

การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์พร้อมโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ได้รับการเสริมด้วย MgO



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR) เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

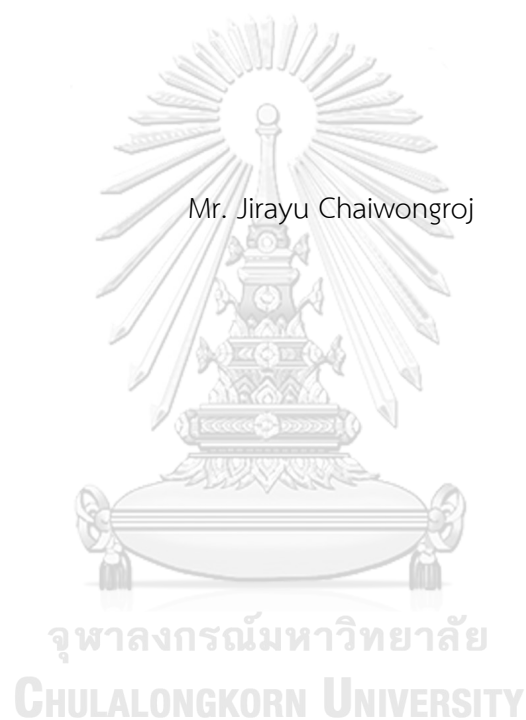
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER WO₃/TiO₂ CATALYST DOPED
WITH MgO



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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

จรรยา ชัยวงศ์โรจน์ : การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์พร้อมโทลูอีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ได้รับการเสริมด้วย MgO (SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER WO_3/TiO_2 CATALYST DOPED WITH MgO) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
 หลัก: รศ. ดร. ธีรธร มงคลศรี, 72 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการเคลือบฝัง MgO บนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 และศึกษาผลของการเคลือบฝัง MgO ปริมาณ 0.15, 0.45 และ 1.35 wt% ต่อคุณสมบัติการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP, XRD, Nitrogen physisorption และ Pyridine adsorption และทำการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 120–450°C ระบบการทำปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาถูกแบ่งเป็น 3 ส่วน คือ ระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของ NO ด้วย NH_3 และระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดร่วมกับการออกซิไดซ์โทลูอีน ผลการทดสอบพบว่า การเคลือบฝัง MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ทำให้ความสามารถในการกำจัด NO และการออกซิไดซ์โทลูอีนลดลง แต่อย่างไรก็ตามกลับพบว่าค่าการเลือกเกิดไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าที่สูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านการเคลือบฝัง MgO ปริมาณ 0.45 wt% ให้ค่าการเลือกเกิดไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด สำหรับระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีนพบว่าความสามารถในการกำจัด NO ลดลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อเทียบกับระบบรีดักชันแบบเจาะจง



ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2560

5970384721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS:

JIRAYU CHAIWONGROJ: SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER WO_3/TiO_2 CATALYST DOPED WITH MgO. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, 72 pp.

This research impregnated MgO on WO_3/TiO_2 catalyst and investigated the effects of MgO (0.15, 0.45 and 1.35 wt%) impregnation on the catalytic properties of WO_3/TiO_2 . The catalysts were characterized by ICP, XRD, Nitrogen physisorption and Pyridine adsorption and the reaction temperatures are in the range of 120–450°C. The reaction system is divided into 3 parts i.e. toluene oxidation, selective catalytic reduction of NO by NH_3 (SCR) and the combined toluene oxidation and SCR reactions. The results showed that the impregnation of MgO on WO_3/TiO_2 catalysts reduced the NO removal and oxidation of toluene reactions but increase %selectivity to CO_2 . WO_3/TiO_2 catalysts with 0.45 %MgO by weight showed the highest %selectivity to CO_2 . For the combined removal of NO and toluene, it was found that the catalytic activity for the removal of NO slightly decreased at high temperature when compared with the SCR system.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณครอบครัวของข้าพเจ้าที่คอยสนับสนุนข้าพเจ้าในด้านการเรียน กิจกรรมต่าง ๆ อีกทั้งยังให้กำลังใจและคำแนะนำต่าง ๆ เสมอมา ข้าพเจ้าใคร่จะขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธรรธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำปรึกษา ชี้แนะ แนวทางในการแก้ไขปัญหาต่างๆในระหว่างการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตลอดจนเป็นที่ปรึกษา ทางด้านความคิด การดำเนินชีวิตและให้ความรู้ในด้านอื่น ๆ นอกเหนือจากด้านวิชาการ

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย ศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสม จิตร รองศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ เตชวรสินสกุล และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อย สุวรรณ ที่ให้คำแนะนำและชี้แนะแนวทางที่เป็นประโยชน์ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์ ยิ่งขึ้น

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณเพื่อน ๆ ทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือในการทำการทดลอง ตลอดจนกำลังใจที่ดีในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

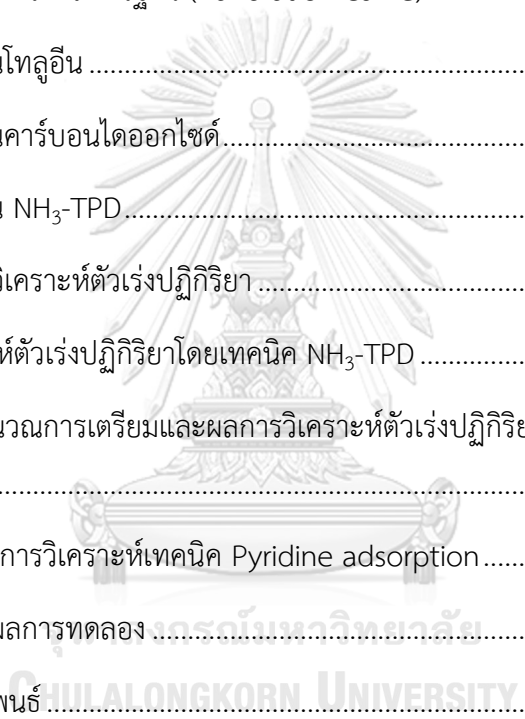
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาและทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอีนและ NO.....	4
1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	4
1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR).....	6
2.2 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน.....	8
2.2.1 กระบวนการออกซิไดซ์แบบสมบูรณ์ (total oxidation หรือ combustion).....	8
2.2.2 กระบวนการออกซิไดซ์แบบบางส่วน (partial oxidation).....	8
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์ออลไซด์.....	8
2.4 แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO).....	9
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9

2.5.1 การกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (Volatile Organic Compounds: VOCs)	9
2.5.2 ปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO ด้วย NH ₃	10
2.5.3 ผลของการเติมแอมโมเนียเชื่อมออกไซด์	11
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย.....	13
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
3.2.1 การหาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)	15
3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD).....	15
3.2.3 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption.....	15
3.2.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption).....	16
3.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	16
3.4 การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา.....	17
3.4.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลอง.....	17
3.4.2 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR).....	18
3.4.3 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีน (Toluene Oxidation)	19
3.4.4 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิเดชันโทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (ระบบรวม).....	20
3.5 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยา.....	21
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	23

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	23
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณของโลหะออกไซด์และ แมกนีเซียมออกไซด์บนตัวเร่ง ปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).....	23
4.1.2 ผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption	24
4.1.3 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	27
4.2 ผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	32
ก. การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด	33
ข. การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินและ การเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์	35
ค. การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด.....	40
ง. การเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด กับปฏิกิริยา การออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด	43
4.4 สรุปผลการทดลอง	46
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	47
5.1 สรุปผลการทดลอง	47
5.2 ข้อเสนอแนะ	48
รายการอ้างอิง	49
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารเคมีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
ก.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	53
ก.2 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วย MgO	54
ภาคผนวก ข การคำนวณผลการวิเคราะห์และการเตรียมวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	55

ข.1 การคำนวณการเตรียมวิเคราะห์ปริมาณ WO_3 เทคนิค ICP	55
ข.2 การคำนวณการเตรียมวิเคราะห์หาปริมาณ MgO ด้วยเทคนิค ICP	55
ภาคผนวก ค ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP	57
ค.1 การคำนวณหาปริมาณ W ด้วยเทคนิค ICP	57
ค.2 การคำนวณปริมาณ Mg ด้วยเทคนิค ICP	57
ภาคผนวก ง การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)	59
ง.1 กราฟมาตรฐานไทลูอิน	59
ง.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์	61
ง.3 กราฟมาตรฐาน NH_3 -TPD	62
ภาคผนวก จ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	63
จ.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค NH_3 -TPD	63
ภาคผนวก ฉ การคำนวณการเตรียมและผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption	65
ฉ.1 การคำนวณผลการวิเคราะห์เทคนิค Pyridine adsorption	65
ภาคผนวก ช ข้อมูลผลการทดลอง	68
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	72



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
ตารางที่ 3.2	สารเคมี และแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
ตารางที่ 4.1	ผลการวิเคราะห์ปริมาณและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
ตารางที่ 4.2	ผลการวัดความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังและไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO.....	28
ตารางที่ ง.1	การคำนวณกราฟมาตรฐานโทลูอิน.....	59
ตารางที่ ง.2	ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO ₂ ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ.....	61
ตารางที่ ง.3	ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH ₃ และความเข้มข้นของ NH ₃ ที่ปริมาตรต่าง ๆ.....	62
ตารางที่ ฉ.1	พื้นที่ใต้กราฟของไพรีดีน.....	66
ตารางที่ ช.1	ข้อมูล % NO conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด.....	68
ตารางที่ ช.2	ข้อมูล % Toluene conversion ในระบบระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	69
ตารางที่ ช.3	ข้อมูล % CO ₂ selectivity ในระบบระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	69
ตารางที่ ช.4	ข้อมูล % NO conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารวม.....	70
ตารางที่ ช.5	ข้อมูล % Toluene conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารวม.....	70
ตารางที่ ช.6	ข้อมูล % CO ₂ selectivity ในระบบระบบปฏิกิริยารวม.....	71

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %NO _x conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และปฏิกิริยา NH ₃ Oxidation กับอุณหภูมิ.....	7
รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (SCR)	18
รูปที่ 3.2 แผนผังระบบในกระบวนการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	19
รูปที่ 3.3 แผนผังระบบการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอิน.....	20
รูปที่ 4.1 กราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂	25
รูปที่ 4.2 กราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ -MgO/TiO ₂ (0.15 wt%).....	25
รูปที่ 4.3 กราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ -MgO/TiO ₂ (0.45 wt%).....	26
รูปที่ 4.4 กราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ -MgO/TiO ₂ (1.35 wt%).....	26
รูปที่ 4.5 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
รูปที่ 4.6 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂	30
รูปที่ 4.7 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ -MgO/TiO ₂ (0.15 wt%)	30
รูปที่ 4.8 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ -MgO/TiO ₂ (0.45 wt%)	31
รูปที่ 4.9 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ -MgO/TiO ₂ (1.35 wt%)	31
รูปที่ 4.10 เปรียบเทียบ %NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด	34
รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบ %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน	36
รูปที่ 4.12 แสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของโทลูอิน.....	37
รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบ %CO ₂ selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	39

รูปที่ 4.14	เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม	41
รูปที่ 4.15	เปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม	41
รูปที่ 4.16	เปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม	42
รูปที่ 4.17	%NO conversion, %Toluene conversion และ %CO ₂ selectivity ในระบบเดียวกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO.....	43
รูปที่ 4.18	%NO conversion, %Toluene conversion และ %CO ₂ selectivity ในระบบเดียวกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณ 0.15 wt%	44
รูปที่ 4.19	%NO conversion, %Toluene conversion และ %CO ₂ selectivity ในระบบเดียวกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณ 0.45 wt%	44
รูปที่ 4.20	%NO conversion, %Toluene conversion และ %CO ₂ selectivity ในระบบเดียวกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณ 1.35 wt%	45
รูปที่ ง.1	Calibration curve ของโทลูอิน.....	60
รูปที่ ง.2	Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm)	61
รูปที่ ง.3	Calibrate curve ของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	62
รูปที่ จ.1	ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ -MgO/TiO ₂ (0.15 wt% MgO) ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH ₃) จากเทคนิค NH ₃ -TPD.....	63
รูปที่ จ.2	ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ -MgO/TiO ₂ (0.45 wt% MgO) ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH ₃) จากเทคนิค NH ₃ -TPD.....	64

รูปที่ จ.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ (1.35 wt% MgO) ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH_3) จากเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 64



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในอดีตจนถึงปัจจุบันมีการพัฒนาในภาคอุตสาหกรรมไปพร้อมกับการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจ ซึ่งปัญหาที่หลีกเลี่ยงไม่ได้คือ มลพิษทางอากาศ โดยโรงไฟฟ้าและโรงงานอุตสาหกรรมเคมี จัดเป็นกลุ่มอุตสาหกรรมต้น ๆ ที่ก่อสารที่เป็นมลพิษทางอากาศ เช่น สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x), ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และสารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (Volatile Organic Compounds: VOCs) เป็นต้น ซึ่งส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมอีกทั้งยังส่งผลถึงร่างกายของสิ่งมีชีวิตเมื่อได้รับเข้าสู่ร่างกาย ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดสารเหล่านี้ให้มีปริมาณที่น้อยลงหรือเปลี่ยนไปเป็นสารตัวอื่นที่มีความเป็นพิษน้อยลงก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ [1]

สารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (Volatile Organic Compounds: VOCs) ที่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศตัวหนึ่งที่น่าสนใจคือ โทลูอีน (Toluene) เป็นสารอินทรีย์ชนิดหนึ่ง มีสูตรทางเคมีว่า $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ เป็นสารประกอบอะโรมาติก มีลักษณะเป็นของเหลว ไม่มีสี มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 110.6°C และ -95°C ตามลำดับ มีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ ระเหยเป็นไอและติดไฟได้ง่ายที่ความดันอากาศและอุณหภูมิปกติ ทำให้เป็นพิษเมื่อสูดดม ระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจ และผิวหนัง อีกทั้งยังถูกใช้เข้ามาเป็นตัวกลางในการทำละลายในการผสมสารต่าง ๆ เข้าด้วยกันเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ และปล่อยให้ระเหยออกไปในอากาศเมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปใช้งาน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการในการกำจัดให้มีความเข้มข้นต่ำลงก่อนที่จะปล่อยออกสู่บรรยากาศ [2] แต่ปัญหาของการกำจัดสาร VOCs คือ สาร VOCs ที่นำมาใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมนั้นมีความเข้มข้นที่ไม่สูงมาก จึงไม่เหมาะที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ อัตราการไหลและความดันที่ต่ำทำให้ยากที่จะทำให้ไหลผ่านระบบกำจัดที่มีความดันลดที่สูง เช่น ระบบดูดซับด้วยผงถ่านกัมมันต์ รวมทั้งอุณหภูมิที่ใช้งานนั้นต่ำ จึงไม่สามารถใช้ระบบเบดตัวเร่งปฏิกิริยาทำการออกซิไดซ์ทำลายได้

โดยทั่วไปโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้กระบวนการเผาไหม้แก๊สธรรมชาติด้วยเครื่องยนต์กังหันแก๊สเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า จะปล่อยแก๊สปล่อยทิ้งเช่นกัน ซึ่งประกอบไปด้วย สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่เป็นมลพิษหลัก สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ส่วน

ใหญ่จะอยู่ในรูปของไนตริกออกไซด์ (NO) [3] ฉะนั้นจึงต้องมีกระบวนการกำจัดหรือเปลี่ยนแก๊สไนตริกออกไซด์ไปเป็นสารที่มีความอันตรายน้อยลงก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ ซึ่งกระบวนการที่นิยมในการกำจัดคือ กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR) ด้วยแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) จะเปลี่ยนสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ไปเป็นแก๊สไนโตรเจนและไอน้ำ ซึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต

ในงานวิจัยนี้เป็นกรณีเฉพาะโดยมีโรงงานที่มีการปลดปล่อยโพลูอินออกสู่บรรยากาศอยู่ใกล้เคียงกับโรงงานไฟฟ้าที่มีหน่วย SCR ในการกำจัด NO ซึ่งถ้าหากทำการติดตั้งหน่วยกำจัดโพลูอินให้กับโรงงานที่มีการปลดปล่อยโพลูอินจะทำให้ค่าใช้จ่ายในการกำจัดแก๊สปล่อยทิ้งเพิ่มขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดแก๊สปล่อยทิ้งทั้งไนตริกออกไซด์ และโพลูอินจากทั้งสองแหล่งโดยนำแก๊สไอเสียมากำจัดพร้อมกัน ซึ่งช่วยในการประหยัดค่าใช้จ่ายโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยา SCR คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เช่น MoO_3 , V_2O_5 และ WO_3 เป็นต้น แล้วเป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ [4] จึงมีความเป็นไปได้ที่จะกำจัดไนตริกออกไซด์และโพลูอินพร้อม ๆ กัน

งานวิจัยก่อนหน้าได้รายงานไว้ในระบบ SCR ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3 จะทำปฏิกิริยา SCR ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำแต่การออกซิไดซ์โพลูอินจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ค่า conversion ของโพลูอินในช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยา SCR ไม่ดีและค่าการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ไม่สูงมาก ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 จะทำปฏิกิริยา SCR ได้ดีที่อุณหภูมิปานกลางแต่การออกซิไดซ์โพลูอินจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ค่า conversion ของโพลูอินและค่าการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดีขึ้นแต่ยังไม่เป็นที่น่าพอใจ จึงได้เกิดแนวคิดในการเพิ่มความสามารถในการออกซิไดซ์โพลูอินที่อุณหภูมิต่ำ และค่าการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ให้สูงขึ้นด้วยการเติมกรดกำมะถัน (H_2SO_4) [5] บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เพื่อที่จะเพิ่มตำแหน่งความเป็นกรดทำให้สามารถดูดซับแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) ได้ดี แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3 และ V_2O_5 จะเกิดปัญหาหนึ่ง คือการเกิดเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ที่เกิดจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) ระหว่างแอมโมเนียกับโพลูอิน ซึ่งเป็นสารที่มีความเป็นพิษสูงกว่าโพลูอิน

ดังนั้นเพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ถูกเลือกใช้ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ร่วมกับโทลูอินในงานวิจัยนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดจึงมีความว่องไวในกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด และมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์โทลูอิน อีกทั้งยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิสูง [6] จึงเป็นข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ เพราะถ้าหากแก๊สไอเสียที่ปล่อยทิ้งนั้นมีอุณหภูมิสูงจะไม่จำเป็นที่จะต้องลดอุณหภูมิของแก๊สลง และยังหลีกเลี่ยงการเกิดเบนโซอิกไนโตรลอีกด้วย ซึ่งมีงานวิจัยก่อนหน้าที่ทำการเพิ่มความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน (H_2SO_4) [5] เพื่อใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ร่วมกับโทลูอินผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน งานวิจัยดังกล่าวพบว่า ค่าการเลือกเกิดไปเป็น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าน้อย เนื่องจากจากความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้โทลูอินถูกออกซิไดซ์เป็นผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่ใช่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งไปเกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงคือกระบวนการออกซิเดชันแบบบางส่วน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดเบนโซอิก (benzoic acid) ซึ่งสามารถดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนท์ออกไซด์ได้น้อยส่งผลให้สลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำได้น้อย ดังนั้นจึงเป็นแนวทางในการวิจัยเพื่อทำให้กรดเบนโซอิกถูกออกซิไดซ์สลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ อีกทั้งยังสามารถกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ในเวลาเดียวกัน ในงานวิจัยนี้จึงทำการเพิ่มความเป็นเบส โดยเบสที่เติมเข้าไปจะสามารถช่วยในการดูดซับกรดเบนโซอิกจากการออกซิไดซ์โทลูอินที่ตำแหน่งเมทิลได้มากขึ้นและสามารถออกซิไดซ์ต่อไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ [7] โดยเบสที่เลือกใช้ต้องเป็นเบสที่ไม่อ่อนไม่แรงจนเกินไป ถ้าเบสอ่อนเกินไปจะทำให้ออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกไม่ดีและถ้าเบสที่แรงเกินไปจะไปทำลายตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดเช่นกัน ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาปริมาณ MgO ที่เหมาะสมที่เคลือบฝังบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และโทลูอินพร้อมกัน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลและปริมาณที่เหมาะสมของ MgO ในการเคลือบฝังบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) ในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และโทลูอิน พร้อมกันโดยกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาและทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอินและ NO

เตรียมโดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกซึ่งประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ คือ ทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) โดยมี %loading ประมาณ 7 wt% โดยใช้ ไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิด P-25 (TiO_2) เป็นตัวรองรับ จากนั้นทำการเคลือบฝัง MgO ประมาณ 0.15, 0.45 และ 1.35 wt% บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2)

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

- เทคนิค Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) ใช้หาปริมาณโลหะออกไซด์และปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา
- เทคนิค Nitrogen Physisorption ใช้หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- เทคนิค X-ray diffraction (XRD) ใช้วิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- เทคนิค Pyridine adsorption ใช้วิเคราะห์ความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3.1 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยแก๊สแอมโมเนีย โดยมีอัตราการไหลรวมของแก๊สผสมอยู่ที่ 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วย ออกซิเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แอมโมเนีย ไนตริกออกไซด์ และไอน้ำ ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450°C หลังจากเกิดปฏิกิริยา SCR จะทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์

1.3.3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation system) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีอัตราการไหลรวมของแก๊สผสมอยู่ที่ 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วย ออกซิเจน ไนโตรเจน และ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450°C โดยจะทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของโทลูอินทั้งก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยา พร้อมทั้งตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน

1.3.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Mix system) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ โดยมีอัตราการไหลรวมของแก๊สผสมอยู่ที่ 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) และมีโทลูอิน 200 ppm เพิ่มเข้ามาในกระแสน้ำ ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450°C หลังจากนั้นจะทำการวัดความสามารถในการกำจัด NO, วัดประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอิน และทำการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปพร้อมกันด้วย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

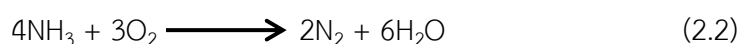
เนื้อหาในบทที่ 2 ประกอบไปด้วยสองส่วนหลัก โดยส่วนแรกจะอธิบายทฤษฎีต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา SCR และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน รวมถึงปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น และส่วนที่สองจะอธิบายถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งประกอบไปด้วย งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยา SCR ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรคาร์บอน และงานวิจัยเกี่ยวกับ MgO บน ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1 กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR)

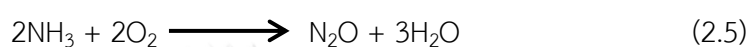
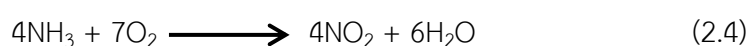
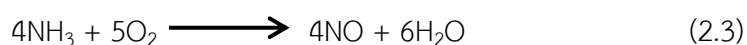
กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR) คือ กระบวนการที่ใช้ในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ซึ่งประกอบไปด้วย ไนตรัสออกไซด์ (N_2O) ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ไดไนโตรเจนเตตราออกไซด์ (N_2O_4) และไดไนโตรเจนเพนตอกไซด์ (N_2O_5) โดยการรีดิวซ์ด้วยแก๊สแอมโมเนียก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมเพราะแก๊สเหล่านี้ส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมเช่น ควันพิษ ฝนกรด และเป็นส่วนหนึ่งของการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) อีกทั้งยังส่งผลต่อสิ่งมีชีวิตเมื่อเข้าสู่ร่างกาย ซึ่งในที่นี้จะกล่าวเฉพาะแก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) เพราะเป็นแก๊สที่มีการปลดปล่อยปริมาณมากที่สุดจากโรงงาน [8] ซึ่งปฏิกิริยาจะแสดงดังสมการที่ 2.1



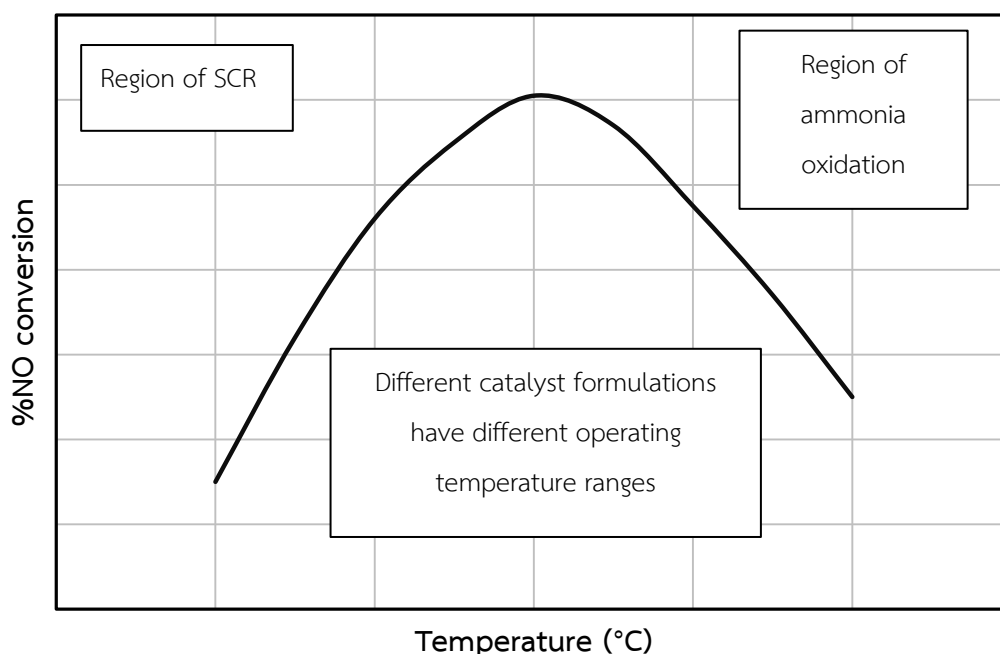
นอกจากนี้ในระหว่างการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ที่ช่วงอุณหภูมิ ($300\text{-}450^\circ\text{C}$) เรียกว่า ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (Ammonia oxidation) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำให้การกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) มีประสิทธิภาพที่ลดลงเนื่องจากแอมโมเนียที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาถูกออกซิไดซ์ด้วยแก๊สออกซิเจนเกิดเป็นแก๊สไนโตรเจนและไอน้ำดังแสดงในสมการที่ 2.2



อีกทั้งยังสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการเช่น แก๊สไนตริกออกไซด์ (NO), แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และแก๊สไนตรัสออกไซด์ (N₂O) ดังแสดงในสมการที่ 2.3-2.5



โดยในระบบปฏิกิริยากำจัดไนตริกออกไซด์ (NO) จะขึ้นกับช่วงของอุณหภูมิโดยแบ่งเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงที่เกิดกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (SCR) และช่วงที่เกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (Ammonia oxidation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง โดยจะเกิดขึ้นที่สภาวะอุณหภูมิสูงทำให้การกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO) มีประสิทธิภาพลดลงเนื่องจากแอมโมเนียถูกดึงไปใช้ในปฏิกิริยาข้างเคียง ดังแสดงในรูปที่ 2.1 [9]



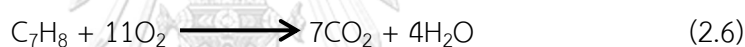
รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %NO_x conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และปฏิกิริยา NH₃ Oxidation กับอุณหภูมิ

2.2 ปฏิริยาการออกซีไดซ์โทลูอิน

ปฏิริยาการออกซีไดซ์โทลูอิน คือ ปฏิริยาที่ใช้ในการแตกสลายโมเลกุลของโทลูอินซึ่งทำปฏิริยากับแก๊สออกซีเจน เนื่องมาจากโทลูอินเป็นสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายเป็นอันตรายต่อระบบหายใจและเป็นสารที่มีความเสถียรซึ่งยากต่อการกำจัด การกำจัดโทลูอินนั้นจึงใช้ตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ช่วยในการออกซีไดซ์โทลูอินเพราะช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้ซึ่งจะช่วยลดค่าใช้จ่ายเชื้อเพลิงอีกทั้งยังสามารถบำบัดสารที่เป็นอันตรายที่ความเข้มข้นต่ำได้ ปฏิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอินแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ

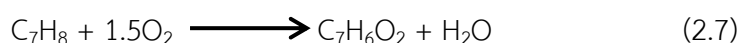
2.2.1 กระบวนการออกซีไดซ์แบบสมบูรณ์ (total oxidation หรือ combustion)

เป็นกระบวนการออกซีไดซ์โทลูอินที่ตำแหน่งวงแหวนที่ตำแหน่งของเบนซีน โดยตัวเร่งปฏิริยาต้องมีความแรงในตำแหน่งที่เป็นกรดในระดับหนึ่ง จึงจะสามารถแตกวงแหวนออกได้ ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำดังแสดงในสมการ 2.6



2.2.2 กระบวนการออกซีไดซ์แบบบางส่วน (partial oxidation)

เป็นกระบวนการออกซีไดซ์โทลูอินได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอื่นที่ไม่ใช่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) หรือเรียกว่าสารออกซิเจน (oxygenates) ซึ่งเป็นสารที่มีโมเลกุลของออกซีเจนประกอบ โดยการออกซีไดซ์โทลูอินส่วนใหญ่จะเกิดที่ตำแหน่งหมู่เมทิล (R-CH_3) มากกว่าตำแหน่งของวงแหวนเบนซีนเนื่องมาจากมีความเสถียรที่ต่ำกว่า [10] โดยผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการออกซีไดซ์โทลูอิน คือ กรดเบนโซอิก (benzoic acid) ดังแสดงในสมการ 2.7



(Benzoic acid)

2.3 ตัวเร่งปฏิริยาทั้งสเดนออกไซด์

ตัวเร่งปฏิริยาทั้งสเดนออกไซด์ (WO_3) มีคุณสมบัติในการทำปฏิริยา SCR ได้ดีที่อุณหภูมิสูง ถูกนำมาใช้ในการกำจัดสารประกอบอะโรมาติก นอกจากนี้ยังใช้ในการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์

(NO) เนื่องจากเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยความสามารถในการออกซิไดซ์ขึ้นอยู่กับความแรง (acid strength) และปริมาณ (amount) ของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวรองรับที่ใช้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ชนิด P25 ซึ่งช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา (active phase) เพิ่มพื้นที่ผิว อีกทั้งยังทนต่อแก๊ส SO_2 ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น [11]

2.4 แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)

แมกนีเซียมออกไซด์มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว มีพื้นที่ผิวสูงจึงสามารถดูดซับสารได้ดีซึ่งทำให้แมกนีเซียมออกไซด์ถูกใช้เป็นตัวสนับสนุน (promoter) ในหลายงานวิจัย ซึ่งจากงานวิจัยของ Alipour และคณะ [12] พบว่าแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) จะช่วยเพิ่มความว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา และงานวิจัยของ Gaurav และคณะ [13] พบว่าแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) จะช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction)

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องอธิบายเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ WO_3 มาใช้ในการกำจัดสารจำพวก VOC ,ปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO ด้วย NH_3 และส่วนสุดท้ายคือผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ ดังนี้

2.5.1 การกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (Volatile Organic Compounds: VOCs)

Chafetz และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาการออกซิเดชันสารไฮโดรคาร์บอนโดยแก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) และแก๊สออกซิเจน (O_2) จากการศึกษาพบว่าการใช้ NO ในปฏิกิริยา oxidation เกิดสาร benzoic acid, α -nitro toluene, benzaldehyde, benzyl nitrate ortho- และ para-nitrotoluenes

Jin และคณะ [15] ได้ทำการศึกษาผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ในปฏิกิริยา selective oxidation ของ cyclopentene จากการศึกษาพบว่า โลหะออกไซด์ WO_3 จะช่วยเพิ่มค่าความสามารถเลือกเกิดและ yield ในการเกิด glutaraldehyde ให้สูงขึ้น อีกทั้งยังเป็นกระบวนการแยกผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาและสามารถนำไป regenerate ได้ง่ายอีกด้วย

Tsukamoto และคณะ [16] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา Selective side-chain oxidation ของโทลูอินไปเป็นเบนซอลดีไฮด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จากการศึกษาพบว่า โลหะออกไซด์ WO_3 มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สูง และมีค่าความสามารถการเลือกเกิดเป็นเบนซอลดีไฮด์ได้ถึง 50 เปอร์เซ็นต์

2.5.2 ปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO ด้วย NH_3

Chen และคณะ [17] ได้การศึกษาบทบาทของ WO_3 ในปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO ด้วย NH_3 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ จากการศึกษาพบว่า โลหะออกไซด์ WO_3 จะช่วยเพิ่มช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้มากขึ้น, ช่วยเพิ่มค่าความต้านทานการเป็นพิษ (poison), ช่วยลดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ammonia oxidation อีกทั้งยังไม่เพียงแต่จะเพิ่มค่าตำแหน่งที่เป็นกรดแต่ยังคงเพิ่ม Bronsted acidity อีกด้วย

Lietti และคณะ [18] ได้การศึกษาค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ในปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO ด้วย NH_3 จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา SCR มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 และ WO_3/TiO_2 อีกทั้งโลหะออกไซด์ WO_3 ยังช่วยเพิ่มความเป็นกรดบนพื้นผิวบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

Seunghye และคณะ [19] ได้การศึกษามลกระทบจากการเติม W และ Ce เพื่อที่จะหาค่าที่เหมาะสม (optimum) บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO ด้วย NH_3 จากการศึกษาพบว่า อัตราส่วนของ $W/Ce/V_2O_5/TiO_2$ (15 : 15 : 1 wt%) บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่า NO_x conversion ที่สูงสุด และทำให้เกิด N_2O ในปริมาณที่น้อย อีกทั้งยังพบว่าการเพิ่ม %loading ของ W และ Ce จะช่วยในการเพิ่มค่าความสามารถในการรีดิวซ์และ morphology ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 อีกด้วย

Forzatti และคณะ [20] ได้การศึกษามลกระทบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ และ $MoO_3-V_2O_5/TiO_2$ ในปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO ด้วย NH_3 จากการศึกษาพบว่า โลหะออกไซด์ทั้ง WO_3 และ MoO_3 มีพฤติกรรมต่อโครงสร้างและไปสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยาโดย MoO_3 จะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา SCR มากกว่า WO_3 แต่ WO_3 จะมีค่าการเลือกเกิดในปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO มากกว่า MoO_3

2.5.3 ผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์

Thitiapichart และคณะ [21] ได้การศึกษาอิทธิพลของ MgO บนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_x/SiO_2 จากการศึกษาพบว่า การเพิ่ม MgO จะมีบทบาทสำคัญในการว่องไว และการเกิด coke บนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_x/SiO_2 เพราะไม่เพียงแต่จะเพิ่มค่าการเปลี่ยนแปลงของ trans-2-butene แล้วยังเพิ่มจำนวนการฝังตัวของ coke บนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจากปฏิกิริยา isomerization ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ

Mongkhonsi และคณะ [22] ได้ทำการศึกษาดังกล่าวสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ในสถานะแก๊ส จากการศึกษาพบว่าแมกนีเซียมออกไซด์เหนี่ยวนำให้วาทะเดียวออกไซด์เกิดสร้างใหม่เป็น V-O-V ซึ่งเป็นตำแหน่งว่องไวสำหรับการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดได้ดี นอกจากนี้ยังพบว่า ที่อุณหภูมิสูงสามารถจับกับสารประกอบแอลดีไฮด์ได้ดีกว่าสารตั้งต้นที่เป็นแอลกอฮอล์ จึงเป็นเหตุให้ conversion ของแอลกอฮอล์และแอลดีไฮด์ลดลง แต่จะไปเพิ่มค่าการเลือกเกิดของ CO_2 มากขึ้นเนื่องจากถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็น CO_2 นั่นเอง

Mongkhonsi และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาผลของการเติม MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิเดชันของ Phthalic anhydride และ maleic anhydride จากการศึกษาพบว่า การเติม MgO ช่วยให้ Phthalic anhydride และ maleic anhydride เกิดการออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ไปเป็น CO_2 เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์มีสมบัติเป็นเบสที่ไม่สูงและต่ำจนเกินไปซึ่งถ้าใช้เบสที่มีความแรงจนเกินไปจะทำให้เกิด $CaCO_3$ ในระบบได้ โดยเมื่อเติม MgO ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา CoO_3/Al_2O_3 และ V_2O_5/TiO_2 จะเพิ่มการดูดซับของสารประกอบที่มีความเป็นกรดเพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์ต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่า MgO ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการออกซิเดชันเพียงแต่จะช่วยเพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์ anhydride ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

หัวข้อ 2.5.1 ที่แสดงข้อมูลงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 ในกระบวนการออกซิไดซ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพื่อนำไปกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย (VOCs) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 ไม่เพียงแต่จะช่วยเพิ่มค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการแล้วยังมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อีกด้วย

หัวข้อ 2.5.2 ที่แสดงข้อมูลงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 ในกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR) เพื่อที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยแก๊สแอมโมเนีย พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 ไม่เพียงแต่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา SCR แล้วยังช่วยเพิ่มความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้มีความสามารถในการรีดิวซ์เพิ่มขึ้น อีกทั้งยังช่วยเพิ่มช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้น

หัวข้อที่ 2.5.3 ที่แสดงข้อมูลงานวิจัยที่ศึกษาอิทธิพลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าแมกนีเซียมออกไซด์ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับสารประกอบอินทรีย์ที่มีความเป็นกรดทำให้เกิดการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

อย่างไรก็ตามยังไม่พบงานวิจัยใดที่ทำการเคลือบฝัง MgO บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์แล้วนำมาใช้ในการกำจัดแก๊สไนตริกพร้อมกับโทลูอินในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด

บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย

บทที่ 3 อธิบายเกี่ยวกับวัสดุ สารเคมี เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง กระบวนการเตรียมตัวรองรับ (TiO_2) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (WO_3/TiO_2) ที่ผ่านการปรับสภาพ และไม่ผ่านการปรับสภาพด้วย MgO เครื่องมือในการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR) การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene Oxidation) และการทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยา รวมถึงแผนผังกระบวนการในการกำจัดไนตริกออกไซด์ และโทลูอีน

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
Titania P25	Aeroxide
Oxalic acid hydrate	Fluka
Ammoniumparatungstan $((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 99%	Aldrich
Sulfuric acid 95-97%	Merck
$(\text{Mg}(\text{NO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \geq 99.0\%$	Aldrich

3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ จะใช้วิธีการเตรียมแบบเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยการเตรียมจะแบ่งออกเป็นสามขั้นตอน ได้แก่

3.1.1.1) เตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 , P25)

เตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ไปเผาในอากาศ (calcination) ที่อุณหภูมิ 500°C เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่อาจปะปนมากับสารตั้งต้นด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (heating rate) $10^\circ\text{C}/\text{min}$ และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ไม่ควรสูงกว่า 550°C เนื่องจากจะทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสเป็นรูไทล์ได้ซึ่งทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

3.1.1.2) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) ซึ่งเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่เติมจะถูกกำหนดให้มีสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ที่ 7wt% ซึ่งเป็นสัดส่วนโลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่เหมาะสม สำหรับปฏิกิริยาการกำจัด NO เนื่องจากการกระจายตัวของโลหะออกไซด์จะเกิดขึ้นในปริมาณที่เหมาะสมบนพื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากละลายสารตั้งต้น ซึ่งในที่นี้คือ แอมโมเนียมพาราทังสแตนด้วยน้ำปราศจากไอออน กรณีสารตั้งต้นละลายในน้ำปราศจากไอออนได้น้อยให้เติมกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้สารตั้งต้นละลายได้ดียิ่งขึ้น จนได้สารละลายใสแล้วเติมตัวรองรับ TiO_2 (P25) ที่ได้จากขั้นตอนแรกลงไปปั่นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกันและให้ความร้อน (อุณหภูมิประมาณ 60°C) เพื่อให้ น้ำระเหยออกอย่างช้า ๆ จนสารละลายชั้นหนืดไม่สามารถปั่นกวนได้อีก จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วบดให้ละเอียดด้วยโกรนบดสารและนำไปเผาในอากาศอีกครั้งที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยปรับอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ เป็น $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ซึ่งการเผาในอากาศนี้จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ อีกทั้งยังช่วยกำจัดสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

3.1.1.3) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$

การเคลือบฝัง MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่เตรียมไว้จากขั้นตอนที่สอง โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น คือ แมกนีเซียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) มาละลายในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ได้จากขั้นตอนที่สองลงไป พร้อมทั้งปั่นกวนและให้ความร้อน (อุณหภูมิประมาณ 60°C) จนได้สารละลายชั้นหนืดไม่สามารถปั่นกวนได้อีก

จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง บดให้ละเอียดและเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ ใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ทั้งหมด 4 วิธี ได้แก่

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

การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV สารตัวอย่างถูกเตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ มาละลายในสารละลายผสมระหว่างกรดกำมะถัน (H_2SO_4) เข้มข้น 99 % จำนวน 20 mL พร้อมทั้งปั่นกววนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 150°C จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสารละลายใส จากนั้นจึงปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนให้ได้ 100 mL จะได้ความเข้มข้นของสารละลายประมาณ 10 ppm

