาพและความเข้มข้นของออกซิเจนที่ใช้ในระบบ เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจน เพิ่มขึ้นค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าลดลง โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่ความเข้มข้น O₂ 3 %vol อยู่ในช่วง 44-49 kJ/mol สำหรับที่ความเข้มข้น O₂ 12 %vol พบว่าพลังงานกระตุ้น อยู่ในช่วง 45-49 kJ/mol และที่ความเข้มข้น O₂ 21 %vol ค่าพลังงานกระตุ้นอยู่ในช่วง 39-45 kJ/mol

เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนในสภาวะที่มี NO ร่วมด้วยนั้นพบว่า มี ปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้นด้วยที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ และตรวจพบ CO₂ ซึ่งบ่งชี้ว่าการเกิด CO₂ น่าจะเกี่ยวข้องกับ การที่ NO เข้าไปทำปฏิกิริยากับสารมัธยันต์ที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอีน



บทที่ 6 สรุปผลและข้อเสนอแนะ

บทนี้เป็นการสรุปผลการทดสอบที่ได้บรรยายในบทที่ 5 และข้อเสนอแนะต่างๆ ที่สามารถ นำไปใช้ศึกษาต่อในอนาคต

6.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเพื่อประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการ ออกซิไดซ์โทลูอีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (V₂O₅/TiO₂) ที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน โดยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่เตรียมขึ้น โดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก พบว่า การปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของตัวรองรับ แต่เป็นการเพิ่ม ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการทดสอบปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน ความเข้มข้นของ O₂ ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ความเข้มข้นของ O₂ ที่เท่ากัน การปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันนั้น ส่งผลให้ค่า %Toluene conversion เพิ่มขึ้น และ ตรวจพบ CO₂ ในปริมาณที่ต่ำมาก แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์โทลูอีน น่าจะเป็นสารอินทรีย์ที่จุดเดือดสูง เช่น กรดเบนโซอิก ตกค้างอยู่ในระบบ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ สามารถออกซิไดซ์โทลูอีนได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 250-350 ℃

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามแบบจำลอง REDOX เนื่องจากเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ O₂ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นไม่มาก เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนกับการออกซิไดซ์ โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR การที่มี NO ร่วมด้วยนั้นทำให้มีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้นร่วมด้วยที่ช่วงอุณหภูมิ ต่ำ ทำให้ค่า E_a ที่ปรากฏให้เห็นในระบบที่มี SCR ร่วมด้วย มีผลของปฏิกิริยาอื่นร่วมนอกเหนือไปจาก ปฏิกิริยาที่ไม่ใช่กลุ่มของโทลูอีน และตรวจพบ CO₂ ที่เห็นได้ชัดเจนในช่วงอุณหภูมิสูง (250–350 °C) แสดงให้เห็นว่า NO อาจจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารมัธยันต์ที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอีนกลายเป็น CO₂ จากที่กล่าวมาข้างต้นจึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ สามารถใช้ในการกำจัดโทลูอีนร่วม กันในระบบ SCR ได้

6.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ที่สภาวะอื่นๆ ด้วย เพื่อให้ทราบถึงความแตกต่างของการออกซิไดซ์โทลูอีน

 - ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ มีลักษณะเป็นผงละเอียด ทำให้ต้องใช้ความดัน ลดของแก๊สที่สูง ดังนั้นจึงควรมีการใช้รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังบนพื้นผิวของโมโนลิท (Monolith) เพื่อช่วยลดความดันลดของการไหลของแก๊สภายในระบบได้