3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิค XRD ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Diffract ZT version 3.3) โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น $\text{Cu K}\alpha$ radiation ซึ่งมีความยาวคลื่น (λ) เท่ากับ 1.54056 Å ที่ช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 20° ถึง 80° โดยมีอัตราการเพิ่มทีละ 0.02° ความกว้างของช่องสลิต (slit width) เท่ากับ 0.6 mm ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ 0.05 g

3.2.3 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

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

3.2.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไพรีดีน (pyridine adsorption)

การวิเคราะห์ความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการดูดซับ pyridine สามารถตรวจวัดด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ชนิดตัวตรวจวัด Flame Ionization Detector (FID) ทำการดูดซับบนอุณหภูมิ 150°C โดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 25 mL/min เป็น carrier gas โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g และใช้ไพรีดีนปริมาตรเข้มข้น 0.4 μ L ฉีดเข้า GC จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพรีดีนจนอิ่มตัว ซึ่งปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดสามารถคำนวณได้จากผลรวมของผลต่างของไพรีดีนที่ดูดซับจนอิ่มตัวกับปริมาณไพรีดีนที่เหลือจากการดูดซับแต่ละครั้ง

3.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นจะต้องทดสอบก่อนการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาของทั้ง 3 ระบบ เนื่องจากในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือของสารประกอบโลหะที่เติมไปบนตัวรองรับนั้นอาจยังเปลี่ยนโครงสร้างเป็นรูปโลหะออกไซด์ที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบเสถียรภาพก่อน ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน

3.3.1 ทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศใหม่อีกครั้งโดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปใน fixed bed reactor ก่อนการทดลอง แล้วใช้แก๊สออกซิเจน ความเข้มข้น 15 vol% ที่อัตราการไหล 30 mL/min และไนโตรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิ 450°C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

3.3.2 ทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทดสอบความสามารถในการทำซ้ำด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation) ทำหลังจากผ่านขั้นตอนแรกแล้ว เริ่มทำการทดลองรอบแรกโดยใช้อุณหภูมิการทดลองที่ 120°C ไปจนถึง 450°C จากนั้นลดอุณหภูมิในระบบลงเหลือ 120°C และทำการทดลองซ้ำอีกครั้งโดยไม่เปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเปรียบเทียบผลของการทดลองทั้งสองรอบ

3.4 การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา

3.4.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลอง

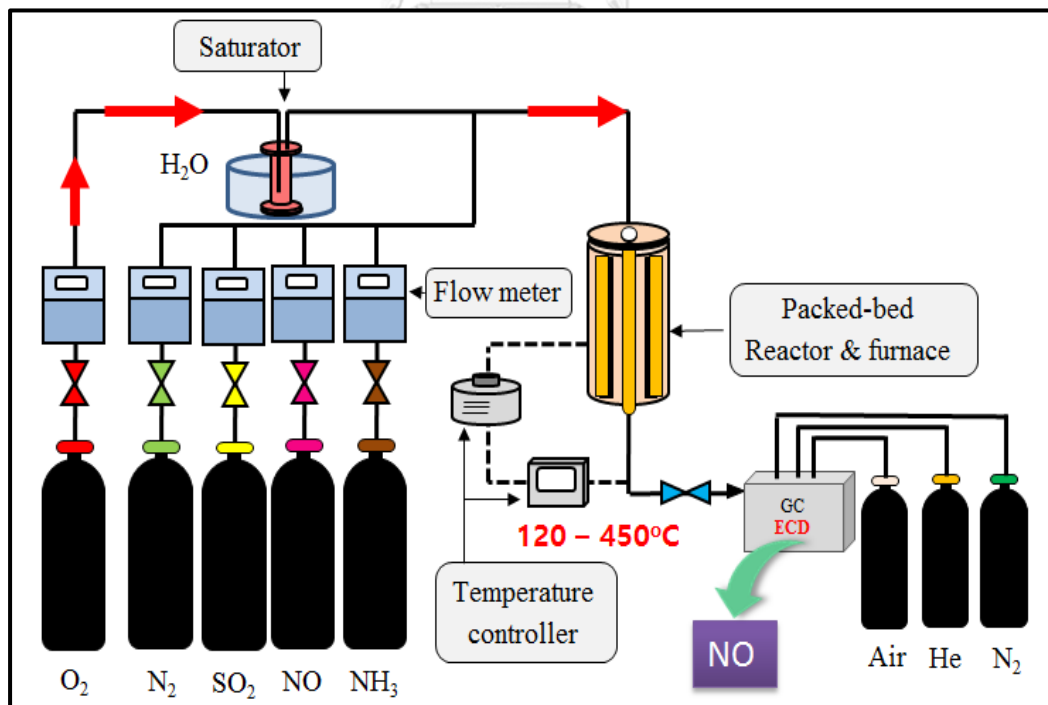
สารเคมีและแก๊สที่ใช้ภายในระบบการกำจัดโทลูอิน และ NO เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารเคมี และแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

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

3.4.2 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR)

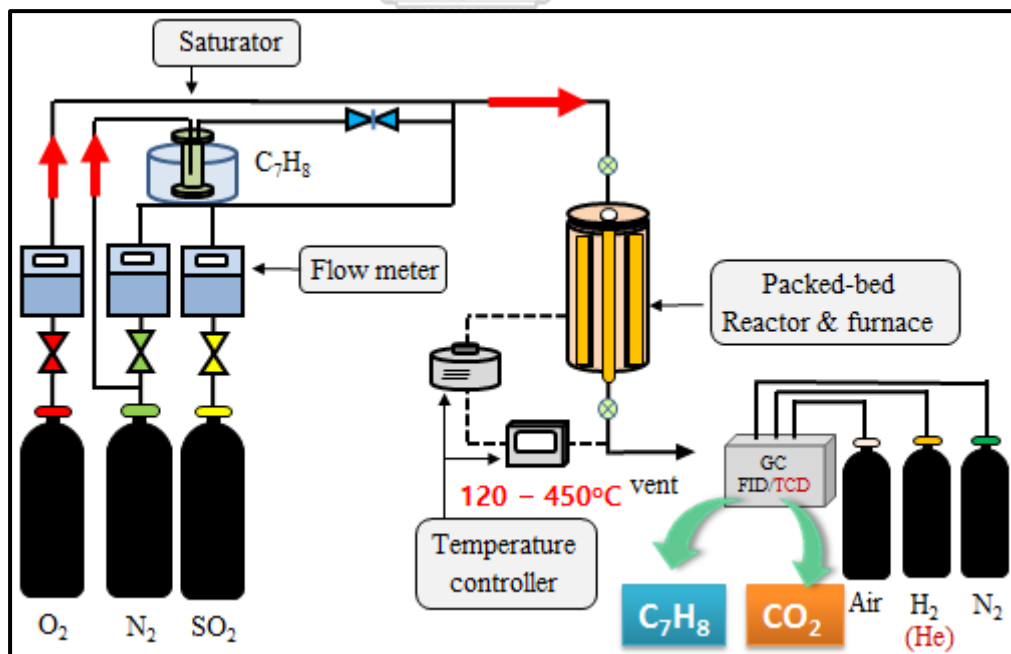
การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดจะทดสอบแบบเลือกเกิดไนตริกออกไซด์ด้วยแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) โดยใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วย ไนตริกออกไซด์ (NO) ความเข้มข้น 120 ppm แอมโมเนีย (NH_3) 120 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 vol% ไอน้ำ (H_2O) 15 vol% และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) อัตราการไหลรวมเท่ากับ 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 3/8 นิ้ว ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g โดยให้ความร้อนตั้งแต่ 120°C ถึง 450°C และวัดความเข้มข้นไนตริกออกไซด์ (NO) ในแก๊สขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) ใช้ packed column ชนิด Hyasep-DB อุณหภูมิคอลัมน์ 40°C อุณหภูมิตัวตรวจวัด 200°C ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ความดันของแก๊สไนโตรเจนด้านขาเข้าของ column 240 kPa รูปแผนผังการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (SCR)

3.4.3 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอิน (Toluene Oxidation)

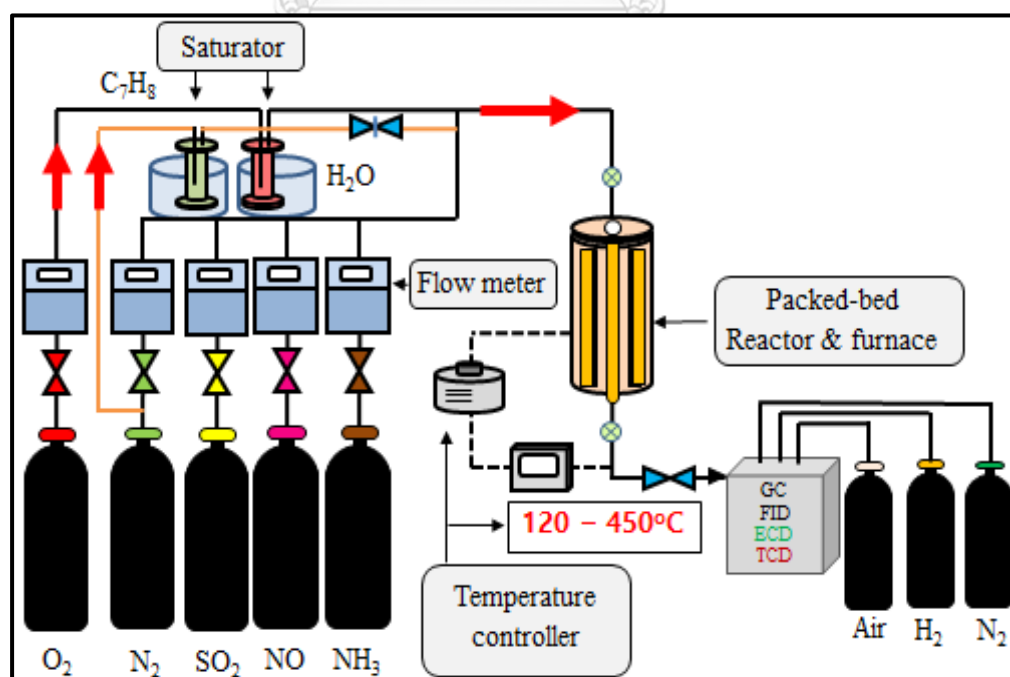
การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอินจะทำให้ระบบที่มีแก๊สที่ประกอบไปด้วย โทลูอิน (C_7H_8) ความเข้มข้น 200 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 vol% และส่วนที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลรวมในระบบรวมเป็น 200 mL/min ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g โดยให้ความร้อนตั้งแต่ $120^\circ C$ ถึง $450^\circ C$ การทดสอบสมรรถภาพในการกำจัดโทลูอินทำได้โดยการเก็บแก๊สผสมทั้งขาเข้าและออกเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 1 mL มาตรวจวัดความเข้มข้นของโทลูอินด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) อุณหภูมิคอลัมน์ $130^\circ C$ และวัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์คือ molecular sieve 5A อุณหภูมิคอลัมน์ $230^\circ C$ ใช้แก๊สฮีเลียมเป็น carrier gas อัตราการไหล 40 mL/min current เท่ากับ 120 mA รูปแผนผังการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนผังระบบในกระบวนการออกซิเดชันโทลูอิน

3.4.4 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (ระบบรวม)

การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอินใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วย โทลูอิน (C_7H_8) ความเข้มข้น 200 ppm ไนตริกออกไซด์ (NO) 120 ppm แอมโมเนีย (NH_3) 120 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 vol% ไอน้ำ (H_2O) 15 vol% และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) อัตราการไหลรวมเท่ากับ 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g โดยให้ความร้อนตั้งแต่ $120^{\circ}C$ ถึง $450^{\circ}C$ ตรวจวัดความเข้มข้นไนตริกออกไซด์ (NO) ในแก๊สขาออกด้วยเครื่อง GC-ECD เช่นเดียวกับระบบ SCR วัดความเข้มข้นโทลูอิน และเบนโซไนโตรล ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) อุณหภูมิคอลัมน์ $130^{\circ}C$ และวัดคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ตัวตรวจวัดชนิด TCD คอลัมน์ที่ใช้โครราทชนิด molecular sieve 5A อุณหภูมิคอลัมน์ $230^{\circ}C$ ใช้แก๊สฮีเลียมเป็น carrier gas อัตราการไหล 40 mL/min detector current เท่ากับ 120 mA รูปแผนผังการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนผังระบบการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอิน

3.5 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยา

ในส่วนการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%Conversion) สามารถคำนวณได้จากการนำพื้นที่ใต้กราฟมาวิเคราะห์หาความเข้มข้น โดยการคำนวณหา %Toluene conversion คำนวณได้จากการนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ชนิดตัวตรวจวัด FID มาแปลงค่าเป็นความเข้มข้นโทลูอีน โดยใช้สมการจาก Calibration curve ของโทลูอีน จากนั้นนำค่าความเข้มข้นโทลูอีนขาเข้าและออกมาคำนวณ %Toluene conversion ดังสมการ 3.1

$$\%Toluene\ conversion = \frac{[inlet\ of\ tol] - [outlet\ of\ tol]}{[inlet\ of\ tol]} \times 100 \quad (3.1)$$

โดยที่ [inlet of tol] คือ ความเข้มข้นขาเข้าของโทลูอีน

[outlet of tol] คือ ความเข้มข้นขาออกของโทลูอีน

การคำนวณหา %CO₂ selectivity คำนวณได้จากการนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD มาแปลงค่าเป็นความเข้มข้น CO₂ โดยใช้สมการจาก Calibration curve ของ CO₂ ที่ความเข้มข้นสูง โดยเทียบจากโทลูอีน 1 mol ที่เผาไหม้สมบูรณ์จะได้คาร์บอนไดออกไซด์ 7 mol ดังนั้นเพื่อที่จะเปรียบเทียบจำนวนโมลของโทลูอีนที่จะเปลี่ยนไปเป็นจำนวนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์จึงจำเป็นต้องหาร 7 หลังจากนั้นนำค่าความเข้มข้นของ Toluene ทางด้านขาเข้าและขาออกมาคำนวณ %CO₂ selectivity ได้ดังสมการ 3.2

$$\%CO_2\ selectivity = \frac{Concentration\ of\ CO_2/7}{[inlet\ of\ tol] - [outlet\ of\ tol]} \times 100 \quad (3.2)$$

การหาค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่วัดได้จากเครื่อง GC/ECD โดยใช้โปรแกรม Fityk เพื่อช่วยในการหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ โดยจะกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่าเริ่มต้น ซึ่งจะนำค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120°C มาทำการเปรียบเทียบกับค่าเริ่มต้น ดังสมการ 3.3

$$\%NO \text{ conversion} = \frac{[\text{inlet of NO}] - [\text{outlet of NO}]}{[\text{inlet of NO}]} \times 100 \quad (3.3)$$

โดยที่ [inlet of NO] คือ ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิ 120°C

[outlet of NO] คือ ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120°C



บทที่ 4

ผลการทดลอง

ในบทนี้จะอธิบายถึงผลการทดลองที่ประกอบไปด้วย ผลการตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดโทลูอีน และแก๊สไนตริกออกไซด์ในระบบต่าง ๆ

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณของโลหะออกไซด์และ แมกนีเซียมออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

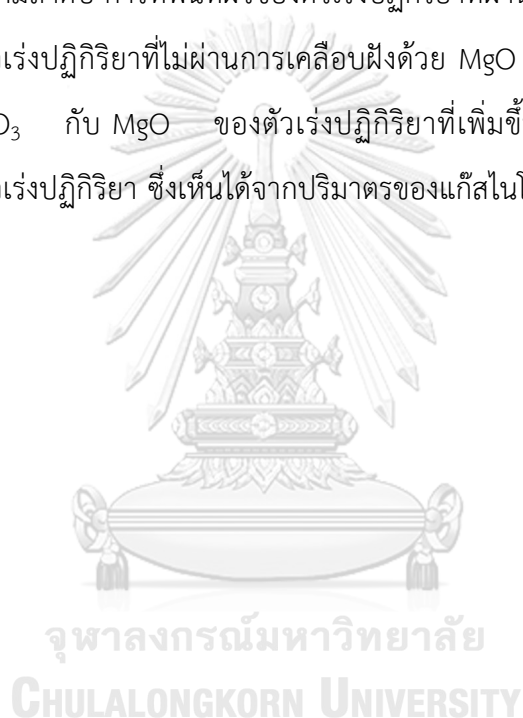
การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP บ่งบอกถึงปริมาณโลหะออกไซด์ และ ปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยามีสัดส่วนตามที่ต้องการหรือไม่ แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบ่งบอกว่าปริมาณโลหะออกไซด์ และปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ มีสัดส่วนตามที่ต้องการแตกต่างกันเล็กน้อย ดังนั้นจึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอีน และแก๊สไนตริกออกไซด์ได้

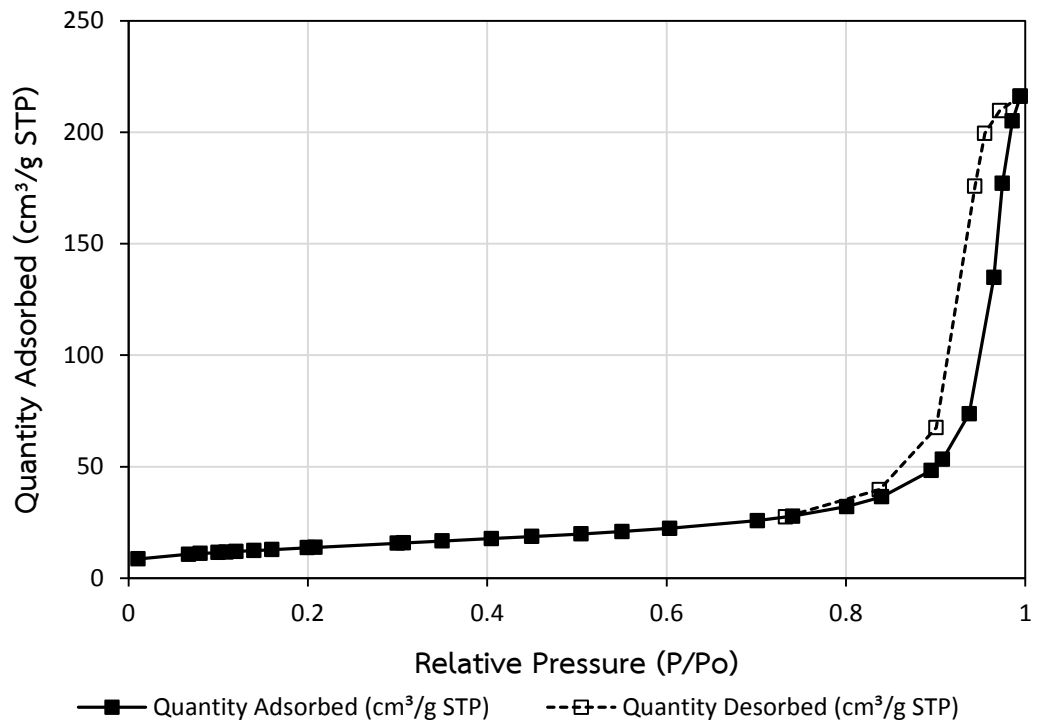
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณและพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	WO ₃ (wt%)	MgO (wt%)	Surface area m ² /g.cat.	Volume of N ₂ adsorbed in micropore (STP) cm ³ /g.cat.
WO ₃ /TiO ₂	7.11	-	49.42	8.62
WO ₃ -0.15MgO/TiO ₂	7.27	0.16	48.71	8.37
WO ₃ -0.45MgO/TiO ₂	7.43	0.47	47.65	8.05
WO ₃ -1.35MgO/TiO ₂	7.46	1.26	46.32	7.87

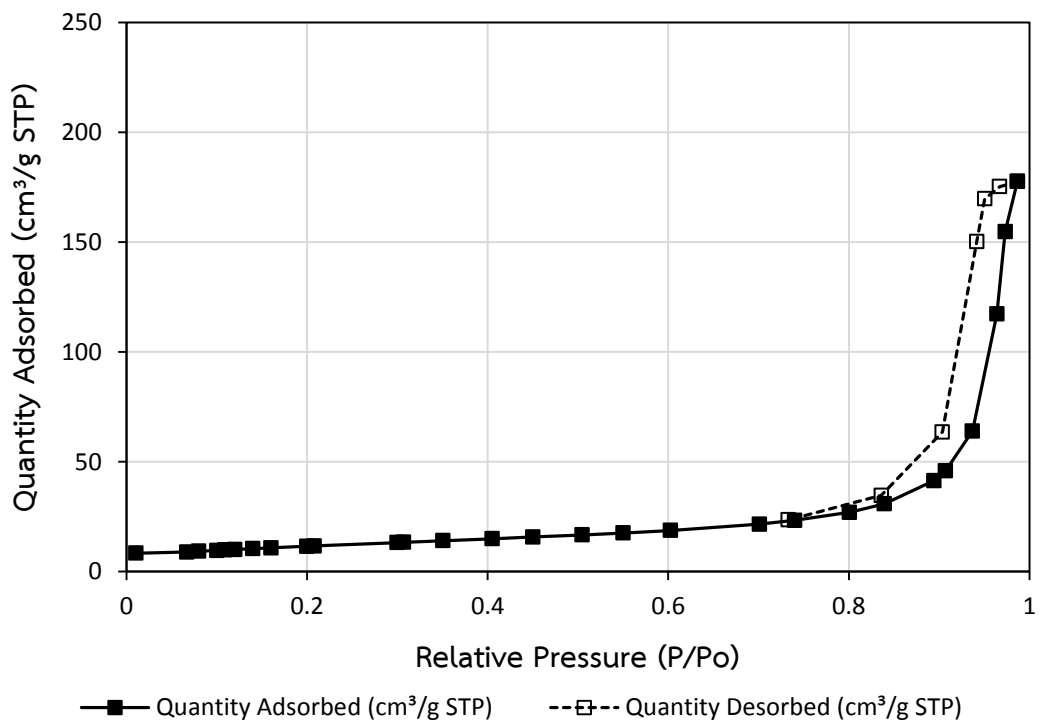
4.1.2 ผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้หลักการ BET เป็นเทคนิคการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 4.1-4.4 แสดงกราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา และตารางที่ 4.1 แสดงถึงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการวิเคราะห์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO มีพื้นที่ผิว $49.42 \text{ m}^2/\text{g.cat.}$ ซึ่งมากกว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณ 0.15, 0.45 และ 1.35 wt% โดยมีพื้นที่ผิว 48.71, 47.65, $46.32 \text{ m}^2/\text{g.cat.}$ ตามลำดับ การที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO เนื่องจาก ผลรวมของโลหะออกไซด์ระหว่าง WO_3 กับ MgO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นได้เข้าไปบดบังหรืออุดตันใน micropores ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเห็นได้จากปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ micropores ดูดซับเอาไว้มีปริมาณลดลง

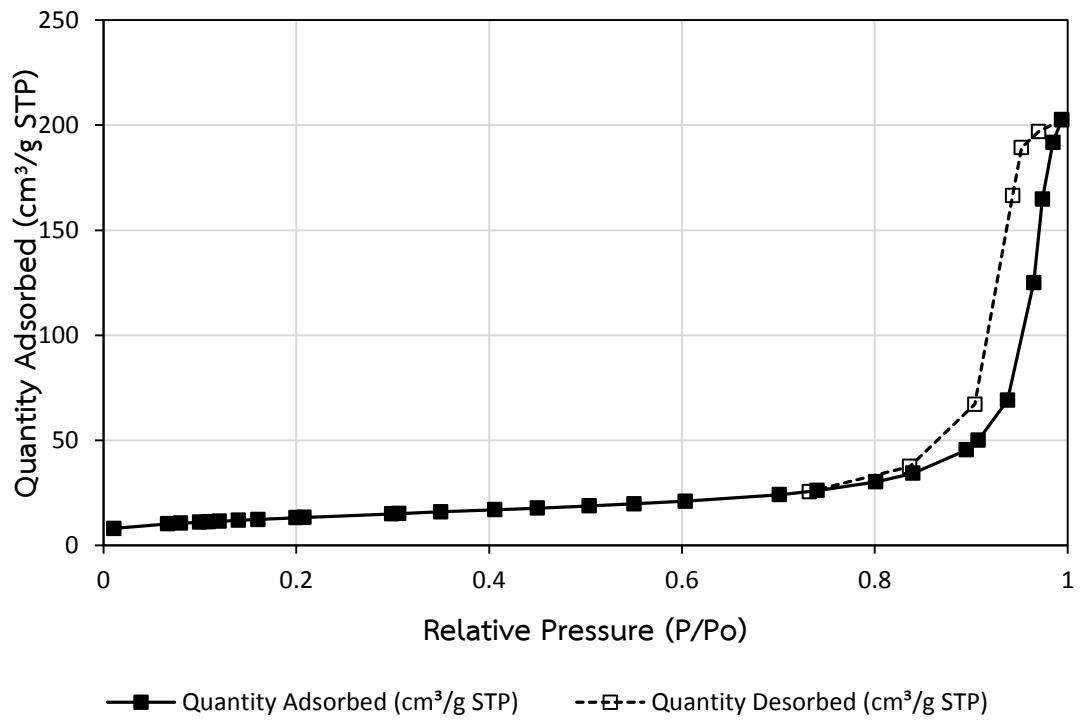




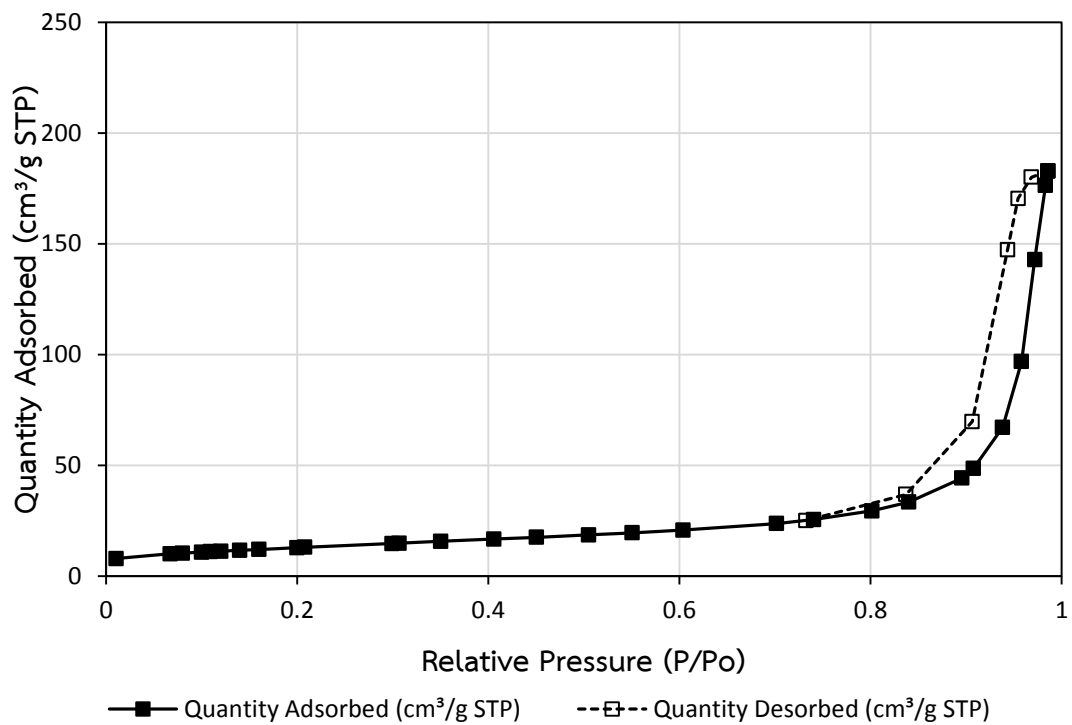
รูปที่ 4.1 กราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂



รูปที่ 4.2 กราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃-0.15MgO/TiO₂



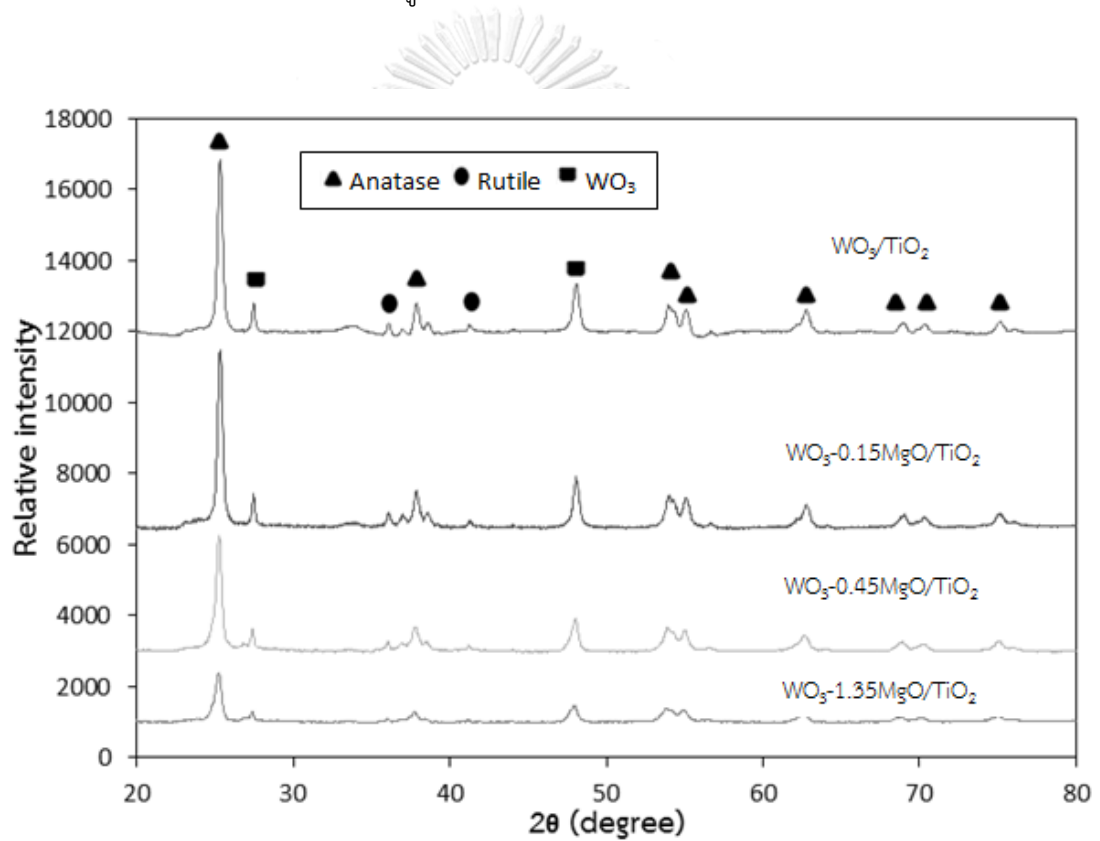
รูปที่ 4.3 กราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-}0.45\text{MgO/TiO}_2$



รูปที่ 4.4 กราฟ isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-}1.35\text{MgO/TiO}_2$

4.1.3 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังและไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO โดยทำการวิเคราะห์ในช่วง 2θ ตั้งแต่ $20-80^\circ$ โดยแสดงดังรูปที่ 4.5 ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ จะแสดงพีค 2θ ที่ตำแหน่ง 26° 38° 54° 55° 69° 70° 75° เป็นลักษณะเฉพาะของผลึก anatase ของตัวรองรับ TiO_2 ซึ่งลักษณะผลึกดังกล่าวมีความเสถียร และมีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนี้ยังพบพีคของ WO_3 ที่ตำแหน่ง 28° และที่ตำแหน่ง 47° [23] โดยเกิดจากโลหะทังสเตนออกไซด์ที่เติมลงบนไทเทเนียมไดออกไซด์ มีปริมาณสูงพอที่จะทำให้เครื่อง XRD ตรวจพบได้



รูปที่ 4.5 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังและไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO แสดงดังตารางที่ 4.2 โดยผลการวิเคราะห์ประกอบด้วย ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Pyridine adsorption จะแสดงถึงปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

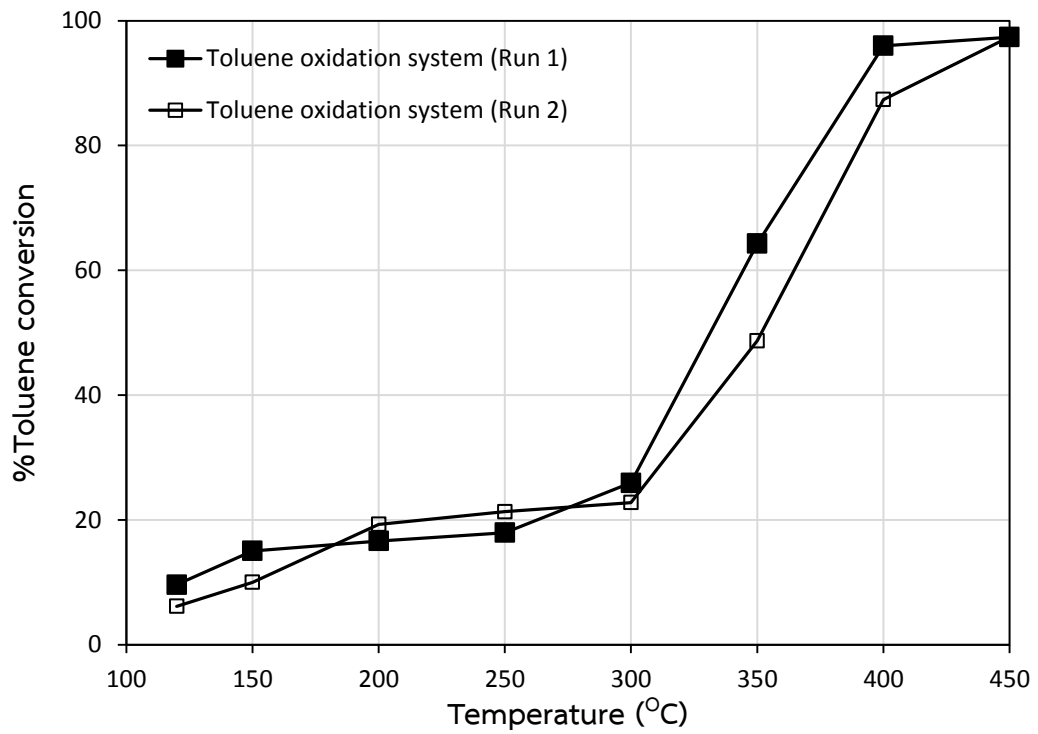
ตารางที่ 4.2 ผลการวัดความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังและไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO

Catalysts	Pyridine adsorption ($\mu\text{mol/g}$)
WO ₃ /TiO ₂	37.34
WO ₃ -0.15MgO/TiO ₂	18.54
WO ₃ -0.45MgO/TiO ₂	9.14
WO ₃ -1.35MgO/TiO ₂	5.99

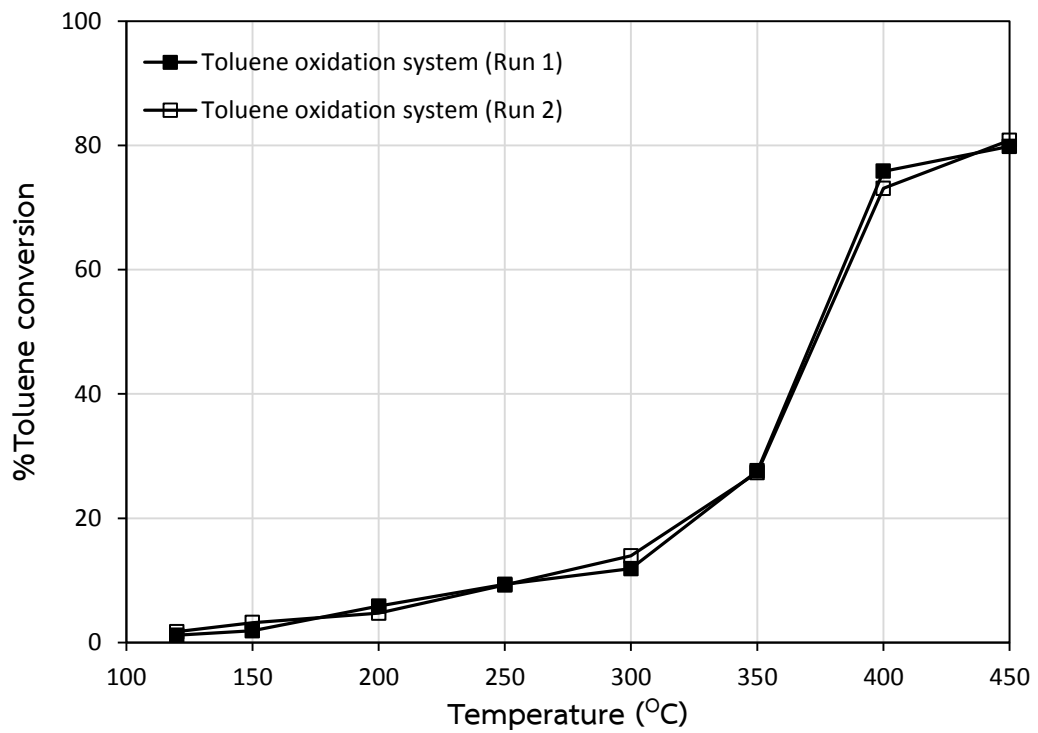
จากตารางที่ 4.2 แสดงผลการวัดปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังและไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ด้วยเทคนิค Pyridine adsorption พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝัง MgO จะมีความเป็นกรดมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝัง MgO ทั้งนี้เนื่องมาจาก MgO ที่ถูกเคลือบฝังลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปบดบังพื้นผิวตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวรองรับ TiO₂ จึงทำให้เห็นปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดลดลง อีกทั้งยังพบว่าปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดจะลดลงตามปริมาณ MgO ที่เติมเข้าไป เนื่องจาก MgO เข้าไปสะเทินตำแหน่งว่างไว้ที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงสังเกตได้ว่ามีปริมาณความเป็นกรดที่ลดลง

4.2 ผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

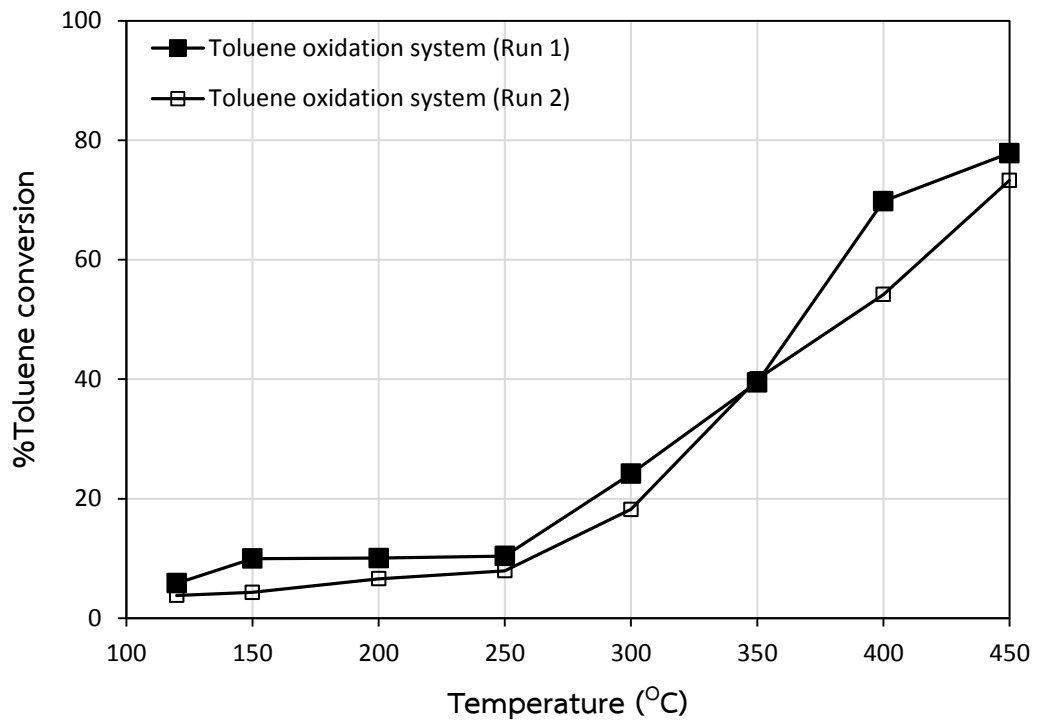
ในการทดสอบความเสถียรภาพของของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยงานวิจัยนี้จะเลือกปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบ คือปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน โดยทำการทดลองทั้งหมด 2 ครั้ง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120-450°C การทดลองนี้ทำเพื่อให้มั่นใจว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่เสียสภาพเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง โดยตรวจสอบจากค่า %Toluene Conversion ว่าใกล้เคียงกันหรือไม่ ถ้าพบว่าค่า %Toluene Conversion มีความใกล้เคียงกันถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความเสถียรภาพ อีกทั้งยังเป็นโครงสร้างที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงแล้วเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง แต่หากพบว่า %Toluene Conversion แตกต่างกันมากจะถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่มีเสถียรภาพต้องทำการเตรียมใหม่ และทดสอบความเสถียรภาพใหม่เช่นกัน จากจากรูปที่ 4.6-4.9 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 , $\text{WO}_3\text{-}0.15\text{MgO}/\text{TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{-}0.45\text{MgO}/\text{TiO}_2$ และ $\text{WO}_3\text{-}1.35\text{MgO}/\text{TiO}_2$ จากการทดสอบพบว่า ผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาของครั้งที่ 1 และ ครั้งที่ 2 มีค่า %Conversion ใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบในปฏิกิริยาต่อไปคือปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (SCR) และปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (ระบบรวม)