Chulalongkorn University

บรรณานุกรม

- Thetkathuek, A.T., สารโทลูอีน: การประเมินการรับสัมผัสและผลกระทบต่อสุขภาพ Toluene: Exposure Assessment and Health Effect. Naresuan University Journal: Science Technology, 2013. 20: p. 101-111.
- 2. Imprapantee N., Enhanced selective catalytic reduction and toluene combustion actives of V_2O_5/TiO_2 Catalyst by sulfulric acid treatment. Master thesis (M.Eng), Chulalongkorn university 2016.
- 3. Liotta, L.F., Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. Applied Catalysis B, Environmental, 2010. 100(3): p. 403-412.
- 4. Ma, Z., Yue, Y., Deng, X., and Gao, Nanosized anatase TiO_2 as precursor for preparation of sulfated titania catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002. 178(1): p. 97.
- 5. กรมควบคุมมลพิษ, นโยบายด้านสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds, VOCs) ของประเทศไทย. 2550.
- Devathasan and G., Complications of chronic glue (toluene) abuse in adolescents.
 Australian and New Zealand journal of medicine, 1984. 14(1): p. 39-43.
- พ. พรเฉลิมพงศ์, Oxidation reaction (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน). ศูนย์เครือข่ายข้อมูลอาหารครบ วงจร.
- 8. Ge, H., Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. Catalysis Today, 2005. 110(1): p. 171-178.
- 9. 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.
- 10. Ihm, S.K.I.S.-K., Development of New Vanadium-Based Oxide Catalysts for Decomposition of Chlorinated Aromatic Pollutants. 2002.
- 11. Ross, J.J.a.J.R., The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases. Catalysis Today, 1997. 35(1): p. 97.

- 12. Shiju, N.R., Support vanadium oxide catalysts in oxidation and oxidative dehydrogenation reaction:structure and catalytic properties. 2004.
- 13. Matralis and H.K., Selective oxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties. Applied Catalysis A: General, 1995. 126(2): p. 365-380.
- Bautista and F.M., Gas-phase selective oxidation of toluene on TiO₂-sepiolite supported vanadium oxides: Influence of vanadium loading on conversion and product selectivities. Catalysis Today, 2007. 128(3): p. 183-190.
- 15. Krishnamoorthy, S., J.P. Baker, and M.D. Amiridis, Catalytic oxidation of 1,2dichlorobenzene over V_2O_5/TiO_2 -based catalysts. Catalysis Today, 1998. 40(1): p. 39-46.
- 16. Lichtenberger, J. and M.D. Amiridis, Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V2O5/TiO2 catalysts. Journal of Catalysis, 2004. 223(2): p. 296-308.
- 17. Sroysang N., Effects of SO_2 concentrations on the catalytic activity of V_2O_5 -MgO/TiO₂ during the simultaneous removal of NO and toluene in an effluent gas. Master thesis (M.Eng) Chulalongkorn university 2019..
- 18. Posungnoen L., Effects of SO₂ on the simultaneously removal activity of NO and toluene of V_2O_5/TiO_2 catalyst modified with sulphuric acid solution. Master thesis (M.Eng) Chulalongkorn university 2019..
- 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.
- 20. Choudhary, V.R., G.M. Deshmukh, and D.P. Mishra, Kinetics of the complete combustuion of dilute propane and toluene over Fe-doped ZrO₂ catalyst. 2004.
- 21. Technologies, C.o.C., Section 3. Technology Characterization Combustion Turbines. 2015.
- 22. Choo, S.T., Lee,Y.G., Nam, I.-S., Ham, S.-W., and Lee, L.-B, Characteristics of V_2O_5 Supported on sulfated Ti-pillared clay: reactivity and reducibility of catalysts. Applied Catalysis A: General 305(1), 2006: p. 7-14.



ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณปริมาณของวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (V₂O₅/TiO₂) ให้ได้ปริมาณของ V₂O₅ เป็น 4 %wt. โดยสามารถคำนวณได้ดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้

- 1. ไทเทเนียมออกไซด์ Commercial grade (TiO₂, P25)
- 2. แอมโมเนียเมทตาวานาเดท (NH₄VO₃)
- 3. กรดออกซาลิก (H₂C₂O₄)

มวลโมเลกุลของสาร

- 1. สารตั้งต้น NH4VO3 มีมวลโมเลกุล 116.98
- 2. โลหะออกไซด์ V₂O₅ มีมวลโมเลกุล 181.88

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ให้มีปริมาณโลหะออกไซด์ V₂O₅ 4 %wt. โดยจะใช้ ตัวรองรับ TiO₂ ปริมาณ 2.4 กรัม และต้องใช้สารตั้งต้น NH₄VO₃ ปริมาณ

$$\frac{x}{2.4 + x} = 0.04$$

จุฬาลงกรณ์มา_xา = 0.1 กรัม เมื่อ X คือ ปริมาณ V₂O₅

ถ้า V₂O₅ มวล 181.88 กรัม ต้องใช้ NH₄VO₃ = 2 x 116.98 = 233.86 กรัม

ถ้าต้องการ V₂O₅ มวล 0.1 กรัม ต้อง NH₄VO₃ = 0.1286 กรัม

ดังนั้นต้องใช้ NH_4VO_3 ปริมาณ 0.1286 กรัม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 4 %wt.