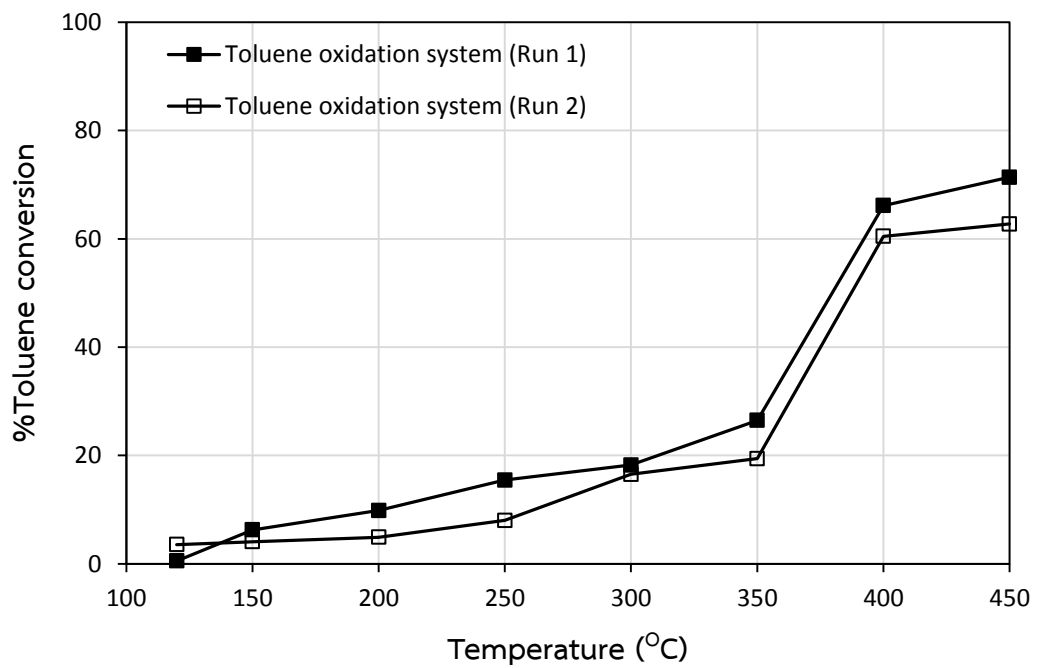
รูปที่ 4.6 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2



รูปที่ 4.7 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3-0.15\text{MgO}/\text{TiO}_2$



รูปที่ 4.8 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-}0.45\text{MgO}/\text{TiO}_2$



รูปที่ 4.9 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-}1.35\text{MgO}/\text{TiO}_2$

4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบผงและผ่านการเคลือบผงด้วย MgO ได้แก่ WO_3/TiO_2 , $WO_3-0.15MgO/TiO_2$, $WO_3-0.45MgO/TiO_2$ และ $WO_3-1.35MgO/TiO_2$ ที่ใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอิน โดยแบ่งการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 4 ส่วน ประกอบด้วย

- ก) การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด
- ข) การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินและการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์
- ค) การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด และ
- ง) การเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด กับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

ก. การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

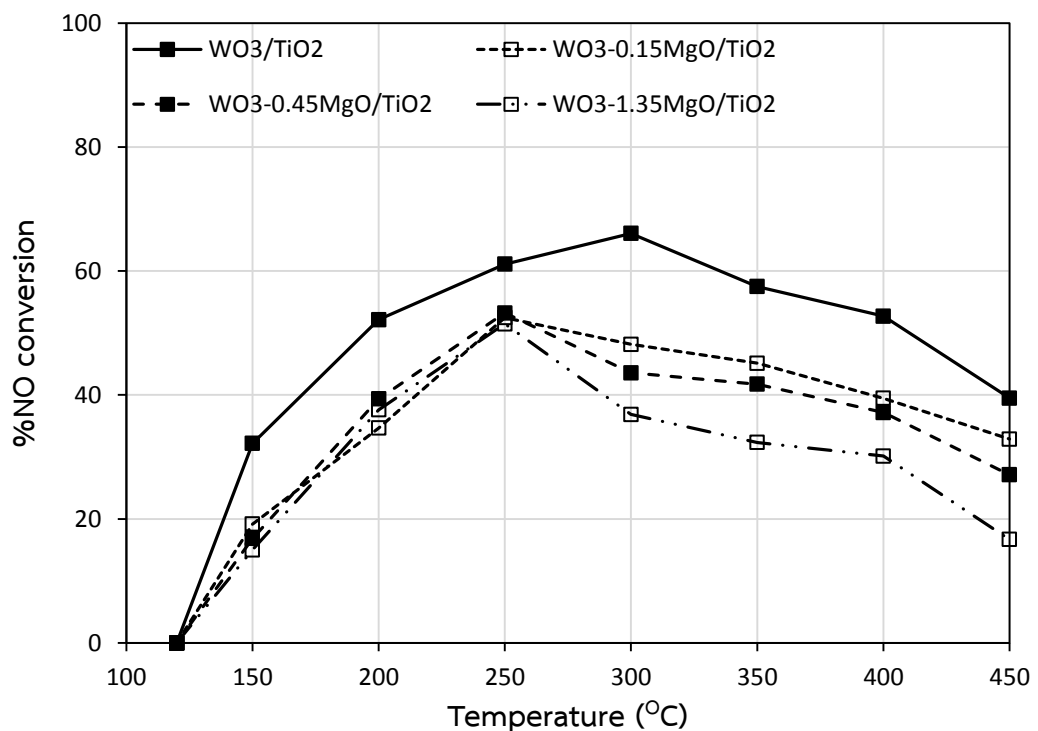
ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดโดยจะทำการเก็บแก๊สตัวอย่างขาออกมาวิเคราะห์ปริมาณ NO โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) ในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 120°C ถึง 450°C โดยการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของ NO สามารถคำนวณได้โดยกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่ามาตรฐาน และที่สภาวะอุณหภูมิอื่นๆ จะถูกนำมาเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นค่ามาตรฐานซึ่งจะได้เป็น %NO conversion ที่อุณหภูมิการทดลองนั้น ๆ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\%NO \text{ conversion} = \frac{[\text{inlet of NO}] - [\text{outlet of NO}]}{[\text{inlet of NO}]} \times 100 \quad (4.1)$$

ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่า %NO conversion จะมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยานั้นสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิจุดหนึ่ง จากนั้น %NO conversion จะมีค่าลดลง เนื่องจาก การเติม MgO นั้นจะทำให้ปริมาณความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่าลดลง จึงส่งผลให้ปริมาณของ NH_3 ที่ถูกดูดซับเอาไว้ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับความสามารถในการกำจัด NO ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO จะให้ค่า %NO conversion สูงสุด เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น โดยมีค่า %NO conversion ประมาณ 66% ในช่วงอุณหภูมิ 250-350°C ในขณะที่เมื่อเคลือบฝัง MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยา SCR นั้นอาศัยตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการจับกับสารตั้งต้นที่คือ NH_3 ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเบส จากนั้น NO และ O_2 จากเฟสแก๊สจะเข้าทำปฏิกิริยากับ NH_3 ที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่อไป

ดังนั้นหากพิจารณาถึงปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO จะให้ค่า %NO conversion สูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดที่มีค่ามากที่สุด เมื่อพิจารณาตัวเร่ง

ปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO จะให้ค่า %NO conversion ที่ต่ำกว่า ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดจะลดลงตามปริมาณ MgO ที่เติมเข้าไป เนื่องจาก MgO เข้าไปสะเทินตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสังเกตได้ว่ามีปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดมีค่าลดลง จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO มีสมรรถภาพในการกำจัด NO ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO



รูปที่ 4.10 เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

ข. การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินและการเลือกเกิดคาร์บอนไดออกไซด์

ในการทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินแบ่งเป็น 2 ส่วน ได้แก่ สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอินและ สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

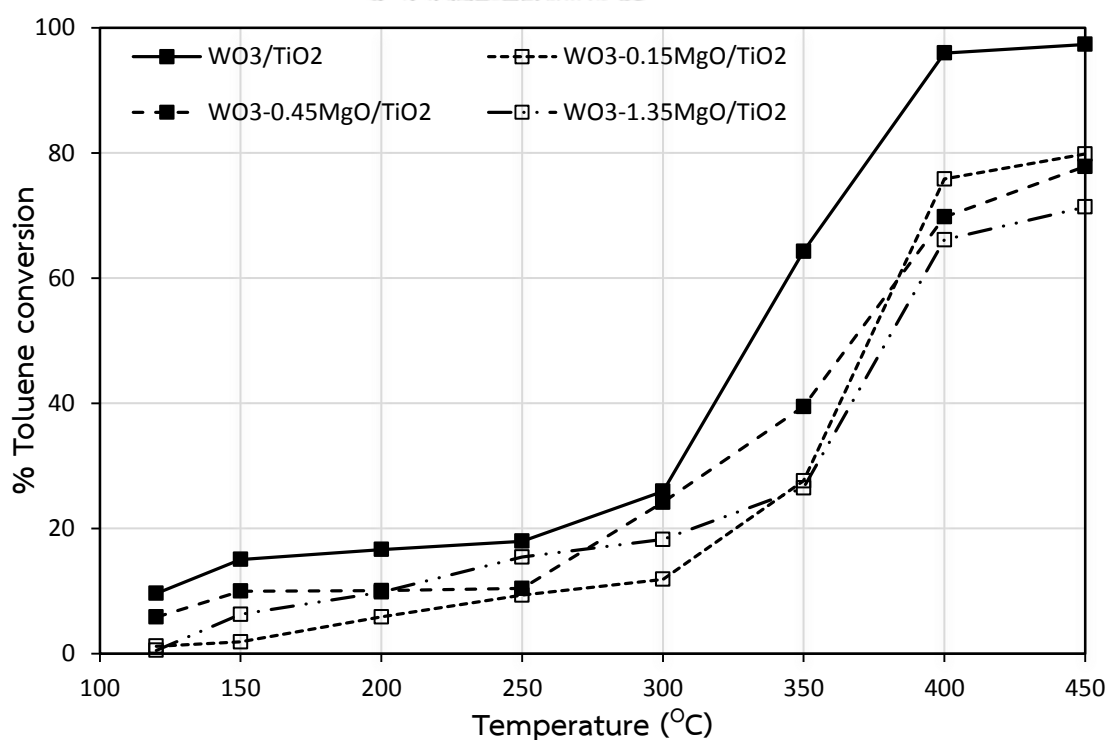
ในการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอินโดยจะเก็บแก๊สตัวอย่างจำนวน 1 mL จากขาเข้าและขาออกของท่อปฏิกรณ์มาวิเคราะห์องค์ประกอบของโทลูอินโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) โดยองค์ประกอบของโทลูอินสามารถคำนวณจากสมการ (4.2) และในการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์โดยจะเก็บแก๊สตัวอย่างปริมาตร 2 mL จากขาออกของท่อปฏิกรณ์มาวิเคราะห์ปริมาณ CO₂ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) โดยค่าการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์สามารถคำนวณจากสมการ (4.3) โดยอุณหภูมิเริ่มต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยา 120°C จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาขึ้นเป็น 150°C เพื่อเก็บแก๊สตัวอย่างถัดไป และทำซ้ำเช่นเดิมโดยเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาขึ้นทีละ 50°C จนถึง 450°C

$$\% \text{Toluene conversion} = \frac{[\text{inlet of tol}] - [\text{outlet of tol}]}{[\text{inlet of tol}]} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\% \text{CO}_2 \text{ selectivity} = \frac{\text{Concentration of CO}_2/7}{[\text{inlet of tol}] - [\text{outlet of tol}]} \times 100 \quad (4.3)$$

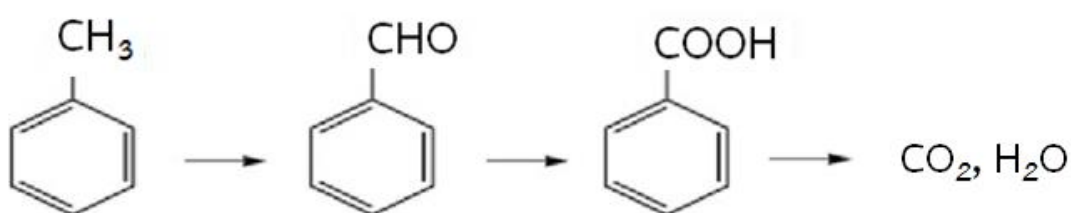
ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอินแสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำจะเห็น %Toluene conversion น้อยเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันต้องอาศัยพลังงานจำนวนหนึ่งในการเริ่มการเกิดปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นจะเห็นค่า %Toluene conversion เพิ่มสูงขึ้น โดยจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 450°C ในทุกตัวตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO จะให้ค่า %Toluene conversion สูงสุดและจะมีค่าลดลงตามปริมาณของการเคลือบฝัง MgO ที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งว่องไวที่

เป็นกรด ในการจับกับสารตั้งต้นคือโทลูอินซึ่งมีวงแหวนเบนซีนที่ทำหน้าที่เป็นลิวอิสเบสก่อนเกิดการออกซิไดซ์เป็นสารอื่นถัดไป [7] ซึ่งสอดคล้องกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ที่มีค่าปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดแสดงดังตารางที่ 4.2 จึงทำให้มีค่า %Toluene conversion สูงสุด จากนั้นเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO พบว่าเมื่อเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณมากขึ้นนำไปสู่สมรรถภาพในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ที่ต่ำลง เนื่องมาจากตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำลายไปบางส่วนซึ่งสอดคล้องค่าปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง แสดงดังตารางที่ 4.2 นอกจากนี้หากพิจารณาพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาร่วมด้วย พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณมากขึ้นทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้ %Toluene conversion ลดต่ำลง



รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบ %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำจะไม่เห็นการเกิดของ CO₂ เนื่องจากความสามารถในการกำจัดโทลูอินที่อุณหภูมิต่ำนั้นมีค่าน้อยแสดงดังรูปที่ 4.11 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยามากกว่า 350°C ค่า %Toluene conversion จะเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่เดียวกันจะเริ่มเห็นการเกิดขึ้นของ CO₂ และจะเห็นมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของโทลูอินแสดงดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของโทลูอิน [7]

โดยจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องบ่งชี้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเกิดบางส่วนได้ดี (partial oxidation) ชอบที่จะออกซิไดซ์โทลูอินให้กลายเป็นสารประกอบออกซิเจน (oxygenate compound) ในที่นี้คือกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) มากกว่าสลายตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ เนื่องจากการสลายตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำอาศัยการแตกพันธะของวงแหวนเบนซีนที่เสถียรซึ่งยากต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยการออกซิเดชันที่หมู่เมทิล (-CH₃) ของโทลูอินเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนหมู่ดังกล่าวเป็นหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ที่มีฤทธิ์เป็นกรด นอกจากนี้ยังพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO สามารถดูดซับกรดเบนโซอิกบนพื้นผิวได้น้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO มีตำแหน่งว่างวายเป็นกรด จึงทำให้กรดเบนโซอิกซึ่งมีความเป็นกรดเหมือนกันดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยได้น้อยและทำให้ไม่ถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ [7]

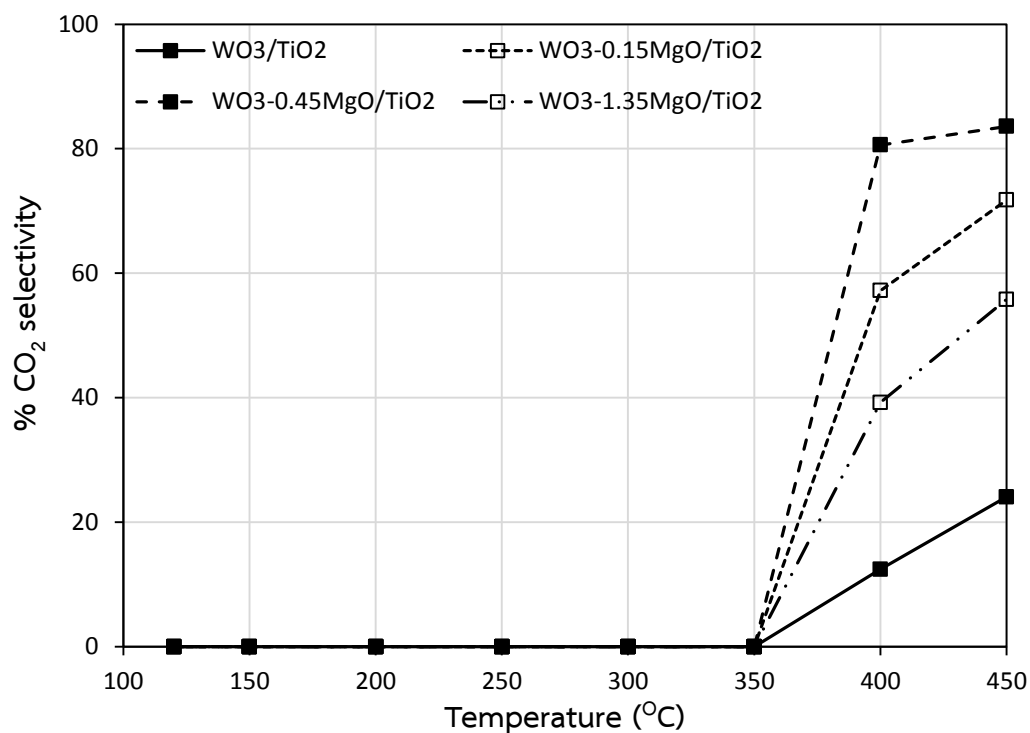
จากตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อทำการเคลือบฝัง MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจาก MgO เข้าไปสะเทินตำแหน่งว่างวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเห็นปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดลดลง

เมื่อพิจารณาในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.45 wt% จะให้ค่า %CO₂ selectivity สูงสุดคือ 83.59% ที่อุณหภูมิ 450°C รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.15 wt% แสดงดังรูปที่ 4.13 ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเดียวกันการเคลือบฝังด้วย MgO สามารถช่วยเพิ่มปริมาณความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างเหมาะสมจึงทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสำหรับการดูดซับของกรดเบนโซอิก เมื่อปริมาณของกรดเบนโซอิกที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้สามารถถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้มากขึ้น

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 1.35 wt% จะให้ค่า %CO₂ selectivity ต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นทั้งนี้จำเป็นต้องพิจารณา %Toluene conversion ร่วมด้วย แสดงดังรูปที่ 4.11 ซึ่งพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 1.35 wt% มีสมรรถภาพในการกำจัดโทลูอีน (%Toluene conversion) ต่ำที่สุด จึงทำให้ค่าการเลือกเกิดไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำลงด้วย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเคลือบฝัง MgO ที่มากเกินไปจนไปทำลายตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา สืบเนื่องจากค่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดที่ลดลง ดังตารางที่ 4.2 จึงทำให้เห็นค่า %Toluene conversion ต่ำลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ และส่งผลถึง %CO₂ selectivity ที่ต่ำลงด้วย

ดังนั้นจากผลการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแบ่งเป็นสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน (%Toluene conversion) และสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ selectivity) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO มีความสามารถในการกำจัดโทลูอีนลดลง โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.15 wt% จะให้ค่า %Toluene conversion สูงที่สุด และลดลงเล็กน้อยเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ MgO และสำหรับความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าเมื่อทำการเคลือบฝังด้วย MgO ทำให้ความสามารถในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.45 wt% จะให้ค่า %CO₂ selectivity มากที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.15 wt% ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 1.35 wt% และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.45 wt% มีสมรรถภาพในระบบการออกซิไดซ์โทลูอีนมากที่สุด

เนื่องจากให้ค่า %Toluene conversion ที่สูง อีกทั้งยังมี %CO₂ selectivity มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น



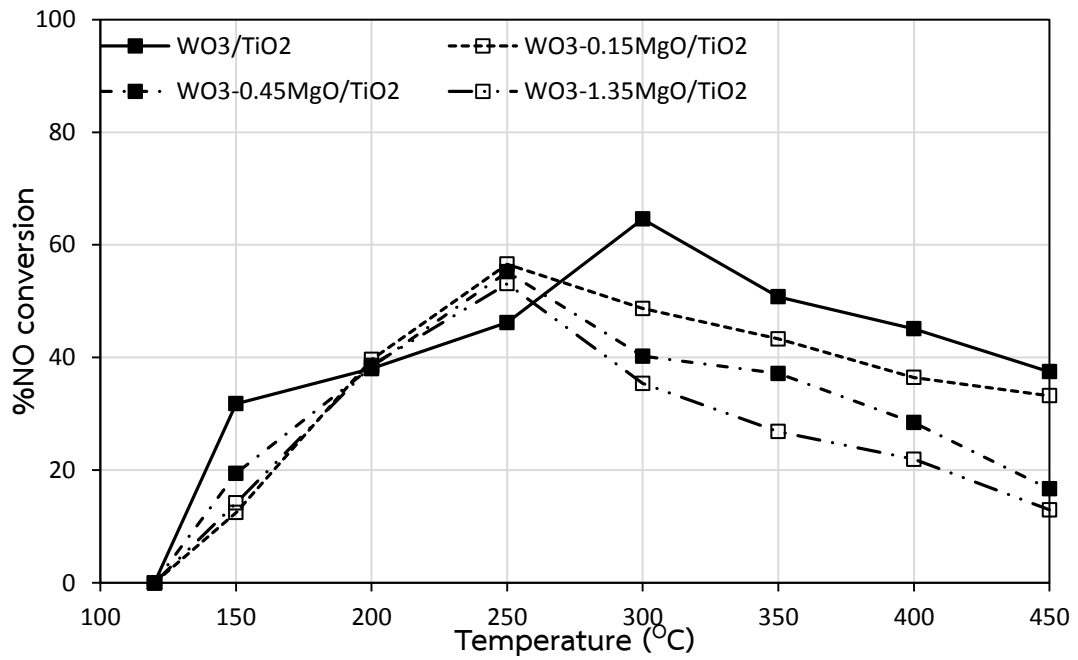
รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบ %CO₂ selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

ค. การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

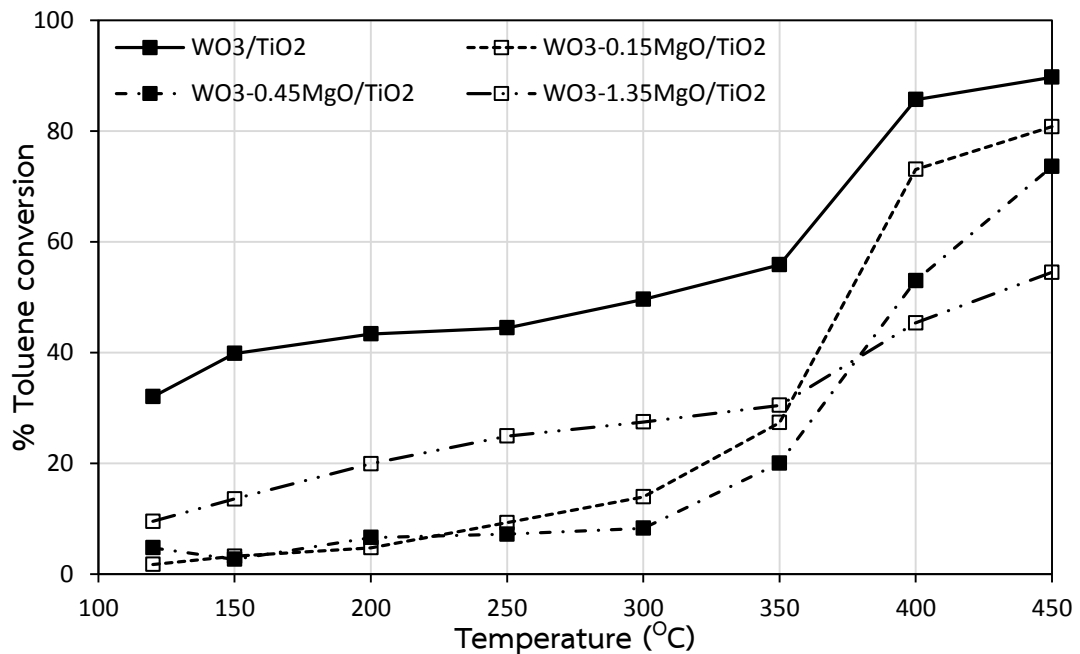
ในการศึกษาการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบรวม จะพิจารณาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาใน 3 ส่วนร่วมกัน ได้แก่ ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ความสามารถในการกำจัดโทลูอิน และความสามารถในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

เมื่อพิจารณาผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด NO พบว่า %NO conversion จะเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น หลังจากนั้นจะมีแนวโน้มลดลง แต่เมื่อพิจารณา %Toluene conversion และค่า %CO₂ selectivity ควบคู่ไปด้วยกลับพบว่า เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่า %Toluene conversion สูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมีค่า %Toluene conversion สูงสุดที่อุณหภูมิ 450°C สำหรับ %CO₂ selectivity พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำจะไม่เห็นการเกิด CO₂ เนื่องจาก %Toluene conversion ยังต่ำอยู่ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาจะเห็นความสามารถในการกำจัดโทลูอินเริ่มดีขึ้น ขณะเดียวกันก็จะเริ่มเห็น CO₂ เกิดขึ้น โดย %CO₂ selectivity จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ

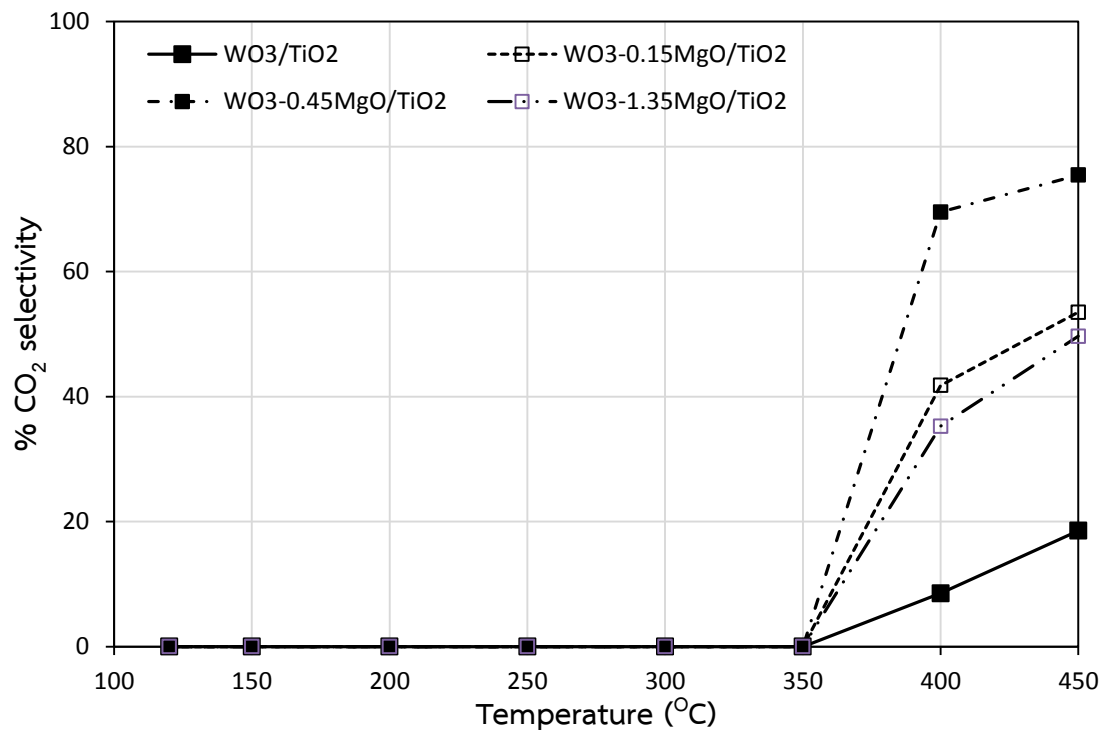
ดังนั้นหากพิจารณาการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด พบว่าช่วงอุณหภูมิที่กำจัด NO ได้ดีที่สุดเป็นคนละช่วงกับอุณหภูมิที่ใช้ในการกำจัดโทลูอินได้มากที่สุด โดยในงานวิจัยจะพิจารณาปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดเป็นเกณฑ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO จะให้ค่า %NO conversion ที่ใกล้เคียงกัน แสดงดังรูปที่ 4.14 ซึ่งพบว่าช่วงอุณหภูมิที่กำจัด NO ได้ดีคือ 250-350°C แต่ในขณะเดียวกันในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอินและการเลือกเกิดไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.45 wt% ซึ่งให้ค่า %CO₂ selectivity มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ในขณะที่หากเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาถึง 450°C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.45 wt% จะให้ค่า %CO₂ selectivity ถึง 75.43 % แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด



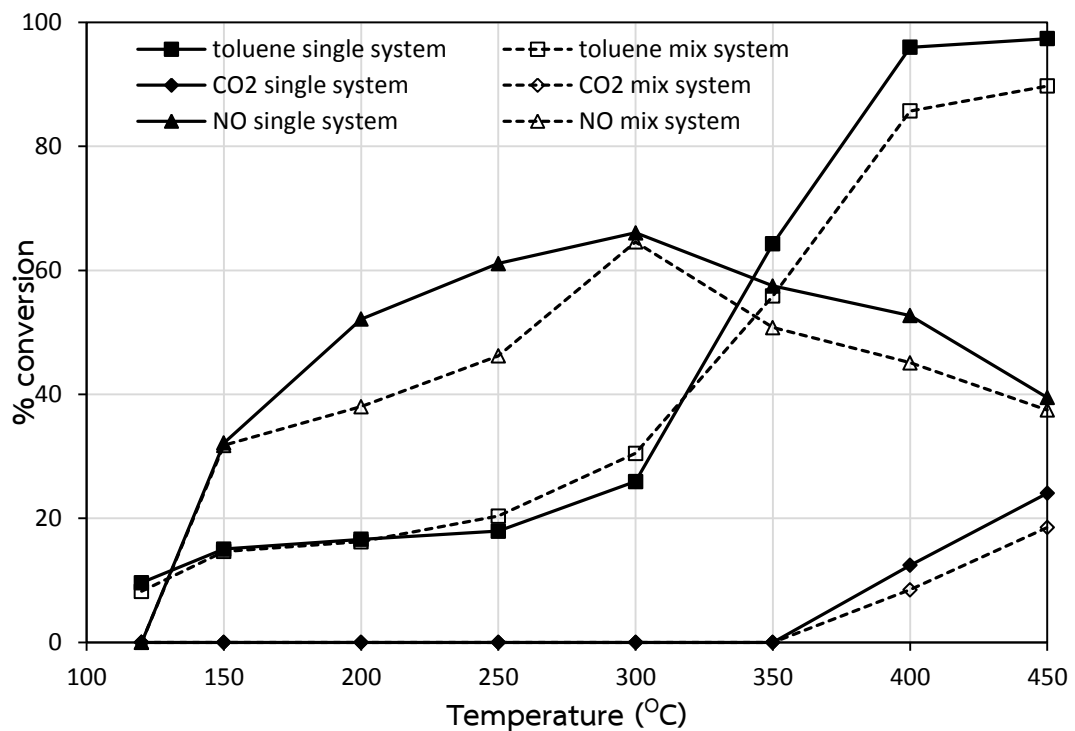
รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด



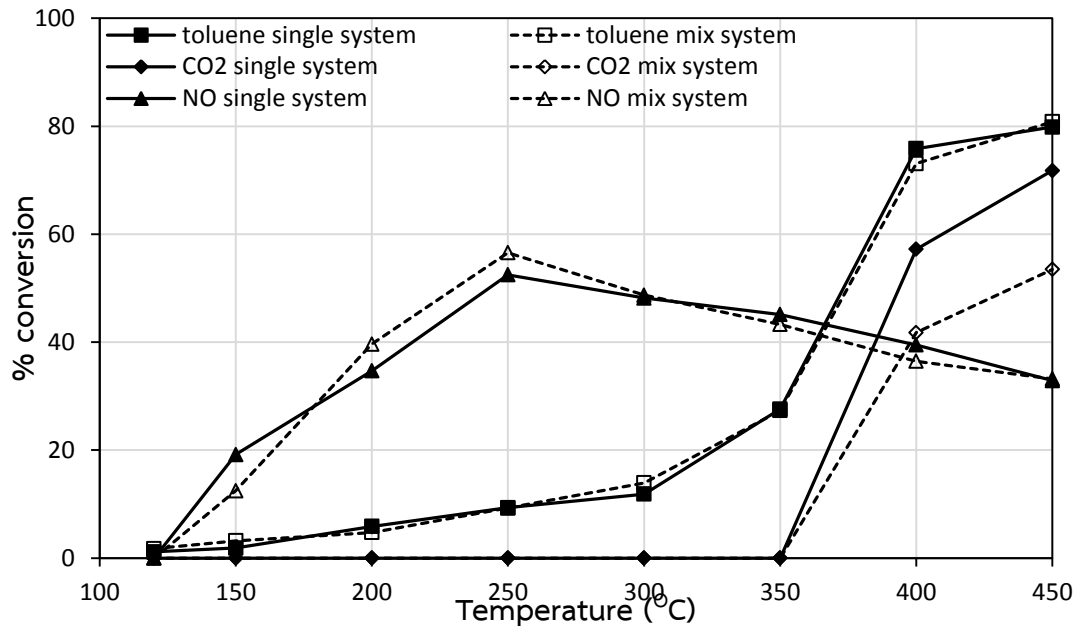
รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบความสามารถในการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาออกซิเดชันโพลีเอทิลีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

ง. การเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด กับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

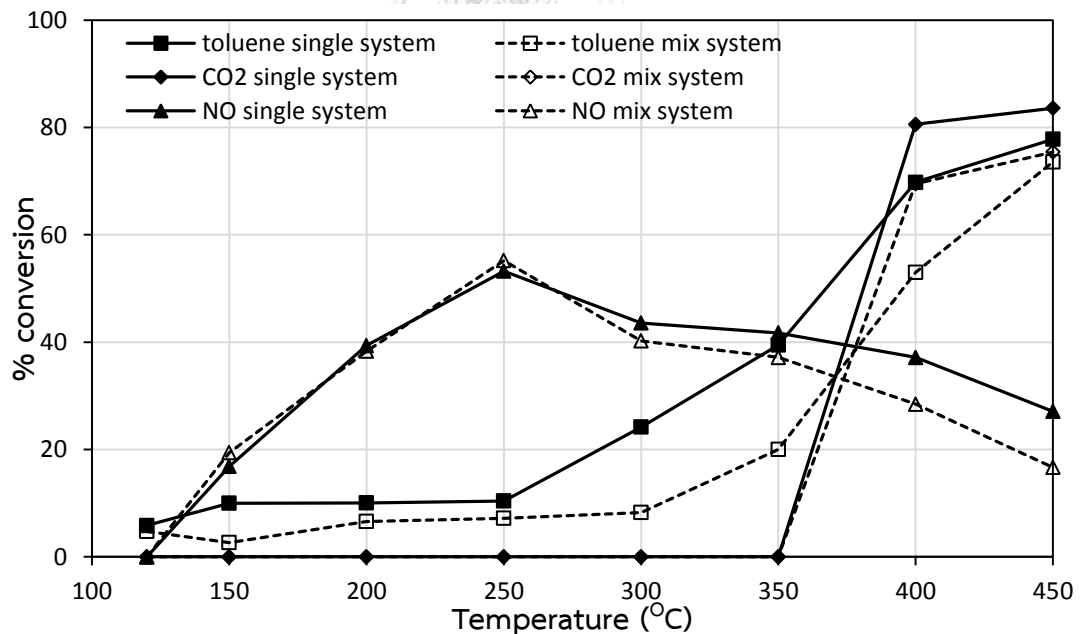
ในส่วนนี้จะเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบได้แก่ ระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด กับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (ระบบรวม) เพื่อหาความแตกต่างของทั้ง 2 ระบบ



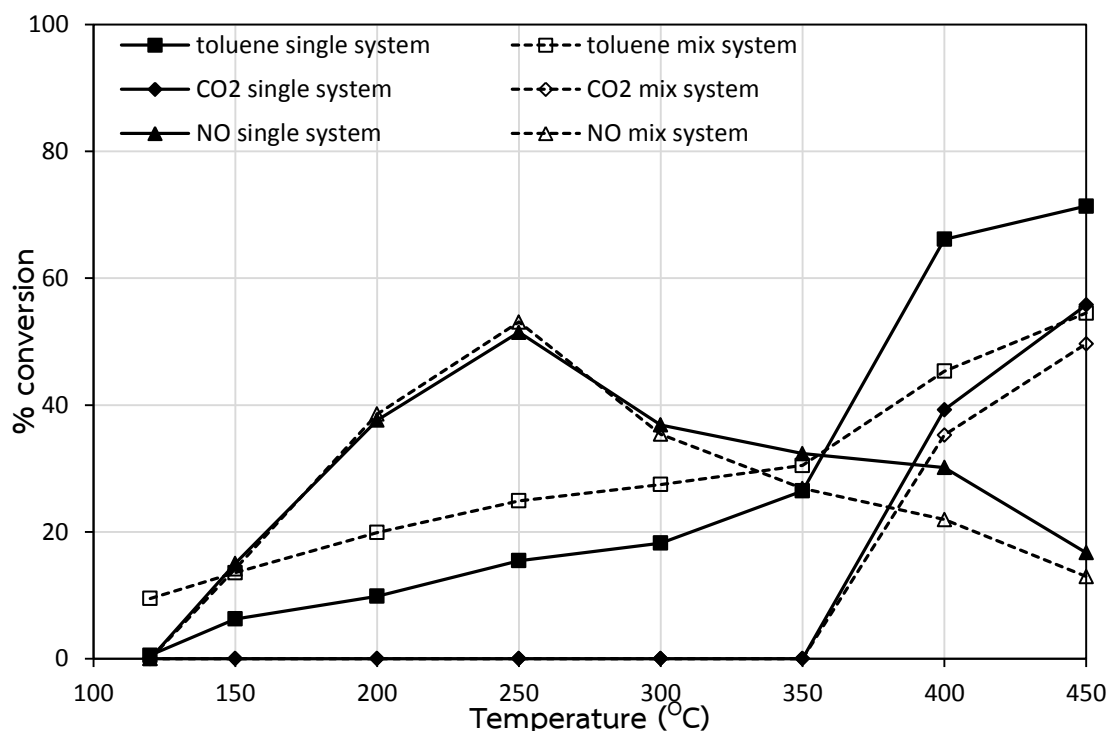
รูปที่ 4.17 %NO conversion, %Toluene conversion และ %CO₂ selectivity ในระบบเดียวกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO



รูปที่ 4.18 %NO conversion, %Toluene conversion และ %CO₂ selectivity ในระบบเดียวกับปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณ 0.15 wt%



รูปที่ 4.19 %NO conversion, %Toluene conversion และ %CO₂ selectivity ในระบบเดียวกับปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณ 0.45 wt%



รูปที่ 4.20 %NO conversion, %Toluene conversion และ %CO₂ selectivity ในระบบเดียวกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ปริมาณ 1.35 wt%

จากรูปที่ 4.17-4.20 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินทั้งในระบบที่ไม่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่ และระบบที่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่มีความสามารถในการกำจัดโทลูอินใกล้เคียงกัน โดยสังเกตจาก %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้เส้นกราฟที่ทับกันในหลายอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการรวมทั้ง 2 ปฏิกิริยาเข้าด้วยกันแก๊สไนตริกออกไซด์ไม่มีผลกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน เมื่อพิจารณาความสามารถในการเลือกเกิดไปเป็น CO₂ พบว่าปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินในระบบที่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่มีความสามารถในการเลือกเกิดไปเป็น CO₂ ได้น้อยกว่าปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินในระบบที่ไม่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่ เนื่องมาจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินในระบบที่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่ ออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกให้เป็นกลายเป็น CO₂ ได้น้อย ซึ่งอาจสูญเสียไปกับการดูดซับ NH₃ จึงส่งผลให้ %CO₂ selectivity มีค่าลดลง

เมื่อพิจารณาผลของ %NO conversion แสดงดังรูปที่ 4.17-4.20 พบว่าในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดจะให้ผล %NO conversion น้อยกว่าปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด เนื่องมาจากโทลูอินในระบบการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียซึ่งทำให้สูญเสียแอมโมเนียที่ใช้ในการกำจัด NO ไปบางส่วน จึงส่งผลให้ %NO conversion ของระบบการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกมีค่าลดลง