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

การคำนวณปริมาณ V สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ V₂O₅ ด้วยเทคนิค SEM-EDX ทำได้ดังนี้ จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่าง V₂O₅ ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพ พบปริมาณ V เท่ากับ 2.39 .%wt

ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/ TiO₂ มีปริมาณ V₂O₅ เท่ากับ 4.26 %wt.

ตารางที่ ข.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะ V ด้วยเทคนิค SEM-EDX

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ V (%wt.)	 ปริมาณ V₂O₅ (%wt.) 		
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0 M)	2.39	4.27		
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.2 M)	2.26	4.03		
V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M)	2.01	3.59		



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

ภาคผนวก ค

การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

ค.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการสร้าง Calibration curve ของโทลูอีน

ต้องการเตรียมความเข้มข้นโทลูอีนขาเข้า 300 ppm และเก็บตัวอย่างาฉีด 2 mL (0.002 L) ที่ความดันบรรยากาศ (P) 1 atm โดยกำหนด ค่าคงที่ของแก๊ส (R) = 0.08206 L atm K⁻¹ mol⁻¹ อุณหภูมิแก๊สที่ทำการเก็บ T(K) = 303.16 K โมลโมเลกุลโทลูอีน = 92.141

แก๊สขาเข้า 2 ml คิดเป็นโมลจาก Mole of gas =
$$\frac{PV}{RT}$$

= $\frac{1 (atm) \times 0.002 (L)}{0.08206 ((L. atm) /(K .mol)) \times 303.16}$
= 8.0395 x 10⁻⁵ mol

ดังนั้นจำนวนโมลโทลูอีน (N_T) ในแก๊ส 2 mL = $8.0395 \times 10^{-5} \times (300/10^6) = 2.4118 \times 10^{-8}$ mol ถ้าในการสร้าง Calibration curve ปริมาตรสูงสุดที่จะทำการฉีดคือ 1 µL ดังนั้นความเข้มข้นของ สารละลายโทลูอีนที่ต้องเตรียมคือ (2.4118×10^{-8})/(1×10^{-6}) = 0.0241189 mol/L หรือคิดเป็น น้ำหนักโทลูอีน 0.0241189 × 92.141 = 2.222 g/L ถ้าต้องการเตรียมสารละลายเพียงแค่ 100 mL ดังนั้นจะต้องซั่งโทลูอีนประมาณ $2.222 \times (100/1000) = 0.222$ g แล้วละลายน้ำให้ได้ปริมาตร 100 mL

ค.2 กราฟมาตรฐานโทลูอีน (calibration curve of toluene)

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอีน (calibration curve of toluene) โดยการชั่งโทลูอีน 0.2331 กรัม ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 mL จากนั้นเติมน้ำลงไปเล็กน้อย เขย่าให้เข้ากัน จากนั้นเติมเมทิลแอลกกอฮอล์ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอีนสามารถละลายในน้ำได้ จากนั้นใช้น้ำ กลั่นปรับปริมาณเป็น 100 mL โดยความเข้มข้นของโทลูอีนในสารละลายสามารถคำนวณได้จาก สมการ ค.1 และผลการคำนวณของโทลูอีน ที่ความเข้มข้น 30-1200 ppm แสดงในตารางที่ ค.1

Toluene concentration (ppm) =
$$\frac{\text{Mass of toluene \times lnject volume \times 10^6}}{\text{M.W. of toluene \times Solution volume \times Mole of gas}}$$
(สมการ ค.1)
ตัวอย่าง การคำนวณการฉีดโทลูอีนปริมาตร 0.1 µL
Toluene concentration =
$$\frac{0.2331 \times 0.1 \times 10^{-6} \times 10^{6}}{92.14 \times (100/1000) \times 8.0395 \times 10^{-5}} = 31.47 \text{ ppm}$$

Κ

Toluene	Volume	C _t	Vt _{inj}	N _T	Mole of	Toluene
(g)	(mL)	(mol/L)	(µL)	(mol)	Gas (mol)	(ppm)
0.2331	100	0.0253	0.1	2.5298 x 10 ⁻⁹	8.0395 x 10 ⁻⁵	31.47
0.2331	100	0.0253	0.3	7.5895 x 10 ⁻⁹	8.0395 x 10 ⁻⁵	94.40
0.2331	100	0.0253	0.5	1.2649 x 10 ⁻⁹	8.0395 x 10 ⁻⁵	157.34
0.2331	100	0.0253	0.8	2.0239 x 10 ⁻⁹	8.0395 x 10 ⁻⁵	251.74
0.2331	100	0.0253	1	2.5298 x 10 ⁻⁸	8.0395 x 10 ⁻⁵	314.68
0.2331	100	0.0253	2	5.0596 x 10 ⁻⁸	8.0395 x 10 ⁻⁵	629.35
0.2331	100	0.0253	3	7.5895 x 10 ⁻⁸	8.0395 x 10 ⁻⁵	944.03
0.2331	100	0.0253	4	1.0119×10^{-7}	8.0395 x 10 ⁻⁵	1258.70

ตารางที่ ค.1 ผลการคำนวณของโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)

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

จำนวนโมลของโทลูอื่นทั้งหมด ; N_T (mol) = C_T × Vt_{inj}

เมื่อนำค่าพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดเป็น FID มาพล็อต เป็นกราฟระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและปริมาณของโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จะได้กราฟมาตรฐานของ โทลูอีน ดังแสดงในรูปที่ ค.1 กาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


ภาคผนวก ง การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ด้วย เทคนิค NH₃-TPD

ง.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH₃-TPD

การคำนวณปริมาณการคายซับของแอมโมเนีย เพื่อใช้หาปริมาณที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเทคนิค NH3-TPD ให้เป็นปริมาณความ เป็นกรด โดยใช้ Calibration curve ของแอมโมเนีย แสดงดังรูปที่ ง.1



รูปที่ ง.1 กราฟ Calibration curve ของแอมโมเนีย



ง.2 ข้อมูล NH3-TPD pattern ของตัวรองรับ TiO2 (0 M)

ง.3 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวรองรับ TiO₂ (0.2 M)



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



ง.4 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวรองรับ TiO₂ (0.5 M)

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

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



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



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

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



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

ภาคผนวก จ

การคำนวณ %Toluene conversion

การคำนวณ %Toluene conversion ต้องการวัดความเข้มข้นของโทลูอีน ใช้การเก็บแก๊ส ตัวอย่างปริมาตร 1 ml ทางด้านขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ วัดความเข้มข้นโทลูอีนด้วย เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionisation Detector (FID) พื้นที่ใต้กราฟโทลูอีนสามารถนำมาคำนวณความเข้มข้นของโทลูอีนได้ โดยเทียบจากกราฟ มาตรฐานโทลูอีน จากนั้นนำความเข้มข้นของโทลูอีนใช้หา %Toluene conversion จากสมการ จ.1



ภาคผนวก ฉ

ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂

Temperature	3 %vol.O ₂	12 %vol O2	21 %vol O ₂		
120	7.87	7.98	12.91		
150	4.41	3.43	8.48		
175	9.96	10.81	19.07		
200	19.84	16.97	23.19		
225	23.76	40.62	42.96		
250	43.83	51.07	54.83		
300	76.49	78.92	84.10		
350	93.04	96.53	96.98		

ตารางที่ ฉ.1 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M)

ตารางที่ ฉ.2 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M)

Temperature	3 %vol O ₂	12 %vol O2	21 %vol O2
120	17.50	11.54	0.56
150	9.53	8.25	11.66
175	8.34	15.55	21.42
200	17.05	30.58	30.84
225	31.54	52.26	57.49
250	50.29	76.06	79.41
300	84.31	94.72	95.90
350	96.81	98.26	97.31

Temperature	3 %vol O ₂	12 %vol O ₂	21 %vol O ₂
120	2.49	2.23	5.54
150	3.23	10.90	11.25
175	3.81	19.15	28.70
200	25.22	34.73	41.55
225	42.35	54.35	63.41
250	58.66	80.05	89.46
300	92.96	95.95	96.15
350	96.66	97.12	97.68

ตารางที่ ฉ.3 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M)

ตารางที่ ฉ.4 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ในปฏิกิริยาการ ออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR

	% Toluene conversion			
Temperature	V ₂ O ₅ /TiO ₂	V ₂ O ₅ /TiO ₂	V2O5/TiO2	
	(0 M)	(0.2 M)	(0.5 M)	
120	8.04	11.72	12.28	
150	10.33	14.67	17.83	
200	21.95	19.64	41.12	
250	63.08	61.58	82.9	
300	94.39	96.29	98	
350	97.22	99.74	99.33	
400	98.95	99.85	99.74	
450	99.71	100	99.87	

ภาคผนวก ช

การคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์

Temperature	1/T (K ⁻¹)	ln (k)		
		3 %vol O ₂	12 %vol O ₂	21 %vol O ₂
120	0.00254	-5.90	-5.89	-5.38
150	0.00236	-6.50	-6.76	-5.82
175	0.00223	-5.66	-5.57	-4.95
200	0.00211	-4.91	-5.08	-4.73
225	0.00201	-4.71	-4.05	-3.98
250	0.00191	-3.95	-3.74	-3.63
300	0.00174	-3.03	-2.96	-2.79
350	0.00160	-2.42	-2.19	-2.15

ตารางที่ ช.1 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0 M)

ตารางที่ ช.2 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.2 M)

Temperature	1/T (K ⁻¹)	รณ์มหาวิทยาลัย ^{เn(k)}		
remperature		3 %vol O ₂	12 %vol O ₂	21 %vol O ₂
120	0.00254	-5.05	-5.50	-8.59
150	0.00236	-5.70	-5.85	-5.49
175	0.00223	-5.84	-5.18	-4.82
200	0.00211	-5.08	-4.41	-4.40
225	0.00201	-4.37	-3.70	-3.56
250	0.00191	-3.76	-3.04	-2.94
300	0.00174	-2.78	-2.32	-2.24
350	0.00160	-2.16	-2.00	-2.12

Tomporatura	1/T (K ⁻¹)	ln(k)		
remperature		3 %vol O ₂	12 %vol O ₂	21 %vol O ₂
120	0.00254	-7.08	-7.19	-6.27
150	0.00236	-6.82	-5.56	-5.53
175	0.00223	-6.65	-4.95	-4.49
200	0.00211	-4.64	-4.25	-4.02
225	0.00201	-4.00	-3.64	-3.40
250	0.00191	-3.53	-2.92	-2.59
300	0.00174	-2.43	-2.24	-2.22
350	0.00160	-2.18	-2.13	-2.08

ตารางที่ ช.3 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5M)

ตารางที่ ช.4 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ใน ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับระบบ SCR

	R	ln(k)		
Temperature	1/T (K ⁻¹)	V ₂ O ₅ /TiO ₂	V ₂ O ₅ /TiO ₂	V ₂ O ₅ /TiO ₂
	าหาลงกร	(0 M)	(0.2 M)	(0.5 M)
120	0.00254	-5.88	-5.48	-5.43
150	0.00236	-5.62	-5.24	-5.03
200	0.00211	-4.80	-4.92	-4.04
250	0.00191	-3.40	-3.45	-2.83
300	0.00174	-2.34	-2.21	-2.04
350	0.00160	-2.13	-1.62	-1.79
400	0.00148	-1.88	-1.53	-1.62
450	0.00138	-1.64	-1.19	-1.51

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล วัน เดือน ปี เกิด วุฒิการศึกษา

ที่อยู่ปัจจุบัน

วราภรณ์ คิดการ 1 กุมภาพันธ์ 2539 จบชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียนประทาย อำเภอประทาย จังหวัด นครราชสีมา จบชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนคณะราษฏ์บำรุง ปทุมธานี อำเภอเมืองปทุมธานี จังหวัดปทุมธานี และได้สำเร็จการศึกษา ระดับชั้นปริญญาตรีจากคณะวิศวกรรมศาตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ในปี พ.ศ.2561 111/106 หมู่ 1 ตำบลสามโคก อำเภอสามโคก จังหวัดปทุมธานี 12160



จุฬาลงกรณีมหาวิทยาลัย Chulalongkorn Universit 68



CHULALONGKORN UNIVERSITY