4.4 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดสอบในทั้ง 3 ระบบได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน และปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดที่แสดงในบทที่ 4 นี้ กล่าวโดยสรุปได้ดังนี้

- ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ MgO จะส่งผลต่อความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินที่ลดลง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO อยู่ 0.45 wt% จะให้ค่า %CO₂ selectivity สูงสุด
- ปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ MgO จะส่งผลต่อความสามารถในการกำจัด NO ที่ลดลง
- การเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด กับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด พบว่าแก๊สไนตริกออกไซด์ไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน
- การเปรียบเทียบ %CO₂ selectivity ในการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน กับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด พบว่าปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดมี %CO₂ selectivity ได้น้อยกว่าปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน
- การเปรียบเทียบปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด กับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด พบว่าโทลูอินส่งผลต่อปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลและปริมาณที่เหมาะสมในการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) ในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction : SCR) ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 120-450°C สามารถสรุปได้ดังนี้

โดยปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO จะมีสมรรถภาพดีที่สุดในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด ในช่วงอุณหภูมิ 250-350°C ในขณะที่เมื่อเคลือบฝัง MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงทั้งนี้เนื่องมาจากปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดนั้นอาศัยตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาการเติม MgO ซึ่งมีความเป็นเบสจะเข้าไปสะเทินตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้เห็น %NO conversion ที่ลดลง สำหรับการกำจัดโทลูอินพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO จะให้ค่า %Toluene conversion มากที่สุดแต่ให้ค่าการเลือกเกิดไปเป็น CO_2 (% CO_2 selectivity) น้อยที่สุด แต่เมื่อเติม MgO ทำให้ค่าการเลือกเกิดไปเป็น CO_2 เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการเติม MgO เข้าไปลดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (ดูตาราง 4.2) ทำให้เพิ่มความสามารถของการดูดซับของกรดเบนโซอิกนำไปสู่การสลายวงแหวนเบนซีนกลายเป็น CO_2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ MgO ปริมาณ 0.45 wt% จะให้ค่า % CO_2 selectivity มากที่สุดที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 450°C

ในส่วนของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินในระบบที่มีแก๊สไนตริกออกไซด์ร่วมอยู่ พบว่าในการกำจัด NO นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวในระบบปฏิกิริยาดังกล่าวจะสามารถกำจัด NO ได้น้อยกว่าปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด เนื่องมาจากการมีโทลูอินอยู่ในระบบปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงซึ่งทำให้สูญเสียแอมโมเนียที่ใช้รีดิวซ์ NO ส่วนหนึ่งไป ทำให้ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด มี %NO conversion ที่ต่ำกว่าปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด เมื่อพิจารณาสมรรถภาพในการออกซิไดซ์โทลูอิน พบว่าปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินทั้งในระบบที่ไม่

มีแก๊สไนตริกออกไซด์รวมอยู่ และระบบที่มีแก๊สไนตริกออกไซด์รวมอยู่มีความสามารถในการกำจัด
โพลูอินใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณา ความสามารถในการเลือกเกิดไปเป็น CO_2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี
ปริมาณ MgO ปริมาณ 0.45 wt% ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด อีกทั้งยังไม่
สามารถตรวจพบสารพบบสารเบนโซไนไทรล์ (Benzonitrile) ที่มีความเป็นพิษได้ ดังนั้นตัวเร่งที่มี
ปริมาณ MgO ปริมาณ 0.45 wt% จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัด NO และโพลูอิน

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรมีการศึกษามลของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่จะส่งผลกระทบต่อตำแหน่งวงไวยที่เป็น
กรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการกำจัด NO พร้อมกับโพลูอิน



รายการอ้างอิง

- [1] Fu, Z., Guo, M., Liu, C., Ji, N., Song, C., and Liu, Q. Design and Synthesis Functional Selective Catalytic Reduction Catalyst for NO_x Removal. Procedia Engineering 121 (2015): 952-956.
- [2] Imbriani, M. and Ghittori, S. Gases and organic solvents in urine as biomarkers of occupational exposure: a review. International archives of occupational and environmental health 78(1) (2005): 1-19.
- [3] Lietti, L., Nova, I., and Forzatti, P. Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts. in AIDIC CONFERENCE SERIES, 1999.
- [4] Kim, S.C. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. J Hazard Mater 91(1-3) (2002): 285-299.
- [5] Yasadayan, A. Modification MoO₃/TiO₂ catalyst by sulfuric acid treatment for the simultaneously removal of nitric oxide and toluene. Chulalongkorn, 2017.
- [6] Udron, L. and Turek, T. Catalysis of reduction and oxidation reactions for application in gas particle filters. 2002, Institut fuer Chemische Verfahrenstechnik, Universitaet Karlsruhe D-76128 Karlsruhe (DE).
- [7] Mongkhonsi, T., Umpo, S., and Thongsang, P. Oxidation of anhydrides over MgO promoted cobalt and vanadium oxide catalysts. Chemistry Letters 31(10) (2002): 978-979.
- [8] Larrubia, M.A. An FT-IR study of the conversion of 2-chloropropane, o-dichlorobenzene and dibenzofuran on V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR-DeNO_x catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 39(4) (2002): 343-352.
- [9] Heck, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications. Catalysis Today 53(4) (1999): 519-523.
- [10] Ge, H., Chen, G., Yuan, Q., and Li, H. Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. Catalysis Today 110(1-2) (2005): 171-178.

- [11] Kamal, M.S., Razzak, S.A., and Hossain, M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)–A review. Atmospheric Environment 140 (2016): 117-134.
- [12] Alipour, Z., Rezaei, M., and Meshkani, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(5) (2014): 2858-2863.
- [13] Gaurav, R., Maninder, K., and Meenakshi, S. CO to CO₂ Using Magnesium Based Catalysts: An Overview. (2015).
- [14] Chafetz, H., Blackley, W.D., and Kreuz, K.L. Hydrocarbon oxidation with nitric oxide and oxygen. 1972, Google Patents.
- [15] Jin, R., Xia, X., Dai, W., Deng, J.F., and Li, H. An effective heterogeneous WO₃/TiO₂-SiO₂ catalyst for selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by H₂O₂. Catalysis Letters 62(2-4) (1999): 201-207.
- [16] Tsukamoto, D., Shiraishi, Y., and Hirai, T. Selective side-chain oxidation of alkyl-substituted aromatics on TiO₂ partially coated with WO₃ as a photocatalyst. Catalysis Science & Technology 3(9) (2013): 2270-2277.
- [17] Chen, J. and Yang, R. Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. Applied Catalysis A: General 80(1) (1992): 135-148.
- [18] Lietti, L., Alemany, J., Forzatti, P., Ramis, G., Giamello, E., and Bregani, F. Reactivity of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. Catalysis Today 29(1-4) (1996): 143-148.
- [19] Youn, S., Song, I., and Kim, D.H. Promotional effect on selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over overloaded W and Ce on V₂O₅/TiO₂ catalysts. Journal of Nanomaterials 2015 (2015): 2.
- [20] Lietti, L., Nova, I., and Forzatti, P. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-WO₃ and V₂O₅-MoO₃ catalysts. Topics in Catalysis 11(1-4) (2000): 111-122.
- [21] Thitiapichart, T. and Prasertthadama, P. Influence of MgO Physically Mixed with Tungsten Oxide Supported Silica Catalyst on Coke Formation. World Academy

of Science, Engineering and Technology, International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering 9(5) (2015): 568-571.

- [22] Mongkhonsi, T., Pimanmas, P., and Prasertthdam, P. Selective Oxidation of Ethanol and 1-Propanol over V-Mg-O/TiO₂ Catalyst. Chemistry Letters 29(8) (2000): 968-969.
- [23] Meng, Z.-D., Zhu, L., Choi, J.-G., Park, C.-Y., and Oh, W.-C. Preparation, characterization and photocatalytic behavior of WO₃-fullerene/TiO₂ catalysts under visible light. Nanoscale research letters 6(1) (2011): 459.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในงานวิจัยนี้โดยจะเตรียมปริมาณโลหะทังสแตน (WO_3) ที่ 7 wt% โดยจะผ่านและไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วย MgO บนตัวรองรับ TiO_2 (P25) มีสารเคมีที่ใช้ และวิธีการคำนวณดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้

1. แอมโมเนียมพาราทังสแตน $((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O)$
2. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 , P25)
3. แมกนีเซียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$

ข้อมูลที่เป็นของตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

1. สารตั้งต้นเกลือโลหะ $((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O)$ มวลโมเลกุล 3168.08 g/mol
2. โลหะออกไซด์ WO_3 มวลโมเลกุล 231.84 g/mol
3. แมกนีเซียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ มวลโมเลกุล 256.41

g/mol

ก.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

การเตรียม WO_3/TiO_2 7 wt% โดยใช้ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณ 4 g

$$\text{สูตรการคำนวณ} \quad \frac{x}{x+4} = 0.07$$

$$\text{จะได้ว่า} \quad x = 0.301 \text{ g}$$

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

การเตรียม WO_3 231.84x12 g ต้องใช้สารตั้งต้น $((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O)$ 3168.08 g

เตรียม WO_3 0.301 g ต้องใช้สารตั้งต้น $((NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O)$ $\frac{0.301 \times 3168.08}{231.84 \times 12} = 0.3388 \text{ g}$

ต้องใช้สารตั้งต้นในการเตรียม WO_3/TiO_2 คือ 0.3388 g

ก.2 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วย MgO

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วย MgO 1.35 wt% โดยใช้ WO_3/TiO_2 ปริมาณ 4 g

$$\text{สูตรการคำนวณ} \quad \frac{x}{x+4} = 0.0135$$

$$\text{จะได้ว่า} \quad X = 0.0547 \text{ g}$$

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

ต้องการเตรียม MgO 40.3044 g ต้องใช้สารตั้งต้น ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 256.41 g

ถ้าต้องการเตรียม MgO 0.0547 g ต้องใช้สารตั้งต้น ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $\frac{0.0547 \times 256.41}{40.3044} = 0.348 \text{ g}$

ต้องใช้สารตั้งต้นในการเตรียม WO_3/TiO_2 คือ 4 g และ ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) คือ 0.348 g

ภาคผนวก ข

การคำนวณผลการวิเคราะห์และการเตรียมวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ข.1 การคำนวณการเตรียมวิเคราะห์ปริมาณ WO_3 เทคนิค ICP

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ W ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 โดยสารละลายมาตรฐาน W ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้น 10 ppm (10 mg/L)

ตัวเร่งปฏิกิริยามี WO_3 7 wt%

WO_3 231.84 g มี W 183.84 g

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

W 55.5 mg ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 1 g

W 10 mg ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 คือ $\frac{10 \times 1}{55.5} = 0.1802$ g

เนื่องจากต้องการเตรียมสารละลายเพื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP ปริมาตร 100 mL ดังนั้นจึงจะต้องเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 0.1802 g ละลายกับกรดกำมะถัน (H_2SO_4) ปริมาตร 20 mL และปรับปริมาตรให้เป็น 100 mL

ข.2 การคำนวณการเตรียมวิเคราะห์หาปริมาณ MgO ด้วยเทคนิค ICP

การเตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ Mg ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 โดย Standard Mg ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้น 10 ppm (10 mg/L) ยกตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณ Mg ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3-1.35MgO/TiO_2$ (1.35 wt% MgO)

ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณ

1. MgO มวลโมเลกุล 40.3044 g/mol

2. Mg มวลโมเลกุล 24.3050 g/mol

ถ้า MgO 1.35 wt% (0.0135 g)	มี Mg 7.84×10^{-3} g
แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 g	จะมี Mg 7.84×10^{-3} g
จาก Mg 7.84×10^{-3} g	ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 g
ดังนั้น Mg (10 mg/1000 ml)	ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.27 g

เนื่องจากต้องการเตรียมสารละลายเพื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP ปริมาตร 100 mL ดังนั้นจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-}1.35\text{MgO/TiO}_2$ (1.35 wt% MgO) 0.127 g ละลายกับกรดกำมะถัน (H_2SO_4) ปริมาตร 20 mL และปรับปริมาตรเป็น 100 mL



ภาคผนวก ค

ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP

ค.1 การคำนวณหาปริมาณ W ด้วยเทคนิค ICP

การคำนวณหาปริมาณ W ด้วยเทคนิค ICP ทำได้ดังนี้ ยกตัวอย่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.188 g	มีความเข้มข้น 10.61 mg/L
ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1 g	มีความเข้มข้น 0.05644 g/L
จาก W มวลโมเลกุล 183.84 g/mol	WO_3 มวลโมเลกุล 231.84 g/mol
จะได้ W 0.05644 g/L	WO_3 0.0711 g/L เท่ากับ 7.11 %
ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 มีปริมาณ WO_3 เท่ากับ 7.11 wt%	

ค.2 การคำนวณปริมาณ Mg ด้วยเทคนิค ICP

การคำนวณหาปริมาณ W ด้วยเทคนิค ICP ทำได้ดังนี้ โดยยกตัวอย่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3-1.35MgO/TiO_2$ (1.35 wt% MgO)

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.84 g	มีความเข้มข้น 49.69 mg/L
ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1 g	มีความเข้มข้น 0.059 g/L
จาก W มวลโมเลกุล 183.84 g/mol	WO_3 มวลโมเลกุล 231.84 g/mol
จะได้ W 0.059 g/L	WO_3 0.0746 g/L เท่ากับ 7.46 %
ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3-MgO/TiO_2 มีปริมาณ WO_3 เท่ากับ 7.46 wt%	

การคำนวณหาปริมาณ Mg ด้วยเทคนิค ICP ทำได้ดังนี้ โดยยกตัวอย่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-}1.35\text{MgO/TiO}_2$ (1.35 wt% MgO)

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.84 g	มีความเข้มข้น 6.399 mg/L
ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1 g	มีความเข้มข้น 0.0076 g/L
จาก Mg มวลโมเลกุล 24.3050 g/mol	MgO มวลโมเลกุล 40.3044 g/mol
จะได้ Mg 0.0076 g/L	MgO 0.0126 g/l เท่ากับ 1.26 %

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ มีปริมาณ MgO เท่ากับ 1.26 wt%



ภาคผนวก ง

การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

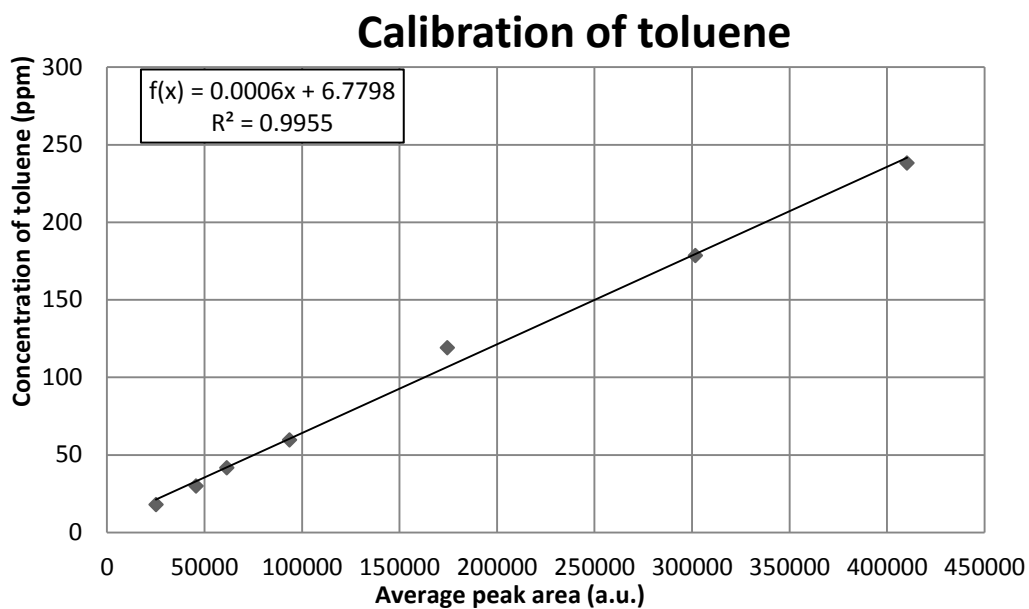
ง.1 กราฟมาตรฐานโทลูอิน

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอินทำได้โดยเริ่มจากการเตรียมใน volumetric flask เติมโทลูอินปริมาณ 0.025 g แล้วเติมน้ำปราศจากไอออนให้ได้ 100 mL แล้วเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอินละลายน้ำได้ ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงในตารางที่ ง.1

ตารางที่ ง.1 การคำนวณกราฟมาตรฐานโทลูอิน

Toluene (g)	Volume (mL)	C_{tot} (mol/mL)	V_{inj} (mL)	Mole total	Volume total %	ppm	Peak area
0.025	100	2.65618E-06	0.0003	7.969E-10	0.0018	17.85	25114
0.025	100	2.65618E-06	0.0005	1.328E-09	0.0030	29.75	45677
0.025	100	2.65618E-06	0.0007	1.859E-09	0.0042	41.65	61352
0.025	100	2.65618E-06	0.001	2.656E-09	0.0059	59.50	93552
0.025	100	2.65618E-06	0.002	5.312E-09	0.0119	119.00	174477
0.025	100	2.65618E-06	0.003	7.968E-09	0.0178	178.50	301764
0.025	100	2.65618E-06	0.004	1.062E-08	0.0238	238.01	410267

หลังจากนั้นนำผลพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้จาก เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับปริมาณของโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ ง.1



รูปที่ ง.1 Calibration curve ของโทลูอีน



ง.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์

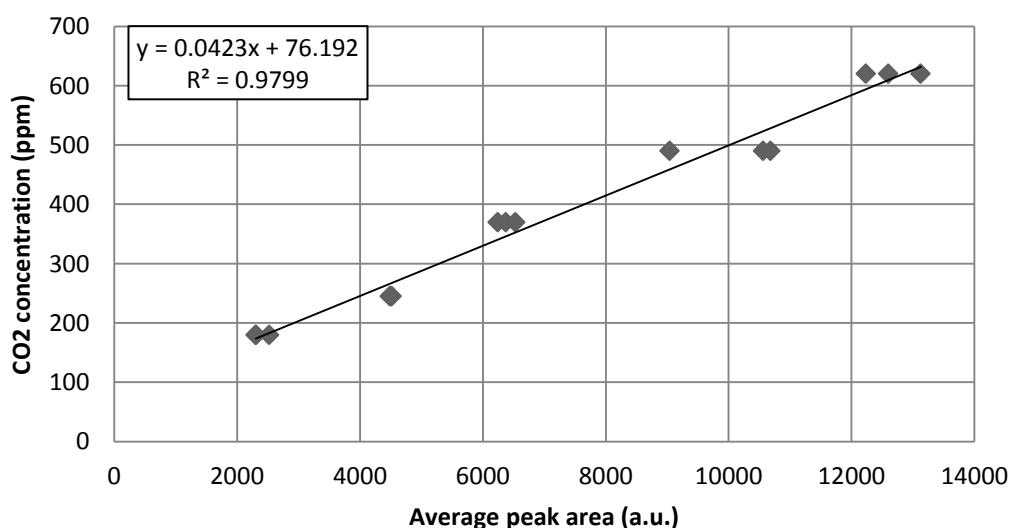
การสร้าง calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำทำได้โดยการนำสารละลาย ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3 M.W. 79.056) ความเข้มข้น 0.1 mol/L ฉีดเข้าไปในคอลัมน์ GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD ปริมาตร 0.3–1.0 μL เมื่อได้รับความร้อน (สูงกว่า 50°C) สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ ง.2 และผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ในช่วงความเข้มข้นต่ำ แสดงในตารางที่ ง.2 และรูปที่ ง.2



ง.2

ตารางที่ ง.2 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้น 180-620 ppm

Peak area	CO_2 concentration (ppm)				
	180	245	370	490	620
1	2302	4520	6243	9041	12234
2	2311	4496	6375	10563	12602
3	2524	4489	6532	10684	13129
average	2379	4502	6383	10096	12655



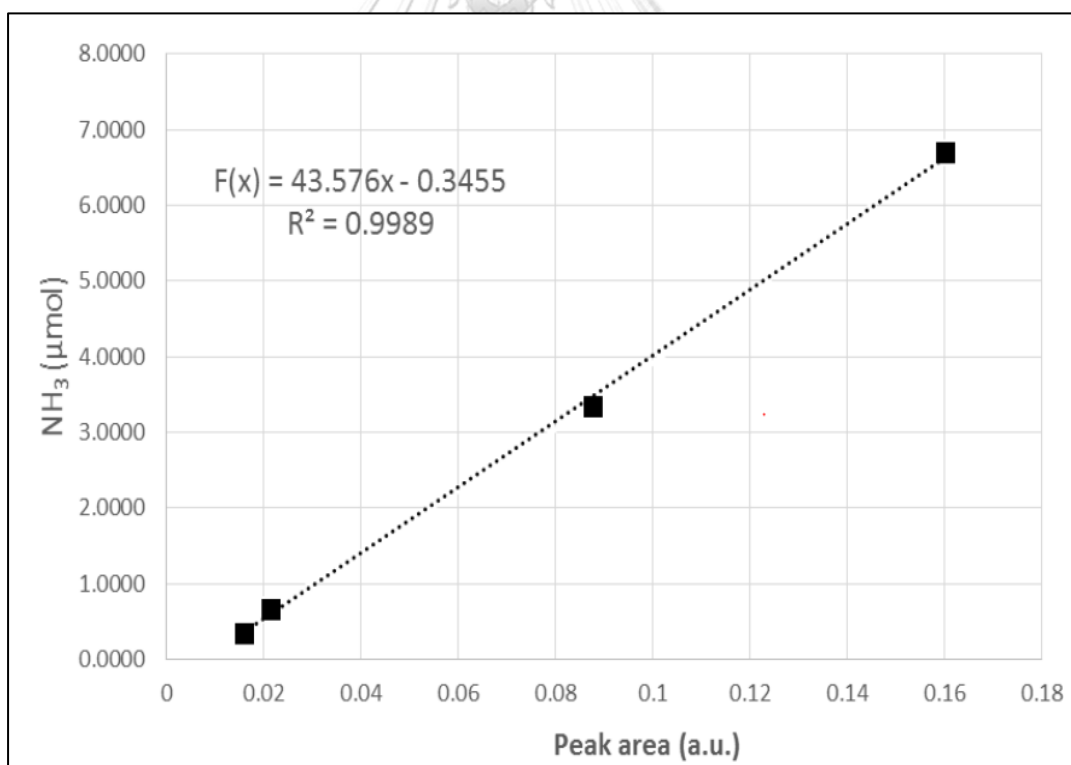
รูปที่ ง.2 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ 180-620 ppm

ง.3 กราฟมาตรฐาน NH₃-TPD

กราฟ Calibration curve ของ NH₃ ใช้เพื่อหาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้มข้นของ NH₃ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ ง.3 และกราฟพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้มข้นของ NH₃ แสดงในรูปที่ ง.3

ตารางที่ ง.3 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH₃ และความเข้มข้นของ NH₃ ที่ปริมาตรต่าง ๆ

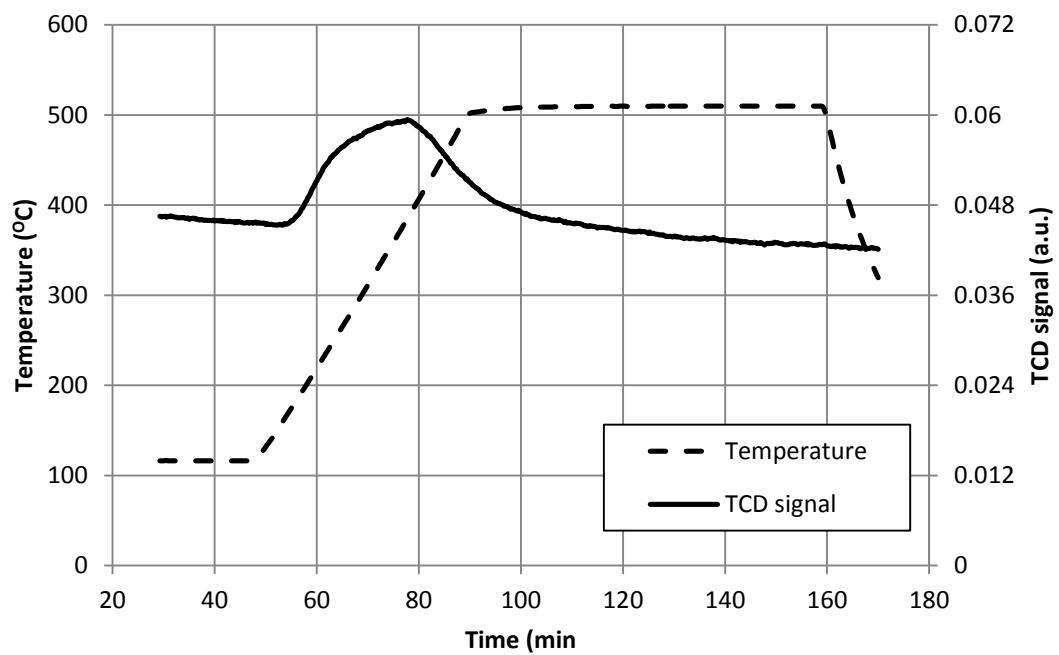
Peak area	NH ₃ Concentration (μmol)				
	0.2009	0.3348	0.6696	3.3482	6.6964
Volume (μL)	30	50	100	500	1000
Average area	0.01469	0.01590	0.02143	0.08775	0.16018



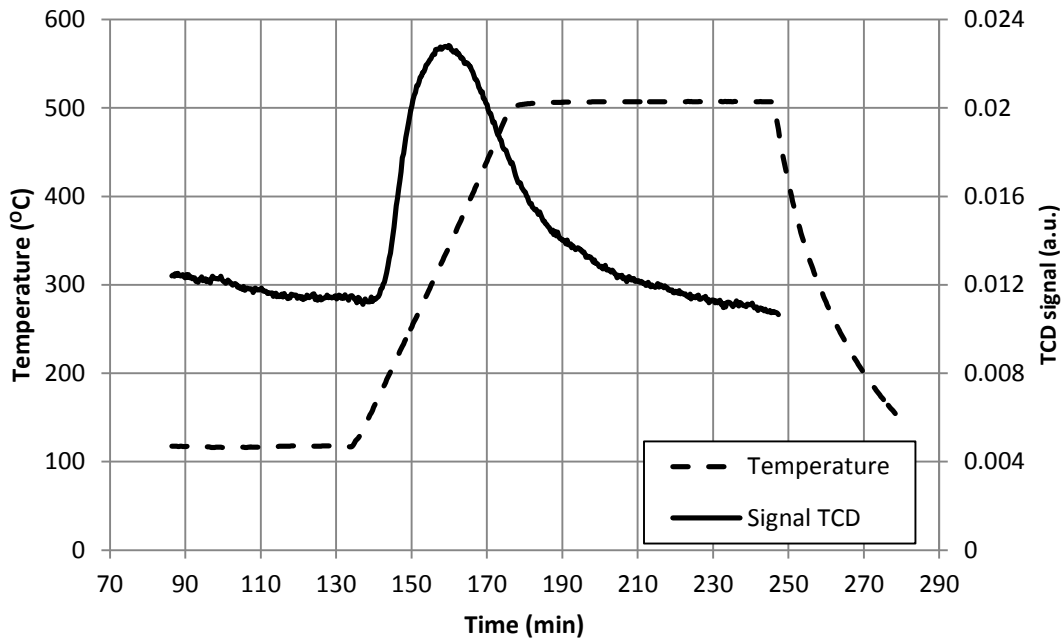
รูปที่ ง.3 Calibrate curve ของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ภาคผนวก จ
ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

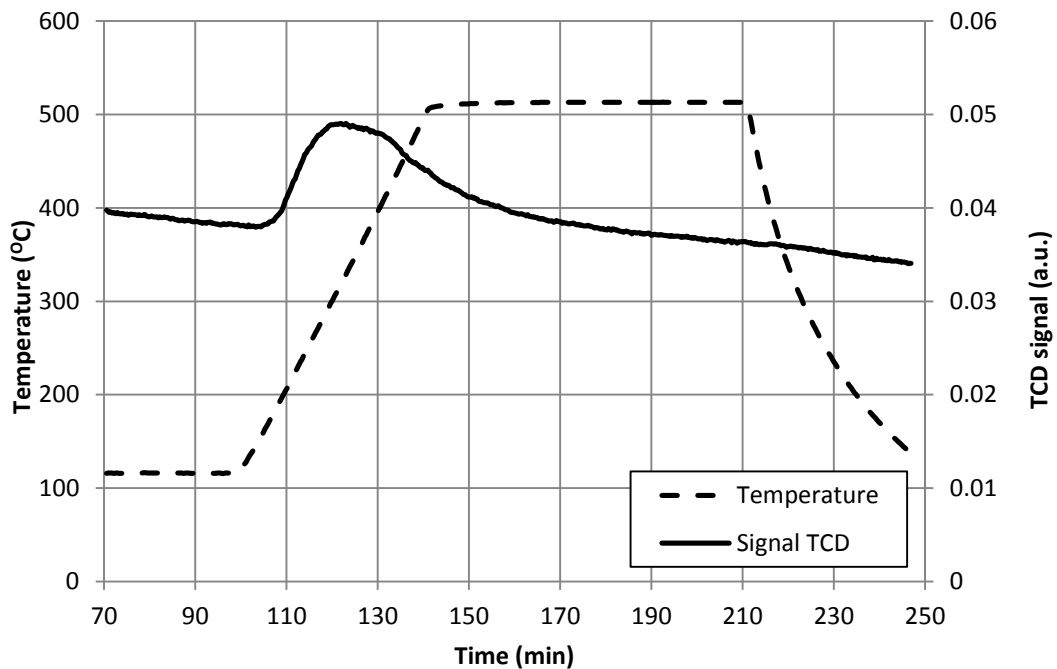
จ.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ จ.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃-MgO/TiO₂ (0.15 wt% MgO) ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH₃) จากเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ จ.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ (0.45 wt% MgO) ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH_3) จากเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$



รูปที่ จ.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ (1.35 wt% MgO) ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH_3) จากเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$

ภาคผนวก ฉ

การคำนวณการเตรียมและผลการวิเคราะห์ตัวอย่างปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption

ฉ.1 การคำนวณผลการวิเคราะห์เทคนิค Pyridine adsorption

การวิเคราะห์ปริมาณความเป็นกรดด้วยเทคนิค Pyridine adsorption ทำได้โดยฉีดไพริดีนปริมาตร 0.4 μL ซึ่งเตรียมจากการนำไพริดีนไปชั่ง 0.9916 กรัมและนำมาปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน 5 mL หลังจากนั้นไพริดีนจะผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ซึ่งอยู่ภายในเครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด FID ในการวิเคราะห์ อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 25 mL/min อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 50 kPa อุณหภูมิคอลัมน์ และตัวตรวจวัด 150°C โดยทำจะฉีดไปเรื่อย ๆ จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว จากนั้นจึงกำหนดให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนได้อิ่มตัวเป็นค่ามาตรฐาน แล้วนำค่าผลรวมของผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัวแล้ว มาทำการเทียบบัญญัติไตรยางศ์กับค่ามาตรฐาน

ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม คิดจาก

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

$$\text{ดังนั้น ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม} = \frac{0.973 \times 0.4 \times 10^{-6}}{79.099 \times 5 \times 10^{-3}} = 1 \mu\text{mol/g}$$

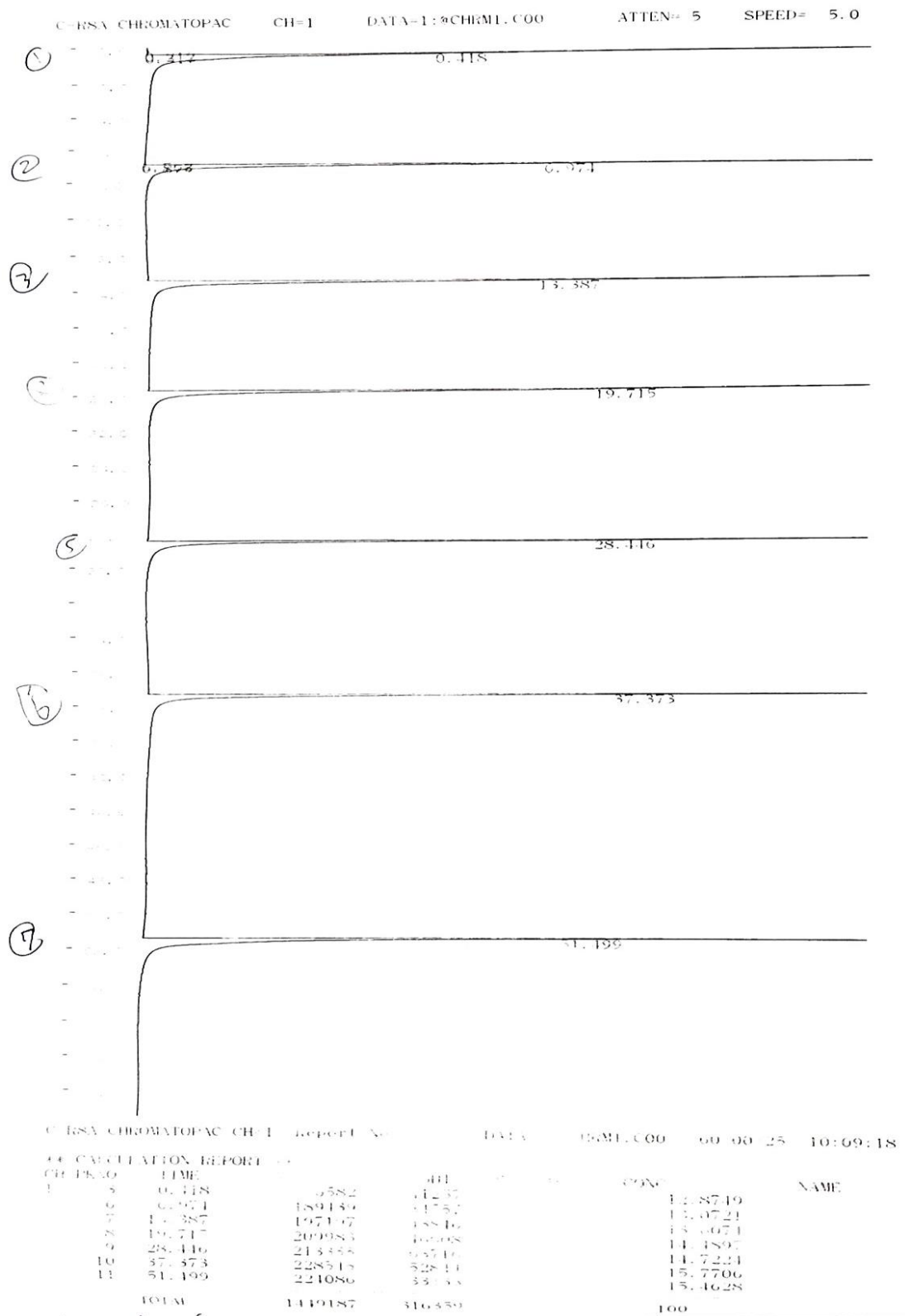
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ (1.35 wt% MgO) แสดงไว้ในตารางที่ ฉ.1

ตารางที่ ฉ.1 พื้นที่ใต้กราฟของไพริดีน

จำนวนครั้งที่ฉีด	พื้นที่ใต้กราฟ	Δ
1	186582	41963
2	189439	39106
3	197197	31348
4	209983	18562
5	213355	15190
6 (จุดอิ่มตัว)	228545	0
sum		146169

พื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนได้อิ่มตัวเป็นค่ามาตรฐานมีค่าเท่ากับ 228545 ซึ่งเท่ากับไพริดีน $1 \mu\text{mol}$ ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-1.35MgO/TiO}_2$ (1.35 wt% MgO) ดูดซับไพริดีน ได้ทั้งหมดมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 146169 ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ (1.35 wt% MgO) ดูดซับไพริดีนเท่ากับ $5.99 \mu\text{mol}$



รูปที่ ฉ1 การเปลี่ยนแปลงของพีคระหว่างการดูดซับไฟรีตินของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3-1.35MgO/TiO_2$

ภาคผนวก ข
ข้อมูลผลการทดลอง

ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (SCR system) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (toluene oxidation system) และระบบปฏิกิริยารวม (combined system) ถูกแสดงในรูป %NO conversion, %Toluene conversion และ %CO₂ selectivity ตั้งแต่อุณหภูมิ 120-450°C โดยข้อมูลจะแสดงในตารางที่ ข.1-ข.6

ตารางที่ ข.1 ข้อมูล %NO conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

Temp	%NO conversion			
	WO ₃ /TiO ₂	WO ₃ - 0.15MgO/TiO ₂	WO ₃ - 0.45MgO/TiO ₂	WO ₃ - 1.35MgO/TiO ₂
120	0	0	0	0
150	32.18	19.17	16.85	15.01
200	52.14	34.67	39.37	37.61
250	61.10	52.48	53.23	51.48
300	66.06	48.18	43.57	36.86
350	57.49	45.13	41.74	32.35
400	52.72	39.48	37.16	30.15
450	39.51	32.88	27.12	16.70

ตารางที่ ข.2 ข้อมูล %Toluene conversion ในระบบระบบปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีน

Temp	%Toluene conversion			
ตัวเร่งปฏิกิริยา	WO ₃ /TiO ₂	WO ₃ - 0.15MgO/TiO ₂	WO ₃ - 0.45MgO/TiO ₂	WO ₃ - 1.35MgO/TiO ₂
120	9.63	1.17	5.84	0.52
150	15.04	1.88	9.98	6.27
200	16.62	5.87	10.06	9.83
250	17.95	9.35	10.41	15.44
300	25.94	11.87	24.18	18.24
350	64.28	27.62	39.47	26.47
400	95.98	75.83	69.78	66.14
450	97.36	79.83	77.83	71.37

ตารางที่ ข.3 ข้อมูล %CO₂ selectivity ในระบบระบบปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีน

Temp	%CO ₂ selectivity			
ตัวเร่งปฏิกิริยา	WO ₃ /TiO ₂	WO ₃ - 0.15MgO/TiO ₂	WO ₃ - 0.45MgO/TiO ₂	WO ₃ - 1.35MgO/TiO ₂
120	0	0	0	0
150	0	0	0	0
200	0	0	0	0
250	0	0	0	0
300	0	0	0	0
350	0	0	0	0
400	12.45	51.21	80.59	39.24
450	24.07	71.76	83.59	55.80

ตารางที่ ข.4 ข้อมูล %NO conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารวม

Temp	%NO conversion			
ตัวเร่งปฏิกิริยา	WO ₃ /TiO ₂	WO ₃ - 0.15MgO/TiO ₂	WO ₃ - 0.45MgO/TiO ₂	WO ₃ - 1.35MgO/TiO ₂
120	0	0	0	0
150	31.78	12.48	19.42	14.17
200	38.03	39.62	38.31	38.58
250	46.20	56.58	55.20	53.09
300	64.59	48.71	40.25	35.40
350	50.78	43.29	37.15	26.85
400	45.10	36.45	28.45	21.93
450	37.49	33.22	16.67	12.95

ตารางที่ ข.5 ข้อมูล %Toluene conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารวม

Temp	%Toluene conversion			
ตัวเร่งปฏิกิริยา	WO ₃ /TiO ₂	WO ₃ - 0.15MgO/TiO ₂	WO ₃ - 0.45MgO/TiO ₂	WO ₃ - 1.35MgO/TiO ₂
120	8.24	1.74	4.74	9.50
150	14.66	3.21	2.65	13.56
200	16.25	4.73	6.58	19.90
250	20.36	9.27	7.20	24.90
300	30.48	13.94	8.26	27.46
350	55.86	27.34	20.03	30.47
400	85.71	73.08	52.99	45.34
450	89.74	80.80	73.59	54.50

ตารางที่ ข.6 ข้อมูล %CO₂ selectivity ในระบบระบบปฏิกิริยารวม

Temp	%CO ₂ selectivity			
ตัวเร่งปฏิกิริยา	WO ₃ /TiO ₂	WO ₃ - 0.15MgO/TiO ₂	WO ₃ - 0.45MgO/TiO ₂	WO ₃ - 1.35MgO/TiO ₂
120	0	0	0	0
150	0	0	0	0
200	0	0	0	0
250	0	0	0	0
300	0	0	0	0
350	0	0	0	0
400	8.51	41.77	69.52	35.26
450	18.53	53.49	75.43	49.65

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย จิรายุ ชัยวงศ์โรจน์ เกิดเมื่อวันที่ 27 กรกฎาคม พ.ศ.2537 ภูมิลำเนาเดิม จังหวัดนครพนม จบชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนสกลราชวิทยานุกูล อำเภอเมือง จังหวัดสกลนคร ในปี พ.ศ.2555 และได้สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นปริญญาตรีจากภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์วิทยาเขตบางเขน ในปี พ.ศ.2559 และได้เข้าศึกษาต่อในระดับชั้นปริญญาโทในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ.2559-2561





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY