

ผลของ SO_2 ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน
ในการกำจัด NO และโทลูอินร่วมกัน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2561
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Effects of SO₂ on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalyst modified with sulphuric acid in
co-removal of NO and toluene



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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2018

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของ SO_2 ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันในการกำจัด NO และโทลูอีนร่วมกัน
โดย	น.ส.ลีนจี พอสูงเนิน
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไศรดา กนกพานนท์)

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

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)

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

ลี้้นจี้ พอสุงเนิน : ผลของ SO₂ ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันในการกำจัด NO และโทลูอินร่วมกัน. (Effects of SO₂ on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalyst modified with sulphuric acid in co-removal of NO and toluene) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ธรรธร มงคลศรี

งานวิจัยนี้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันในการกำจัด NO และโทลูอินร่วมกัน การศึกษาแยกออกเป็น 3 ระบบ ได้แก่ 2 ระบบปฏิกิริยาเดี่ยวคือ ระบบการกำจัดโทลูอิน ระบบการกำจัด NO และระบบปฏิกิริยาร่วมคือ ระบบการกำจัด NO ร่วมกับการกำจัดโทลูอิน โดยทั้ง 3 ระบบ ใช้ SO₂ ที่ 30, 90 หรือ 150 ppm และใช้ O₂ ที่ 5% หรือ 15% ในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C พบว่า ในระบบการกำจัดโทลูอิน ความเข้มข้น SO₂ ไม่ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน แต่ส่งผลในทางลบเล็กน้อยต่อการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ และความเข้มข้น O₂ ที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการกำจัดโทลูอินและการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ เพิ่มขึ้น ในระบบการกำจัด NO ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถกำจัด NO ได้สูงที่อุณหภูมิ 300°C ความเข้มข้นของ SO₂ และ O₂ มีผลต่อการกำจัดเล็กน้อย ในระบบปฏิกิริยาร่วม ความเข้มข้น SO₂ ไม่ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน แต่ส่งผลทางลบต่อการเลือกเกิดของโทลูอินให้กลายเป็น CO₂ และการกำจัด NO ความเข้มข้น O₂ ที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการกำจัดโทลูอินและการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ และยังทำให้การกำจัด NO เพิ่มขึ้นด้วย เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอิน การกำจัด NO การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ทั้งในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม พบว่า การกำจัดโทลูอิน การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวสามารถกำจัดได้ดีกว่า ส่วนการกำจัด NO ในระบบปฏิกิริยาร่วมสามารถกำจัดได้ดีกว่า

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6070295021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: V₂O₅/TiO₂ the system of nitrogen monoxide removal the toluene removal system

Linchee Posungnoen : Effects of SO₂ on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalyst modified with sulphuric acid in co-removal of NO and toluene. Advisor: Assoc. Prof. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.

This research studied the activity of V₂O₅/TiO₂ modified with H₂O₄ in co-removal of NO and toluene. The study was divided into 3 systems i.e. 2 single-reaction systems (the removal of toluene and the removal of NO) and a mixed reaction system (the simultaneous removal of NO and toluene). All the systems used SO₂ at 30, 90 or 150 ppm, and O₂ 5% or 15%, in the temperature range 120-450 °C. In the toluene removal system, SO₂ concentrations do not affect catalytic activity in this reaction. However, it has a little negative effect on the CO₂ selectivity. Increased O₂ concentrations enhanced the removal of toluene and CO₂ selectivity. In the NO removal system, highest NO elimination was achieved at a temperature of 300°C. SO₂ and O₂ concentrations have a slight impact on the NO elimination. In the mixed reaction system, SO₂ concentrations do not affect the ability of the catalyst in the elimination of toluene, but negatively affect the CO₂ selectivity and the elimination of NO. Increased O₂ concentrations affect the increase the NO removal and the CO₂ selectivity. When toluene and NO removals, CO₂ selectivity in both single reaction systems and the mixed reaction system were compared, it is found that the removal of toluene and, CO₂ selectivity in the single reaction system was better than in the mixed reaction system. The NO removal in the mixed reaction system, however, is better than in the single reaction system.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2018

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ บิดามารดาและครอบครัวของข้าพเจ้าที่คอยเป็นกำลังใจ และสนับสนุนในด้านการเรียนและขอบคุณ รศ.ดร.ดรธราธรมงคลศรี ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ที่คอยให้ความรู้คำ แนะนำรวมถึงการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดเวลาที่ทำวิทยานิพนธ์ให้สามารถลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ประกอบด้วย ผศ.ดร.โศรดา กนกพานนท์ เป็นประธานกรรมการการสอบ ศ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร เป็นกรรมการการสอบและ ผศ.ดร.สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ เป็นกรรมการภายนอก ที่ให้คำแนะนำต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายข้าพเจ้าขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี เพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ที่คอยช่วยเหลือและสนับสนุนรวมถึงคอยเป็นกำลังใจให้ตลอดระยะเวลาการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ลีนจี พอสุงเนิน



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.3.1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ V_2O_5/TiO_2 ที่ ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน	2
1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค	3
1.3.3 การศึกษาผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน 0.5 M ในการ	3
1.4 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์ที่นำเสนอ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO).....	5
2.2 โทลูอีน (Toluene).....	6
2.2 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง.....	6

2.2.1 ปฏิกริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของ NO.....	6
2.2.2 ปฏิกริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation)	7
2.3 ตัวเร่งปฏิกริยาโลหะออกไซด์	8
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
2.5 สรุปการทบทวนวรรณกรรม.....	20
บทที่ 3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาและวิเคราะห์คุณลักษณะ	21
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา.....	21
3.2 วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกริยา	22
3.2.1 เทคนิค Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกริยา.....	22
3.2.2 เทคนิค Nitrogen Physisorption เพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกริยา.....	22
3.2.3 เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกริยา ..	23
3.2.4 เทคนิคแอมโมเนีย NH ₃ Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD) เพื่อวัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกริยา.....	24
3.2.5 เทคนิคการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption) เพื่อวัดปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกริยา.....	25
บทที่ 4 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยาและผลการทดสอบ	27
4.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ	27
4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาก่อนการทดสอบ	27
4.3 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยาในปฏิกริยากำจัดโทลูอิน	28
4.3.1 ระเบียบวิธีการทำการทดสอบ.....	28
4.3.2 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยา.....	29
4.4 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยาในระบบการกำจัด NO ด้วยปฏิกริยา NH ₃ -SCR. 36	
4.4.1 ระเบียบวิธีการทำการทดสอบ.....	36
4.4.2 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยา.....	37

4.5 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีน.....	40
4.5.1 ระเบียบวิธีการทำการทดสอบ.....	40
4.5.2 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.6 การเปรียบเทียบผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วมระบบปฏิกิริยาเดี่ยว.....	49
4.6.1 ความสามารถในการกำจัดโทลูอีนและเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็น CO ₂	49
4.6.2 ความสามารถในการกำจัด NO.....	52
4.7 สรุปผลการทดสอบ.....	53
บทที่ 5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....	54
5.1 สรุปผลการทดสอบ.....	54
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	55
บรรณานุกรม.....	56
ภาคผนวก.....	59
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
ภาคผนวก ข การคำนวณการเตรียมสารละลายสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP.....	61
ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve).....	62
ค.1 กราฟมาตรฐานโทลูอีน (calibration curve of toluene).....	62
ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ (calibration curve of CO ₂).....	64
ภาคผนวก ง การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD และ Pyridine adsorption.....	67
ง.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	67
ง.2 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂	68
ง.3 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂	68
ง.4 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M).....	69

ง.5 ข้อมูลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption	69
ภาคผนวก จ การคำนวณผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR	71
ภาคผนวก ฉ การคำนวณ %Toluene conversion	72
ภาคผนวก ช การคำนวณ %CO ₂ selectivity	73
ภาคผนวก ซ การคำนวณ %NO conversion.....	75
ภาคผนวก ณ ข้อมูลผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M).....	76
ประวัติผู้เขียน.....	80



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การกำจัด NO โดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด	10
ตารางที่ 2.2 การกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน	13
ตารางที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยามีการปรับสภาพด้วยสารประกอบซัลเฟต	16
ตารางที่ 2.4 ผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแวนาเดียมออกไซด์บน TiO_2	21
ตารางที่ 3.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption	23
ตารางที่ 3.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา	26
ตารางที่ 4.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	27
ตารางที่ ค.1 ผลการคำนวณของไทลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)	62
ตารางที่ ค.2 พื้นที่ได้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง	64
ตารางที่ ค.3 พื้นที่ได้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ	66
ตารางที่ ง.1 พื้นที่ได้กราฟของไพรีดินที่อ่านได้จากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัด ...	70
ตารางที่ ฉ.1 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO_2 30 ppm และ O_2 5%	76
ตารางที่ ฉ.2 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO_2 90 ppm และ O_2 5%	77
ตารางที่ ฉ.3 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO_2 150 ppm และ O_2 5%	77
ตารางที่ ฉ.4 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO_2 30 ppm และ O_2 15%	78
ตารางที่ ฉ.5 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO_2 90 ppm และ O_2 15%	78
ตารางที่ ฉ.6 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO_2 150 ppm และ O_2 15%	78

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างโทลูอิน.....	6
รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %NO conversion และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิด NO โดยใช้ NH ₃	7
รูปที่ 3.1 รูปแบบผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ V ₂ O ₅ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค XRD	24
รูปที่ 3.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (V ₂ O ₅) บนตัวรองรับ (TiO ₂) ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน	26
รูปที่ 4.1 แผนผังระบบการทดสอบการกำจัดโทลูอิน	29
รูปที่ 4.2 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 5% ในระบบกำจัดโทลูอิน.....	31
รูปที่ 4.3 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 15% ในระบบกำจัดโทลูอิน.....	31
รูปที่ 4.4 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 5% ในระบบกำจัดโทลูอิน.....	32
รูปที่ 4.5 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 15% ในระบบกำจัดโทลูอิน.....	32
รูปที่ 4.6 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 30 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน	33
รูปที่ 4.7 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 90 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน	33
รูปที่ 4.8 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 150 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน	34
รูปที่ 4.9 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 30 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน	34

รูปที่ 4.10 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 90 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน	35
รูปที่ 4.11 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 150 pp ในระบบกำจัดโทลูอิน	35
รูปที่ 4.12 แผนผังการกำจัด NO	37
รูปที่ 4.13 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 5% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว NH ₃ -SCR.....	38
รูปที่ 4.14 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 15% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว NH ₃ -SCR.....	38
รูปที่ 4.15 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 30 ppm ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว NH ₃ -SCR.....	39
รูปที่ 4.16 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 90 ppm ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว NH ₃ -SCR.....	39
รูปที่ 4.17 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 150 ppm ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว NH ₃ -SCR	40
รูปที่ 4.18 แผนผังการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน	41
รูปที่ 4.19 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 5% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	42
รูปที่ 4.20 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 15% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	42
รูปที่ 4.21 ความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 5% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	43
รูปที่ 4.22 ความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 15% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน	43
รูปที่ 4.23 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 5% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน	44

รูปที่ 4.24 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 15% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน	44
รูปที่ 4.25 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 30 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	45
รูปที่ 4.26 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 90 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	45
รูปที่ 4.27 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 150 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	46
รูปที่ 4.28 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 30 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	46
รูปที่ 4.29 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 90 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	47
รูปที่ 4.30 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 150 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	47
รูปที่ 4.31 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 30 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	48
รูปที่ 4.32 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 90 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	48
รูปที่ 4.33 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO ₂ 150 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน.....	49
รูปที่ 4.34 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 5% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม.....	50
รูปที่ 4.35 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 15% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม.....	50
รูปที่ 4.36 ผลการเปรียบเทียบการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 5% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม.....	51

รูปที่ 4.37 ผลการเปรียบเทียบการเลือกเกิดของโพลูอินไปเป็น CO ₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O ₂ 15% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม.....	51
รูปที่ 4.38 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น....	52
รูปที่ 4.39 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น....	53
รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานของโพลูอินที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-700 ppm	63
รูปที่ ค.2 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm) TCD current 120 mA.....	65
รูปที่ ค.3 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm) TCD current 120 mA	65
รูปที่ ง.1 กราฟ calibration curve ของ NH ₃	67
รูปที่ ง.2 กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂	68
รูปที่ ง.3 กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂	68
รูปที่ ง.4 กราฟ NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.5 M).....	69
รูปที่ จ.1 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR.....	71

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

มลพิษทางอากาศจากแหล่งกำเนิดอุตสาหกรรมที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงและกระบวนการผลิตเป็นตัวการสำคัญที่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อคุณภาพอากาศในบรรยากาศและอาจส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของประชาชนในชุมชน อุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีส่วนในการก่อมลพิษทางอากาศด้วยการปลดปล่อยแก๊สพิษออกสู่บรรยากาศ เช่น โทลูอิน และไนโตรเจนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องมีการกำจัดหรือลดปริมาณโทลูอินลงก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ

โทลูอินเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ (Volatile Organic Compound) ชนิดหนึ่ง โทลูอินเป็น ของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟได้ง่ายที่ความดันอากาศและอุณหภูมิปกติ สารนี้สามารถทำให้เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจและผิวหนัง เกิดอาการเสพติดได้เมื่อร่างกายได้รับ นอกจากนี้ยังเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตอื่น ๆ อีกด้วย โทลูอินเป็นสารประกอบอะโรมาติกที่นิยมใช้เป็นสารละลายในอุตสาหกรรมสี กาว เรซิน ทินเนอร์ และสารทำความสะอาด [1]

ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) เป็นแก๊สไม่มีสี ไม่มีกลิ่น [2] เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ในอุณหภูมิสูง เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงเครื่องยนต์ของรถยนต์ โรงไฟฟ้า อุตสาหกรรมต่าง ๆ การเผาไหม้เชื้อเพลิงในครัวเรือน NO เป็นอันตรายต่อสุขภาพเมื่อได้รับในปริมาณสูงทำให้เป็นอันตรายต่อฮีโมโกลบินส่งผลให้เกิดโรคเกี่ยวกับระบบทางเดินหายใจ [3] การกำจัด NO สามารถกระทำได้ด้วยการใช้ปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective catalytic reduction หรือที่ย่อว่า SCR) บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แอมโมเนีย (NH_3) เป็นสารรีดิวซ์ (ปฏิกิริยา NH_3 -SCR)

การกำจัดโทลูอินจากแก๊สปล่อยทิ้งที่มี ความเข้มข้นต่ำ อุณหภูมิและความดันต่ำ จำเป็นต้องมีการเพิ่มอุณหภูมิแก๊สบนเปื้อนให้สูงขึ้นเพื่อที่จะสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำการออกซิไดซ์ได้ และอาจต้องมีการเพิ่มความดันให้กับแก๊สนั้นเพื่อให้แก๊สไหลผ่านระบบกำจัดได้ ซึ่งกระบวนการเหล่านี้ล้วนแต่เป็นการเพิ่มค่าใช้จ่าย แต่ในกรณีที่โรงงานนั้นมีระบบกำจัด NO ด้วยปฏิกิริยา NH_3 -SCR อยู่แล้ว การนำแก๊สปล่อยทิ้งที่มีโทลูอินปนอยู่ผสมเข้ากับแก๊สปล่อยทิ้งที่ไหลเข้าสู่ระบบ NH_3 -SCR จึงเป็นแนวทางเลือกหนึ่งที่มีความเป็นไปได้ ด้วยเหตุผลที่ว่าระบบ NH_3 -SCR เป็นระบบที่ทำงานที่ความดันต่ำและแก๊สที่ไหลเข้ามีปริมาณมากและอุณหภูมิที่สูงอยู่แล้ว การผสมแก๊สปล่อยทิ้งที่มีโทลูอินปน

เปื้อนอยู่ที่มีอัตราการไหลที่ต่ำกว่ามากจึงไม่ส่งผลกระทบต่อการทำงานของระบบ $\text{NH}_3\text{-SCR}$ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ก็มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารอินทรีย์เช่นกัน

จากการศึกษางานวิจัยก่อนหน้าของคณะผู้วิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน 0.5 M พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถกำจัดทั้งโทลูอินและ NO ได้ในเวลาเดียวกัน แต่การทดสอบดังกล่าวกระทำในแก๊สที่มีความเข้มข้น SO_2 ต่ำและ O_2 สูง (แบบจำลองแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการผลิตไฟฟ้าด้วยเครื่องยนต์กังหันแก๊ส [4]) งานวิจัยที่น่าเสนอนี้จึงเป็นการจำลองการทำปฏิกิริยาดังกล่าวในแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้น SO_2 สูงขึ้นและ O_2 ต่ำลง (แบบจำลองแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงพวก ถ่านหิน หรือน้ำมัน) เพื่อศึกษาผลกระทบจากความเข้มข้น SO_2 และ O_2 ที่มีต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน โดยความเข้มข้นที่ศึกษาอยู่ในช่วงที่กรมควบคุมมลพิษ กำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยทิ้งอากาศเสียจากโรงไฟฟ้า

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาความว่องไวตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันในการกำจัด NO และโทลูอินร่วมกัน ในแบบจำลองแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้น O_2 ต่ำ และ/หรือความเข้มข้น SO_2 สูง

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน

โดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation method) โดยให้มีปริมาณ V_2O_5 ประมาณ 4 %wt อยู่บนตัวรองรับไทเทเนีย (TiO_2 , P25) โดยใช้สารละลายกรดกำมะถันความเข้มข้น 0.5 M ในอัตราส่วนสารละลายกรดกำมะถัน 4 ml ต่อตัวรองรับ TiO_2 3 กรัม

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค

- Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP- OES) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา
- Nitrogen Physisorption เพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- X-ray Diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) เพื่อวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
- Pyridine adsorption เพื่อวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 การศึกษาผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน 0.5 M ในการ

- กำจัดโทลูอินด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง แก๊สผสมที่ใช้ในการทดสอบมีอัตราไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วยแก๊สออกซิเจน (O_2) 5% และ 15%, โทลูอิน, แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm, 90 ppm และ 150 ppm ส่วนที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจน (N_2) หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของโทลูอินและคาร์บอนไดออกไซด์ด้านขาออกของเครื่องปฏิกรณ์

- กำจัด NO ด้วยปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective catalytic reduction หรือ SCR) ในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง แก๊สผสมที่ใช้ในการทดสอบมีอัตราไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วย O_2 5% และ 15%, NO 120 ppm, NH_3 120 ppm, ไอน้ำ, SO_2 30 ppm, 90 ppm และ 150 ppm ส่วนที่เหลือเป็น N_2 โดยทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์หลังจากเกิดปฏิกิริยา NH_3 -SCR

- กำจัด NO ร่วมกับโทลูอินด้วยปฏิกิริยาร่วม (ปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน) ในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง แก๊สผสมที่ใช้ในการทดสอบมีอัตราไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วย O_2 5% และ 15%, NO 120 ppm, NH_3 120 ppm, ไอน้ำ, โทลูอิน, SO_2 30 ppm, 90 ppm และ 150 ppm ส่วนที่เหลือเป็น N_2 โดยทำการวัดประสิทธิภาพในการกำจัด NO, โทลูอิน และการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์

1.4 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์ที่นำเสนอ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ประกอบด้วย

- บทที่ 1 ที่นำเสนอที่มาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย
- บทที่ 2 ที่เป็นการรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- บทที่ 3 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เทคนิคการวิเคราะห์คุณสมบัติ และผลการวิเคราะห์
- บทที่ 4 วิธีการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และผลการทดสอบ ในแก๊สที่มี

องค์ประกอบต่างกัน

- บทที่ 5 ผลที่ได้จากงานวิจัย
- ภาคผนวกท้ายเล่ม จะรวบรวมรายละเอียดการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การคำนวณการเตรียมสารละลายสำหรับวิเคราะห์และคำนวณผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) และข้อมูลผลการทดสอบ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงความเป็นพิษของ NO และโทลูอินในหัวข้อ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ ตามด้วยทฤษฎีต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของ NO และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันรวมถึงปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในหัวข้อ 2.3 หัวข้อ 2.4 เป็นการรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ทำการศึกษา

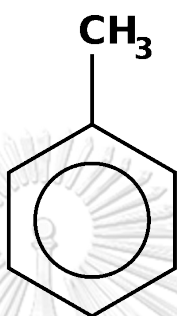
2.1 แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO)

ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ประกอบด้วยไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ไนตรัสออกไซด์ (N_2O) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) ไดไนโตรเจนไดรอกไซด์ (N_2O_3) ไดไนโตรเจนเตตระออกไซด์ (N_2O_4) และไดไนโตรเจนเพนตอกไซด์ (N_2O_5) โดยในแก๊สไอเสียจากการเผาไหม้นั้นออกไซด์ของไนโตรเจนเกือบทั้งหมดอยู่ในรูปของ NO ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงเฉพาะ NO เป็นหลัก มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวเท่ากับ -152°C และ -164°C ตามลำดับ NO เป็นผลพลอยได้จากการเผาไหม้สารอินทรีย์ในที่ที่มีอากาศ เช่น เครื่องยนต์สันดาปภายใน โรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้เชื้อเพลิงจากฟอสซิล เป็นต้น

NO ก็มีผลเสียต่อสุขภาพของผู้สูดดมหรือได้รับการสัมผัส โดยสามารถทำให้เกิดแก๊สโอโซนในระดับพื้นดิน ซึ่งเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง NO_x กับสารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compound หรือ VOCs) โดยมีแสงแดดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ประชากรกลุ่มเสี่ยงต่อการรับผลกระทบได้แก่ เด็ก คนชรา ผู้ที่มีโรคปอดหรือหอบหืด เช่น โรคหืดหอบและผู้ที่สัมผัสสารอยู่เป็นประจำหรือระยะเวลาานาน ทำให้มีการทำลายของเนื้อปอด ทำให้การทำงานของปอดลดลง นอกจากนี้ NO สามารถถูกพัดพาไปได้ไกลจากแหล่งกำเนิดมลพิษ ทำให้ส่งผลกระทบต่อประชาชนและสิ่งแวดล้อมที่อยู่ห่างไกลออกไปได้ รวมไปถึงส่งผลกระทบต่อการผลิตทางการเกษตรอีกด้วย

2.2 โทลูอิน (Toluene)

โทลูอินหรือเมทิลเบนซีนมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.1 มีลักษณะเป็นของเหลวไม่ละลายน้ำที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีสี ระเหยเป็นไอหรือติดไฟได้ง่ายที่ความดันอากาศและอุณหภูมิปกติ มีจุดเดือด 110.6°C และจุดหลอมเหลว -93°C



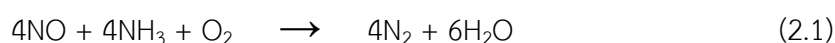
รูปที่ 2.1 โครงสร้างโทลูอิน

สารโทลูอินเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นสารตั้งต้นและสารตัวกลางทั้งในอุตสาหกรรมเคมีอินทรีย์และสังเคราะห์เคมีอื่นๆ และยังใช้ในผลิตภัณฑ์หลายอย่าง เช่น พลาสติก สี ทาบ้าน น้ำยาฟอกสี ตัวทำละลายในพิมพ์จากอุปกรณ์สีรถยนต์ โรงงานอุตสาหกรรม สารที่เกิดจากเผาไหม้ อีกทั้งใช้เป็นองค์ประกอบในสูตรผสมน้ำเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์อีกด้วย นอกจากประโยชน์ของโทลูอินที่มีมากมายแล้ว โทลูอินยังมีอันตรายต่อผู้สัมผัสหรือสูดดมเข้าไป อาจทำให้เกิดอาการมีนงเวียนหัวหายใจไม่สะดวกไอระเหยของโทลูอินเข้าไป เมื่อถูกผิวหนังจะทำให้เกิดอาการระคายเคือง พิษของโทลูอินมีทั้งแบบเฉียบพลันและแบบเรื้อรังขึ้นอยู่กับปริมาณที่ได้รับเข้าไปในร่างกาย [1, 5]

2.2 ปฏิกริยาที่เกี่ยวข้อง

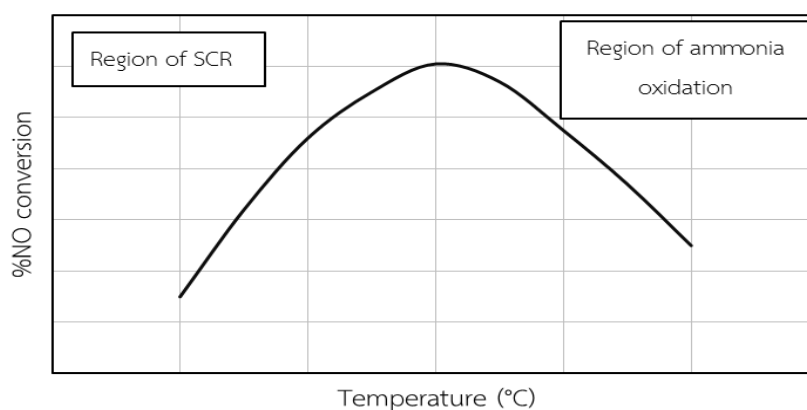
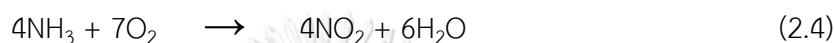
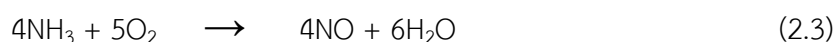
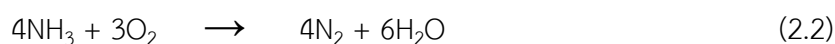
2.2.1 ปฏิกริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของ NO

โดยทั่วไปอุตสาหกรรมเคมีจะใช้ปฏิกริยารีดักชันแบบเลือกเกิดโดยใช้ NH_3 ในการกำจัด NO ที่เจือปนออกมากับแก๊สไอเสียให้กลายเป็นแก๊สไนโตรเจนกับน้ำก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ ซึ่งปฏิกริยาสำคัญหลักเป็นไปตามสมการที่ 2.1



พึงสังเกตว่าในกลไกนี้จำเป็นต้องมี O_2 ร่วมด้วย

อย่างไรก็ตามในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ NH_3 จะมีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญปฏิกิริยาหนึ่งขึ้นด้วย คือปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (Ammonia oxidation) โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดที่อุณหภูมิสูง เกิดจาก NH_3 ทำปฏิกิริยากับ O_2 จะได้ผลิตภัณฑ์ดังสมการที่ 2.2-2.5 จากสมการดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าถ้า NH_3 ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันมากขึ้น จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ลดลง ดังรูปที่ 2.2



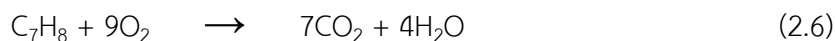
รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %NO conversion และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด NO โดยใช้ NH_3

2.2.2 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation)

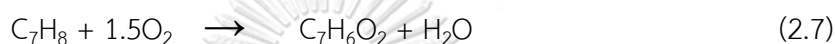
ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินเป็นปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารประกอบอะโรมาติก โดยในกรณีของโทลูอินนั้นสามารถเกิดการออกซิไดซ์ได้ที่ตำแหน่งหมู่เมทิล (Methyl group: $-CH_3$) และตำแหน่งของวงแหวน โดยการออกซิไดซ์ที่ตำแหน่งหมู่เมทิลเกิดได้ง่ายกว่าส่วนโครงสร้างที่เป็นวงแหวน

ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินมีอยู่ด้วยกัน 2 รูปแบบ ได้แก่ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ (Toluene oxidation) และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน (Partial oxidation)

ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์เป็นปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารอินทรีย์กับ O_2 โดยการออกซิไดซ์โทลูอินในตำแหน่งวงแหวนนี้ ทำให้วงแหวนแตกออกจะได้สารผลิตภัณฑ์ซึ่งง่ายต่อการสลายตัวไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังสมการที่ 2.6



ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วนเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้โทลูอินเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบออกซิเจน (Oxygenates Compound) โดยผลิตภัณฑ์ยังคงมีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่าเดิม ในกรณีนี้โทลูอินจะถูกออกซิไดซ์ที่ตำแหน่งหมู่เมทิล ($-CH_3$) เนื่องจากตรงตำแหน่งหมู่เมทิลมีเสถียรภาพต่ำกว่าวงแหวนของสารอะโรมาติก การออกซิไดซ์ที่ตำแหน่งหมู่เมทิลนั้นจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) และน้ำ ดังในสมการที่ 2.7



2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมออกไซด์ (V_2O_5) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกนำมาใช้ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ [6] เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมออกไซด์ให้ประสิทธิภาพและการเลือกเกิดในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ที่สูง และยังทนต่อ SO_2 ได้ นอกจากนี้วาเนเดียมออกไซด์ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรต่อ Cl_2 และ HCl ด้วย [7] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมออกไซด์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สที่ประกอบด้วยคลอรีน สาร VOCs และ NO_x

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสามารถทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์ได้ดี ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ได้รับการนิยมนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางและใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดเนื่องจากสามารถทนต่อ SO_2 ได้ โดยปกติไทเทเนียมไดออกไซด์หรือไทเทเนีย (P25) มีโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส (Anatase phase) และรูไทล์ (Rutile phase) โครงสร้างผลึกอนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูงยกตัวอย่างเช่น การเผาตัวรองรับ TiO_2 ในอากาศ (Calcine) ที่อุณหภูมิเกินกว่า $550^\circ C$ ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้ ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อนาเทสเป็นตัวรองรับจึงควรหลีกเลี่ยงไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาประสบอุณหภูมิสูงเกินค่าดังกล่าว

เทคนิคที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือเทคนิคการเคลือบฝัง ซึ่งโดยทั่วไปเทคนิคการเคลือบฝังตัวรองรับแบ่งออกเป็น 3 รูปแบบ โดยใช้ปริมาตรสารละลายเทียบกับปริมาตรของรูพรุน

ของตัวรองรับแบ่งได้ดังนี้ คือ การเคลือบฝังแบบแห้ง (Dry impregnation) การเคลือบฝังแบบเปียกพอตื้นรูพรุน (Incipient wetness) และการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) วิธีการเคลือบฝังแบบแห้งและวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกพอตื้นรูพรุนนั้น มีข้อดีตรงที่เป็นวิธีที่โลหะที่ต้องการเติมลงไปบนตัวรองรับที่มีอยู่ในสารละลายที่ใช้เคลือบฝังจะสามารถเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้เกือบทั้งหมด ตกค้างอยู่บนผิวภาชนะน้อย จึงเหมาะแก่การเติม ที่มีราคาสูงเช่น Pt Pd เป็นต้น แต่ทั้ง 2 วิธีก็มีข้อจำกัดในเรื่องของความสามารถในการละลายของเกลือโลหะ ทำให้ไม่สามารถละลายเกลือโลหะที่ต้องการได้หมดในในการละลายเพียงครั้งเดียวอาจต้องทำการเคลือบฝังหลายครั้ง โดยค่อย ๆ ละลายเกลือโลหะทีละน้อย ๆ แล้วนำไปอบจนแห้ง และทำการเคลือบฝัง-อบแห้งซ้ำอีก เพื่อให้สามารถเติมโลหะได้ในปริมาณที่ต้องการ การเตรียมในลักษณะนี้เป็นวิธีที่ยุ้งยากและใช้เวลาในการเตรียมนาน วิธีการเตรียมเคลือบฝังแบบเปียกจึงเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้ง่ายกว่าเพราะเราสามารถปรับปริมาตรตัวทำละลายให้เหมาะสมกับค่าการละลายของเกลือโลหะที่ต้องการเติมได้ แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของปริมาณโลหะที่ต้องการเติมนั้นไม่ได้เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับแต่ตกค้างอยู่บนผิวภาชนะ ดังนั้นขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ใส่ปริมาณของโลหะมากเกินไปปริมาณของโลหะที่ต้องการเติมเพื่อชดเชยปริมาณของโลหะที่ตกค้างอยู่บนผิวภาชนะ ด้วยเหตุผลเหล่านี้ งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังแบบเปียก

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่เกี่ยวข้องสามารถนำมาสรุปโดยแบ่งเป็น 4 ส่วน คือ ส่วนที่ใช้ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ ส่วนที่ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย (VOCs) ส่วนที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีการปรับสภาพด้วยสารประกอบซัลเฟต (sulfated) และส่วนที่ผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์และสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในแต่ละส่วนได้รวบรวมเอาไว้ในตารางที่ 2.1-2.4

ตารางที่ 2.1 การกำจัด NO โดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Performance Study of V_2O_5/TiO_2 Mixed Metal Oxide Nanocatalysts in Selective Catalytic Reduction of NO_x Prepared by Co-Precipitation Method [8]	V_2O_5/TiO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO_x 1000 ppm, NH_3 1000 ppm, O_2 5% และสมดุลกับ Ar ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 100-400°C	ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ปริมาณ 0.2 กรัม ทำให้ %conversion ของ NO สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 300°C เท่ากับ 42%
Co_3O_4 based catalysts for NO oxidation and NOx reduction in fast SCR process [9]	Co_3O_4/TiO_2 (20 %wt) ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO 150 ppm, NH_3 500 ppm, O_2 10%, SO_2 70 ppm, H_2O 8 %vol และสมดุลกับ N_2 อัตราการผลิตรวมของแก๊ส GHSV 150,000 ชั่วโมง ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 200-350°C	%conversion ของ NO สูงสุดที่อุณหภูมิ 300°C เท่ากับ 76 แต่เมื่อ GHSV สูงขึ้นจะทำให้ %conversion ของ NO ต่ำลง และพบอีกว่า การมี SO_2 อยู่ในระบบ จะทำให้ %conversion ของ NO ลดต่ำลง

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 [10]	V_2O_5/TiO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO_x 0.075%, NH_3 0.08%, O_2 3% และสมดุลกับ N_2 อัตราการใช้โดยรวมของแก๊ส GHSV 7.7×10^5 ชั่วโมง ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา $300^\circ C$	ค่า NO turnover frequency (TOF) สูงขึ้น เมื่อมีการกระจายตัวของ V_2O_5 บนพื้นที่ผิวของ TiO_2 และจะลดลงอย่างรวดเร็วถ้า V_2O_5 กระจายตัวแบบ monolayer เกินกว่าครึ่งหนึ่งของพื้นผิว TiO_2 เนื่องจากไปลดความสามารถในการรีดิวซ์ของ V_2O_5 ลง ส่วนความว่องไวในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของ V_2O_5 ความเป็นกรดและความสามารถในการรีดิวซ์ของวาเนเดียม ซึ่งเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของ V_2O_5 บน TiO_2 ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา SCR จะอยู่ในช่วง 3-6 %wt

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
<p>Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅ supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study [11]</p>	<p>V₂O₅/TiO₂ กับ V₂O₅/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผงแบบเปียก</p>	<p>องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO 500 ppm, NH₃ 600 ppm, O₂ 5% และสมดุลกับ N₂ อัตราการไหลรวมของแก๊ส Total flow 100 ml/min ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 120-390°C</p>	<p>ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ มีความไวได้ดีที่สุดเหนือกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/Al₂O₃ โดยที่อุณหภูมิ 240°C ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ สามารถกำจัด NO ได้ 75% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/Al₂O₃ สามารถกำจัด NO ได้ประมาณ 20% ทั้งนี้เนื่องจากอันตรปฏิกิริยา(interaction) ของการกระตุ้นอิเล็กตรอน(electron excitation) กับการแลกเปลี่ยนประจุของตัวรองรับ TiO₂ ไปยัง V₂O₅ เกิดขึ้นได้ดี ส่งผลให้ความสามารถในการรีดิวซ์ของ V₂O₅ บนตัวรองรับ TiO₂ ดีกว่า Al₂O₃</p>

ตารางที่ 2.2 การกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Selective oxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties [12]	V_2O_5/TiO_2 และ $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบผงแบบเปียก	องค์ประกอบของแก๊สใน ระบบ Toluene:O ₂ :He = 1:13:38 ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 300-400°C	ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 มี activity และมี selectivity ในปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงซึ่งขึ้นตามปริมาณของวาเนเดียมที่เคลือบฝังลงไปบนตัวรองรับ TiO_2 แบบ monolayer ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ มีประสิทธิภาพ และการเลือกเกิดที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เนื่องจากโมเลบดินิมจะเข้าไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาระหว่างวาเนเดียมกับ TiO_2

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Gas-phase selective oxidation of toluene on TiO ₂ -sepiolite supported vanadium oxides: Influence of vanadium loading on conversion and product selectivities [13]	V ₂ O ₅ /TiO ₂ (5-20 %wt) ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ Toluene:O ₂ :He = 1:13:33 โดยป้อนโทลูอีน 0.6 ml/mol ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 320-380°C	%conversion ของโทลูอีนเพิ่มสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น และที่อุณหภูมิสูง (380°C) จะตรวจพบ CO ₂ ด้วย เมื่อเพิ่มปริมาณ V ₂ O ₅ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้นส่งผลให้ %Toluene conversion สูงขึ้น
Catalytic oxidation of 1, 2-dichlorobenzene over V ₂ O ₅ /TiO ₂ -based catalysts [14]	V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0.8,3.6 และ 5.8 %wt) ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบพอดิ	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ 1, 2-dichlorobenzene 600 ppm, O ₂ 10% ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 100-500°C	การเพิ่มเปอร์เซ็นต์ V ₂ O ₅ ทำให้ %conversion ในการกำจัด 1, 2-dichlorobenzene สูงขึ้น แต่จะไม่ส่งผลในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดในการกำจัด NO ด้วย NH ₃

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V_2O_5/TiO_2 catalysts[15]	V_2O_5/TiO_2 (3.6 %wt) ที่เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก	องค์ประกอบของแก๊สใน ระบบ chlorobenzene 500 ppmv, benzene 500 ppmv, 1, 3-dichlorobenzene 700 ppmv, O_2 10% ใน He อัตราการไหลรวมของแก๊ส Total flow 222 ml/min Space velocity 53,000 h ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 200-400°C	%conversion ในการออกซิไดซ์ benzene, chlorobenzene และ 1,3-dichlorobenzene ที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดย 1,3-dichlorobenzene จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า benzene ในขณะที่ chlorobenzene จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า 1,3-dichlorobenzene เนื่องจากการเพิ่มจำนวนการเกาะของคลอรีนเป็นการดึงอิเล็กตรอนในวงแหวนให้ป็นวงอะโรมาติกมากขึ้น

ตารางที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยามีการปรับสภาพด้วยสารประกอบซัลเฟต

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Characteristics of V_2O_5 supported on sulfated TiO_2 for selective catalytic reduction of NO by NH_3 [16]	V_2O_5 /sulfated TiO_2 (2 %wt) โดยเตรียม Sulfated TiO_2 จากการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 3%	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NH_3 500 ppm, NO 500 ppm, O_2 10% และสมดุลกับ N_2 ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 200-450°C	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซัลเฟตอยู่ทำให้การกำจัด NO มีประสิทธิภาพมากขึ้น เนื่องจากความเป็นกรดที่สูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 200-350°C แต่หลังจากอุณหภูมิ 350°C %NO conversion ก็ลดลง
Catalyst for removing aromatic halogenated compounds comprising dioxin, carbon monoxide, and nitrogen oxide and use thereof [17]	วานิเดียม 0.1-5 %wt โลหะหมู่ 6A 1-12 %wt โลหะเงิน 0.1-10 %wt บนตัวรองรับ TiO_2 ที่ถูกผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.05-1 M	ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 250-550°C	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดสามารถกำจัดสารประกอบอะโรมาติก ฮาโลจี-เนต (1,2-dichlorobenzene) คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนออกไซด์ มีประสิทธิภาพสามารถควบคุมมลพิษทางอากาศต่างๆที่มีอยู่ในก๊าซไอเสียได้

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
SCR of NO by NH ₃ over V ₂ O ₅ supported sulfated Ti-pillared clay: Reactivity and reducibility of catalysts [18]	V ₂ O ₅ /TiO ₂ (0,1,5,3 และ 5 %wt) ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยการตกตะกอนชั้นต่ำ (1 %wt)	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO (0.1 vol%), NH ₃ (0.1 vol%) และ O ₂ (2.5 vol%) ใน He อัตราการไหลรวมของแก๊ส Total flow 100 ml/min GHSV 46,000 h ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา 100-400°C	การเพิ่มความเข้มข้นของ TiO ₂ และใช้ปริมาณซัลเฟตต่ำ จะส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างความเข้มข้นกับซัลเฟตที่แข็งแรงกว่าการใช้ปริมาณซัลเฟตมาก ๆ โดยปริมาณที่ต่ำที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา SCR คือ ปริมาณความเข้มข้นที่มากกว่า 3 %wt และปริมาณซัลเฟตเข้มข้นต่ำประมาณ 1 %wt

ตารางที่ 2.4 ผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [19]	$\text{Ce}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{TiO}_x$ ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน	องค์ประกอบของแก๊สใน ระบบ NO 500 ppm, NH_3 500 ppm, O_2 5 vol%, CO_2 5 vol%, H_2O 5 vol%, SO_2 100 ppm และสมดุลกับ N_2 อัตราการไหลรวมของแก๊ส Total flow 500 mL/min GHSV 250,000 h^{-1} ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา 150-450°C	การมี SO_2 ในระบบของปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือก เกิด ไม่ส่งผลกระทบต่อ %NO conversion แต่หาก ในระบบมี $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ทำให้ %NO conversion ลดลง

ตารางที่ 2.4 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	รายละเอียด	สรุป
Support effect of the ceria-based catalysts during NH ₃ -SCR reaction[20]	<p>CeO₂/SiO₂ ที่เตรียมด้วยวิธี so-gel</p> <p>CeO₂/Al₂O₃, CeO₂/ZrO₂ และ CeO₂/TiO₂ ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน</p>	<p>องค์ประกอบของแก๊สในระบบ</p> <p>NO 500 ppm, NH₃ 500 ppm, O₂ 5 vol%, H₂O 5 vol%, SO₂ 100 ppm และสมดุลกับ N₂</p> <p>อัตราการไหลรวมของแก๊ส</p> <p>Space velocity 60,000 ml g⁻¹h⁻¹</p> <p>ช่วงอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา</p> <p>50-500°C</p>	<p>การมี SO₂+H₂O ในระบบ NH₃ SCR ส่งผลให้ %NO conversion ลดลงไม่เกิน 25% ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา CeO₂/Al₂O₃ ที่สามารถทนต่อ SO₂+H₂O และมี %NO conversion สูงที่สุด</p>

2.5 สรุปการทบทวนวรรณกรรม

จากการทบทวนวรรณกรรมที่ผ่านมา ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดซึ่งสามารถทำการออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ สามารถทำการออกซิไดซ์โครงสร้างอะโรมาติกได้ดี และที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน สามารถเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้น ในส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาผลของ SO_2 พบว่ามีเพียงการศึกษาระบบที่มี หรือ ไม่มี SO_2 เท่านั้น ยังไม่มีการศึกษาผลของ SO_2 ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดและระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน มาทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ร่วมกับการกำจัดโทลูอิน ในแก๊สที่มีความเข้มข้นของ SO_2 ที่ต่างกัน



บทที่ 3

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและวิเคราะห์คุณลักษณะ

ในบทนี้จะกล่าวถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำวิจัย วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะ

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก โดยจะใช้แอมโมเนียมเมทวานาเตทเป็นสารตั้งต้น และใช้ TiO_2 เป็นตัวรองรับ รายละเอียดสารเคมีที่ใช้ในการทดสอบแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมออกไซด์บน TiO_2

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
ไทเทเนียมออกไซด์ Commercial grade (TiO_2 , P25)	Aeroxide
แอมโมเนียมเมทวานาเตท (NH_4VO_3) 99.99%	Aldrich
กรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	Fluka

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากนำตัวรองรับ TiO_2 ไปเผาในอากาศ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่อาจมีอยู่ออกไป หลังจากนั้นทำการปรับสภาพตัวรองรับ TiO_2 ด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่มีความเข้มข้น 0.5 M โดยเอาตัวรองรับ TiO_2 3 กรัม ไปปั่นกวนในสารละลายกรดกำมะถัน 4 ml หลังจากนั้นให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อไล่อากาศออกจากสุรพูนและให้สารละลายไปแทนที่อากาศในสุรพูน พร้อมทั้งระเหยสารละลายออกอย่างช้า ๆ จนสารละลายแห้ง จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยตั้งอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) ไว้ที่ $10^\circ\text{C}/\text{min}$

ต่อมาทำการละลายสารตั้งต้น (Precursor) คือ แอมโมเนียมเมทวานาเตท ด้วยน้ำกลั่น หากพบว่ามีความหนืดของแข็งที่ไม่ละลายเหลืออยู่ จะทำการเติมกรดออกซาลิกลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้สารตั้งต้นละลายได้ดีขึ้น จนได้สารละลายใส จากนั้นเติมตัวรองรับ TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วย

สารละลายกรดกำมะถันที่มีความเข้มข้น 0.5 M ปั่นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกันพร้อมกับให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 60°C เพื่อให้ น้ำระเหยออกอย่างช้า ๆ จนได้สารละลายที่มีลักษณะข้นหนืด แล้วนำสารละลายดังกล่าวไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังการอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกาะกลุ่มเป็นก้อน จึงต้องนำมาบดละเอียดด้วยโกร่งบดสาร จากนั้นนำไปเผาในอากาศอีกครั้งใน box furnace โดยเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min จากนั้นคงไว้ที่ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อเปลี่ยนเกลือโลหะวานาเดียมให้กลายเป็นโลหะออกไซด์

3.2 วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 โดยใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ทั้งหมด 5 วิธี ได้แก่

3.2.1 เทคนิค Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES Perk in Elmer Optima 7000DV สารตัวอย่างเตรียมโดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 มาละลายในสารละลายผสมระหว่าง กรดกำมะถันเข้มข้น 99% จำนวน 20 ml และแอมโมเนียมซัลเฟตจำนวน 15 กรัม ปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 150°C จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสารละลายใส หลังจากนั้นนำไปปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น โดยใช้ขวดปรับปริมาตรขนาด 100 ml จะได้ความเข้มข้นของสารละลายประมาณ 10 ppm

ผลการตรวจวัดหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน 0.5 M พบว่ามีปริมาณ V_2O_5 4.23 wt.%

3.2.2 เทคนิค Nitrogen Physisorption เพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2020 โดยอาศัยการดูดซับและการคายซับของ N_2 ที่อุณหภูมิ -196°C การวิเคราะห์เริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมในหลอดแก้วบรรจุตัวอย่าง ตามด้วยการกำจัดแก๊สออกจาก

พูนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้ความร้อนพร้อมทำสุญญากาศที่อุณหภูมิ 150°C จนกระทั่งทำสุญญากาศได้ระดับ จึงเริ่มให้ตัวอย่างทำการดูดซับแก๊ส N_2 ที่ $-196^\circ C$

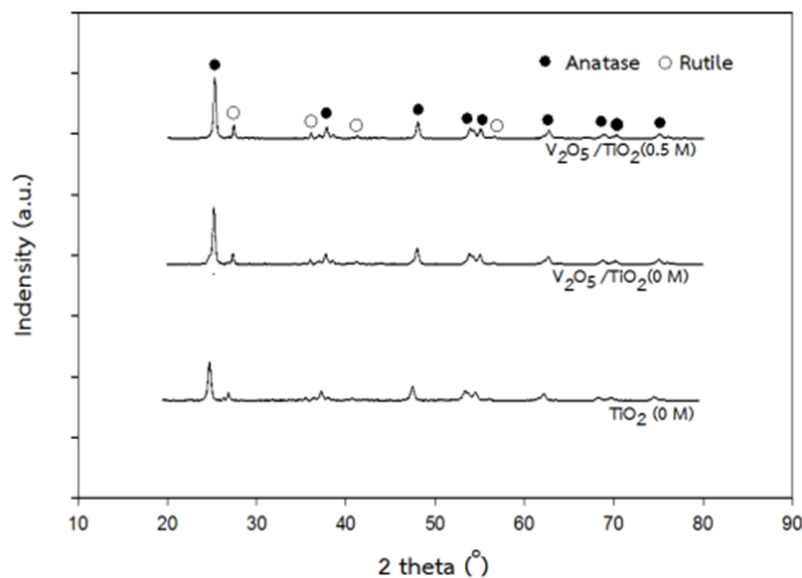
ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวรองรับ TiO_2 แสดงในตารางที่ 3.2 จากตารางจะพบว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับ TiO_2 มีพื้นที่ผิว 48.99 m^2/g แต่เมื่อมีการเติมโลหะออกไซด์ลงไปบนตัวรองรับแล้วพบว่าพื้นที่ผิวมีค่าลดลง เนื่องจากการเติมโลหะออกไซด์อาจเข้าไปอุดตันหรืออุดตันรูพรุนบางส่วนของตัวรองรับทำให้ตัวรองรับสูญเสียพื้นที่ผิวบางส่วน

ตารางที่ 3.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)
TiO_2	48.99
V_2O_5/TiO_2	38.82
V_2O_5/TiO_2 (0.5 M)	41.44

3.2.3 เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray Diffractometer เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT version 3.3 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น $CuK\alpha$ radiation (ความยาวคลื่น $\lambda = 0.154056$ นาโนเมตร) ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ 0.05 กรัม วิเคราะห์ที่มุม 2θ ระหว่าง $20-80^\circ$ โดยอัตราการเพิ่มครั้งละ $0.02^\circ/min$ ความกว้างของช่องสลิต (slit width) 0.6 mL

ผลการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่แสดงในรูปที่ 3.1 พบว่าตัวรองรับ TiO_2 ประกอบด้วยเฟสอนาเทส (anatase) และเฟสรูไทล์ (rutile) เป็นหลัก โดยมีเฟสรูไทล์เพียงเล็กน้อย เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยความเข้มข้นกรดกำมะถัน 0.5 M พบว่า ไม่เห็นตำแหน่งพิกของ V_2O_5 เนื่องจากมีการกระจายตัวได้ดีทำให้ไม่พบผลึกของ V_2O_5



รูปที่ 3.1 รูปแบบผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ V_2O_5/TiO_2 ด้วยเทคนิค XRD

3.2.4 เทคนิคแอมโมเนีย NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) เพื่อวัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ในการวิเคราะห์โดยอาศัยการดูดซับและการคายซับ NH_3 การวิเคราะห์เริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ลงในหลอดแก้วรูปตัวยู จากนั้นทำการไล่แก๊สทุกชนิดที่ไม่ใช่ฮีเลียมออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยผ่านแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 ml/min ที่อุณหภูมิ 220°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการปรับลดอุณหภูมิลงเป็น 120°C ก่อนให้ตัวอย่างทำการดูดซับ NH_3 ด้วยการผ่าน NH_3 เข้มข้น 0.15% ในฮีเลียม ที่อัตราการไหล 25 ml/min เป็นเวลา 30 นาที จนตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวไปด้วย NH_3 เมื่อครบกำหนดเวลาก็ทำการไล่ NH_3 ที่ไม่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยแก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิตัวอย่างเป็น 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min และคงอุณหภูมิไว้ที่ 500°C เป็นเวลา 70 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการคายซับ NH_3 แล้วทำการปรับลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง โดยสัญญาณที่แสดงการคายซับของ NH_3 สามารถนำมาหาปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่คายซับ NH_3 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C

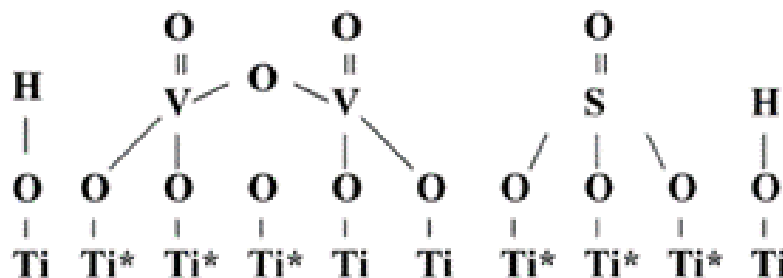
จำนวนตำแหน่งที่เป็นกรดคำนวณได้จากปริมาณ NH_3 ที่พื้นผิวคายซับออกมาจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการวิเคราะห์ ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3 ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะใช้อุณหภูมิในการวิเคราะห์ได้สูงสุดเพียง 500°C เพราะถ้าหากใช้อุณหภูมิสูงกว่านี้จะทำให้ตัวรองรับเกิด

การเปลี่ยนเฟสจากเฟสอนาเทสไปเป็นเฟสรูโหลได้ ดังนั้นในการวัดความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดด้วยเทคนิค NH_3 -TPD จึงบอกได้เพียงปริมาณ NH_3 ที่พื้นผิวคายซับออกมาจนถึงอุณหภูมิ 500°C ส่วนปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่แรงกว่านี้ (อุณหภูมิมากกว่า 500°C) ต้องดูจากผลต่างระหว่างปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดจากการดูดซับไพริดีนลบด้วยการดูดซับของ NH_3 ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C ซึ่งผลต่างนี้จะบ่งบอกถึงปริมาณ NH_3 ที่คงเหลืออยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

3.2.5 เทคนิคการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption) เพื่อวัดปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดปริมาณความเป็นกรดด้วยเทคนิคนี้เป็นการบ่งบอกปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการดูดซับไพริดีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม บรรจุในท่อรูปตัวยูในเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (TCD) ใช้แก๊ส N_2 เป็น carrier gas ด้วยอัตราไหล 25 ml/min ใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นเชื้อเพลิงสำหรับ FID โดยตั้งอุณหภูมิคอลัมน์ไว้ที่ 150°C จากนั้นฉีดไพริดีน $0.2 \mu\text{l}$ เข้าเครื่องโครมาโทกราฟีไปเรื่อย ๆ จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว (ปริมาณไพริดีนขาออกคงที่) ปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดสามารถคำนวณได้จากผลรวมของผลต่างไพริดีนที่ดูดซับจนอิ่มตัวกับปริมาณไพริดีนที่เหลือจากการดูดซับแต่ละครั้ง

จากตารางที่ 3.3 พบว่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดของตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ จะมีความเป็นกรดน้อยกว่าตัวรองรับที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ V_2O_5 มีขนาดไอออนที่ใหญ่และมีสัดส่วนของ O_2 สูงทำให้ไปบดบังตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวรองรับ จึงทำให้เห็นปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวรองรับลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดจะสูงขึ้นตามความเข้มข้นของการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน โดยคาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันน่าจะมีโครงสร้างดังรูปที่ 3.2 จะเห็นว่าสารประกอบซัลเฟต (SO_4^{2-}) ที่มีความเป็นกรดจะไปเกาะอยู่บนตัวรองรับ ส่งผลให้ปริมาณความเป็นกรดสูงขึ้น



รูปที่ 3.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (V_2O_5) บนตัวรองรับ (TiO_2) ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน

ตารางที่ 3.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนตำแหน่งที่เป็นกรด ($\mu\text{mol H}^+/\text{g}$)		
	Pyridine	$\text{NH}_3\text{-TPD}$	
		อุณหภูมิ $\leq 500^\circ\text{C}$	อุณหภูมิ $\geq 500^\circ\text{C}$
$\text{TiO}_2(0 \text{ M})$	136.10	4.97	131.13
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2(0.5 \text{ M})$	81.03	21.79	59.24

บทที่ 4

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลการทดสอบ

ในบทนี้ให้รายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมีและแก๊สที่ใช้การทดสอบระบบการทำปฏิกิริยา รวมทั้งระเบียบวิธีการทดสอบในหัวข้อ 4.1-4.6 ตามด้วยผลการทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ในสภาวะการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ

4.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ

สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี/แก๊ส	บริษัทผู้ผลิต
Toluene (99 .5%)	Aldrich
O ₂ (≥ 99.9)	Linde
N ₂ (99.999%)	Linde
SO ₂ (10000 ppm ใน N ₂)	BOC Scientific
NO (1000 ppm ใน N ₂)	BOC Scientific
NH ₃ (10000 ppm ใน N ₂)	BOC Scientific
He (99.999%)	Linde
Air Zero (Zero grade)	Linde
H ₂ (99.999%)	Linde

4.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดสอบ

ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการทดสอบ จะทำการนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ หลังจากนั้นทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในแก๊สผสมที่ประกอบด้วย O₂ เข้มข้น 15 %vol ใน N₂ ที่อัตราไหล 200 mL/min ที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้มั่นใจว่าเกลือสารอินทรีย์ส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ได้สลายตัวไปจนหมด ซึ่งการเผาใน box furnace นั้นอาจมีปัญหาที่

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ทางด้านล่างของถ้วยเซรามิกไม่ได้สัมผัสกับอากาศ จึงทำให้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ได้ไม่สมบูรณ์

4.3 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยากำจัดโทลูอิน

4.3.1 ระเบียบวิธีการทำการทดสอบ

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (tubular fixed-bed reactor) ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless, SS 304) ในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C แก๊สผสมที่ใช้ในการทดสอบมีอัตราการไหลรวม 200 mL/min

โทลูอิน (ของเหลว) ถูกบรรจุอยู่ใน saturator ซึ่งควบคุมอัตราการระเหยกลายเป็นไอของโทลูอิน โดยรักษาอุณหภูมิของ saturator ให้คงที่ ใช้ N₂ เป็น carrier gas ในการพาไอโทลูอินออกจาก saturator ซึ่งใช้วาล์ว needle valve ในการควบคุมอัตราการไหลของโทลูอินก่อนเข้าท่อปฏิกรณ์

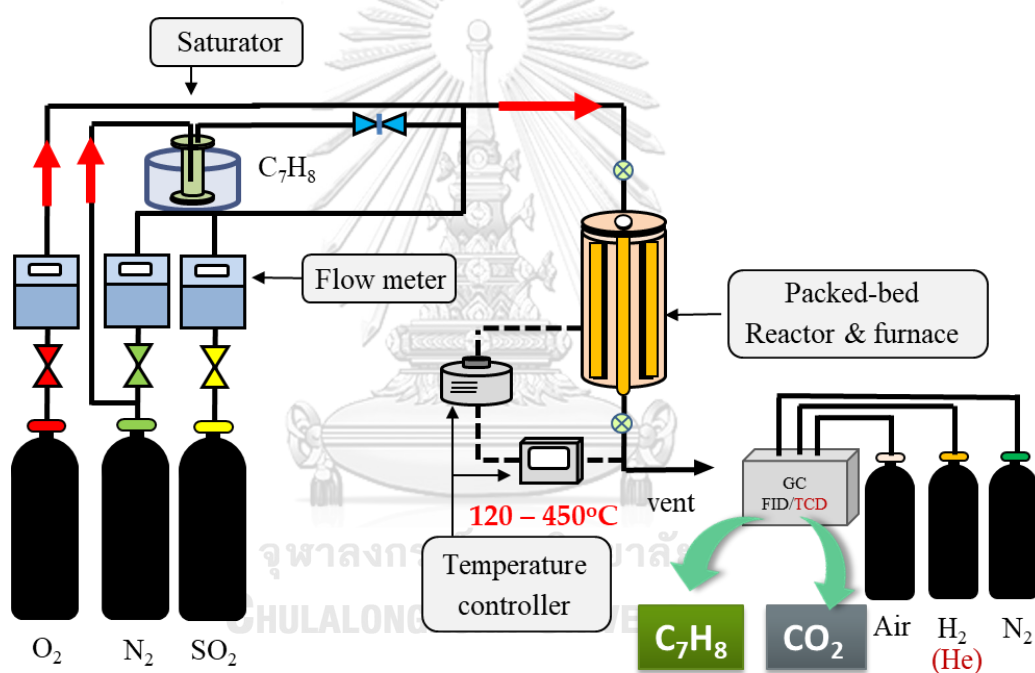
การวัดความว่องไวในการกำจัดโทลูอิน ใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วย O₂ เข้มข้น 5 หรือ 15 %vol, SO₂ เข้มข้น 30, 90 และ 150 ppm, โทลูอิน 200 ppm และส่วนที่เหลือเป็น N₂ โดยมีอัตราการไหลรวม 200 mL/min

การวัดความเข้มข้นของโทลูอิน ใช้การเก็บแก๊สตัวอย่างปริมาตร 1 mL ทางด้านขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ วัดความเข้มข้นโทลูอินด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionisation Detector (FID) และคอลัมน์ชนิด Chromosorb WAW อุณหภูมิคอลัมน์ที่ 130°C มี N₂ เป็น carrier gas ความดันของแก๊สไนโตรเจนด้านขาเข้าคอลัมน์ 75 kPa แก๊สไฮโดรเจนและอากาศจะใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยความดันขาเข้า Column ของแก๊สไฮโดรเจนและอากาศที่ 50 และ 100 kPa ตามลำดับ พื้นที่ใต้กราฟโทลูอินสามารถนำมาคำนวณหา %Toluene conversion ดังสมการที่ 4.1

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

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

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



รูปที่ 4.1 แผนผังระบบการทดสอบการกำจัดโทลูอิน

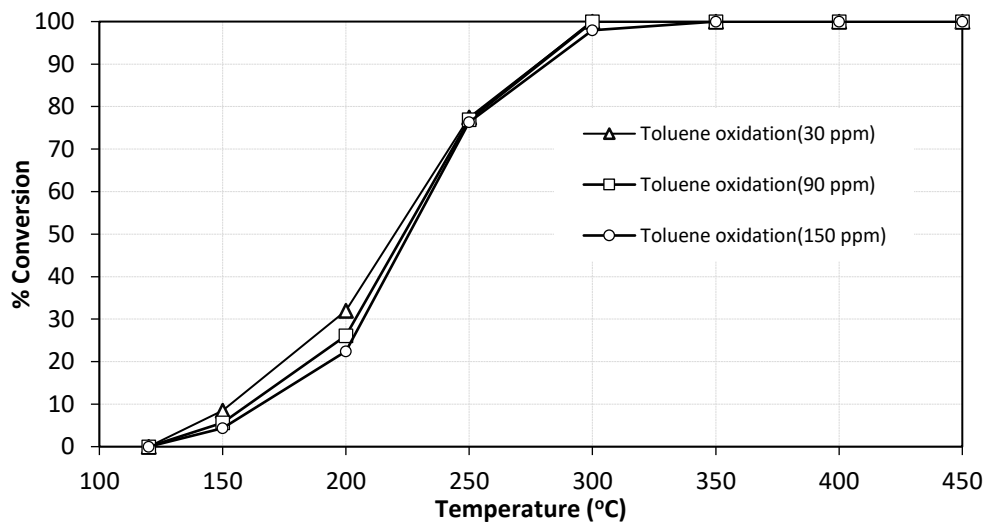
4.3.2 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เป็นปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน โดยเริ่มการทดสอบตั้งแต่อุณหภูมิ 120 ถึง 450°C พบว่าความสามารถในการกำจัดโทลูอิน (%Toluene conversion) และการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ (%CO₂ selectivity) เพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นในทุกความเข้มข้น SO₂ ทั้งในระบบที่มี O₂ 5% และ 15% ดังแสดงในรูปที่ 4.4-4.5 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา

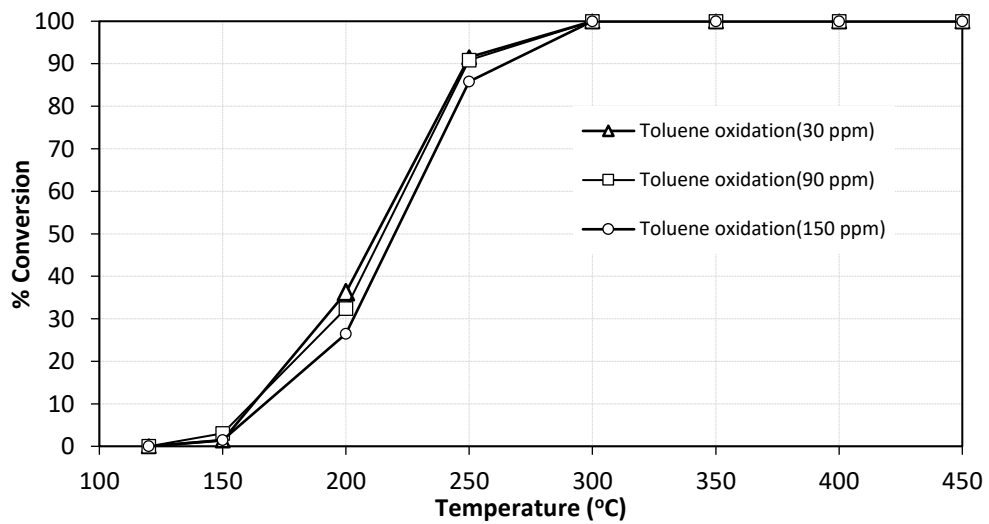
มีความสามารถในการเริ่มกำจัดโทลูอีนได้ดีที่อุณหภูมิ 250°C และให้ค่า %Toluene conversion สูงถึง 100% ที่อุณหภูมิ 300°C โดยจะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำจะไม่เห็นการเกิด CO₂ เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิต่ำจะเห็นผลไม่ชัดเจนแต่สามารถเห็นผลอย่างชัดเจนในช่วงอุณหภูมิสูง ที่อุณหภูมิใด ๆ ค่า %Toluene conversion จะสูงกว่าค่า %CO₂ selectivity เสมอเนื่องจากการสลายพันธะของโทลูอีนนั้นสามารถเลือกเกิดเป็นอย่างอื่นได้นอกจาก CO₂

ในส่วนของปฏิกิริยากำจัดโทลูอีนนั้นพบว่า (รูปที่ 4.2-4.3) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ความเข้มข้น SO₂ ไม่ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน ในส่วนของการเลือกเกิดของโทลูอีนไปเป็น CO₂ เนื่องจากโทลูอีนเป็นสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ จึงมีปฏิกิริยาหลายขั้นตอนที่ผ่านการเกิดสารมัธยันต์ต่าง ๆ (เช่น benzoic acid ที่พบตกค้างในระบบท่อด้านขาออกเมื่อทำการทดสอบต่อเนื่องติดต่อกันเป็นเวลานาน) ปริมาณ CO₂ ด้านขาออกที่วัดได้จึงเป็นตัวบ่งบอกที่ดีว่าการกำจัดโทลูอีนนั้นมีประสิทธิภาพมากน้อยเพียงใด กล่าวคือถ้าพบว่าสัดส่วนโทลูอีนที่เปลี่ยนไปเป็น CO₂ เพิ่มขึ้น ก็แสดงว่าการกำจัดโทลูอีนนั้นทำได้ดีขึ้น ผลการทดสอบในรูปที่ 4.4-4.5 แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้น SO₂ ส่งผลทางลบต่อการเปลี่ยนโทลูอีนให้กลายเป็น CO₂ อันเป็นผลจากการที่ benzoic acid ที่สารมัธยันต์ตัวหนึ่งที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอีนมีฤทธิ์เป็นเบสที่ลดต่ำลง (ความเป็นเบสของ benzoic acid อยู่ที่โครงสร้างที่เป็นวงแหวนที่แสดงฤทธิ์เป็นเบสลิวิสอย่างอ่อน) เมื่อพื้นผิวมีความเป็นกรดที่สูงขึ้นจึงทำให้การดูดซับ benzoic acid ทำได้น้อยลง การเปลี่ยนสารมัธยันต์ให้กลายเป็น CO₂ จึงเกิดได้น้อยตามไปด้วย

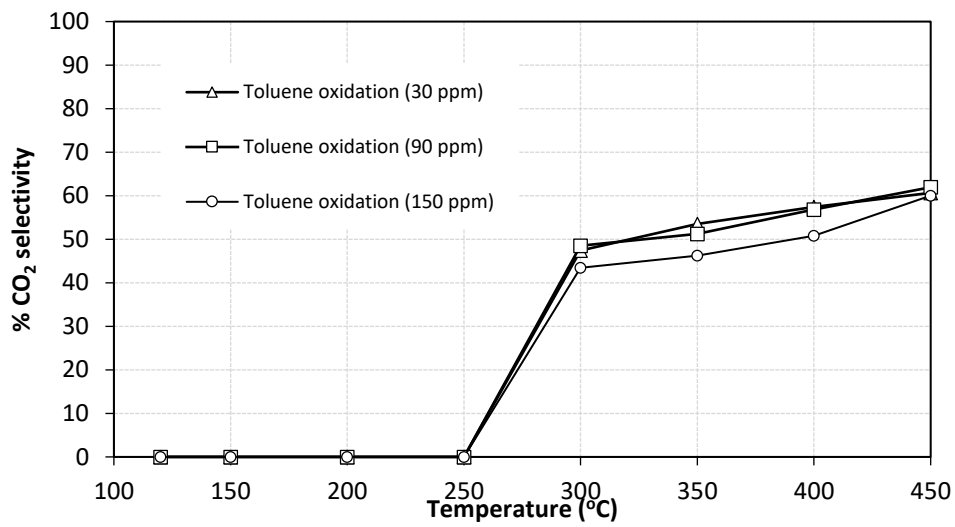
ความเข้มข้น O₂ ที่ลดลงส่งผลต่อการออกซิไดซ์โทลูอีนตรงไปเป็น CO₂ และการออกซิไดซ์โทลูอีนผ่านทางกรเกิดกรดเบนโซอิก (ต่อด้วยการออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกไปเป็น CO₂) ให้ต่ำลงด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.6-4.11 จะเห็นได้ว่าการกำจัดโทลูอีนและการเลือกเกิดของโทลูอีนไปเป็น CO₂ ต่ำลง



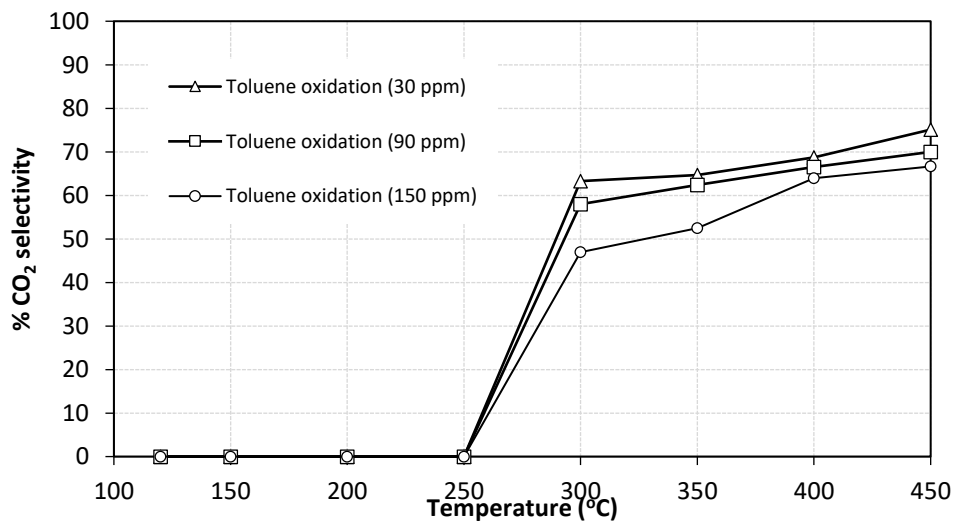
รูปที่ 4.2 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 5% ในระบบ
กำจัดโทลูอิน



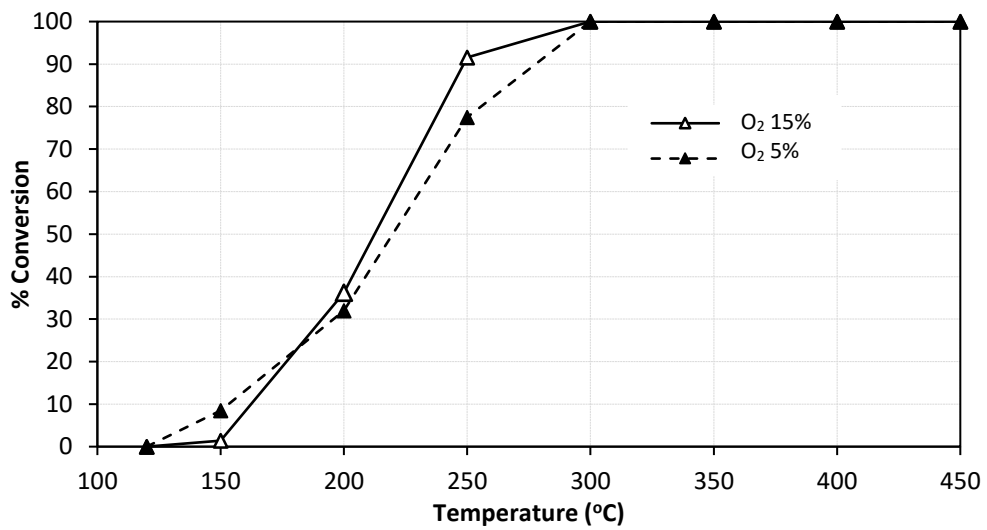
รูปที่ 4.3 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 15% ในระบบ
กำจัดโทลูอิน



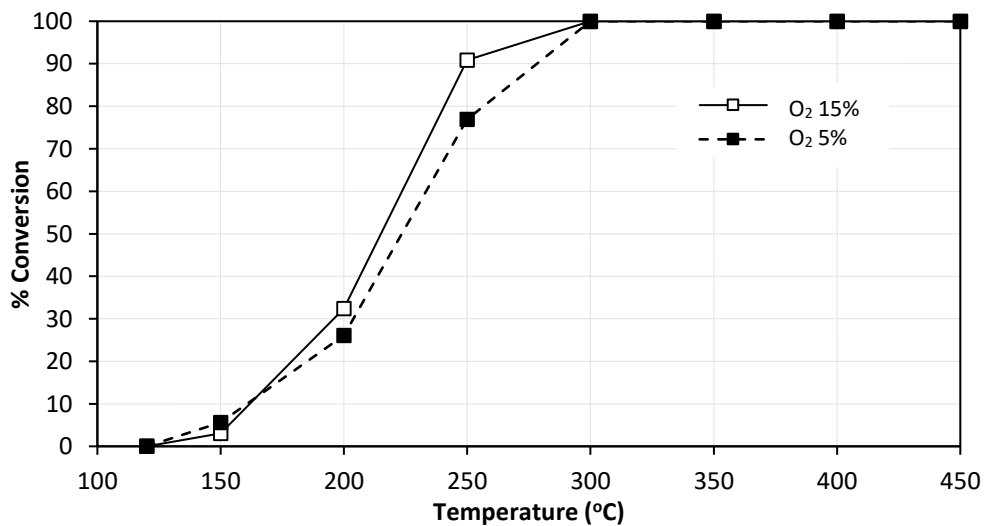
รูปที่ 4.4 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 5% ในระบบกำจัดโทลูอิน



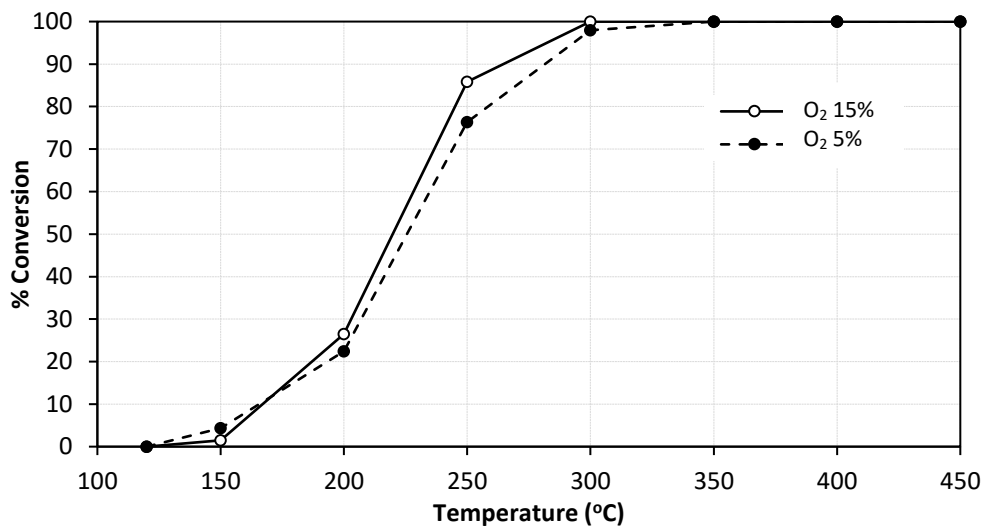
รูปที่ 4.5 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 15% ในระบบกำจัดโทลูอิน



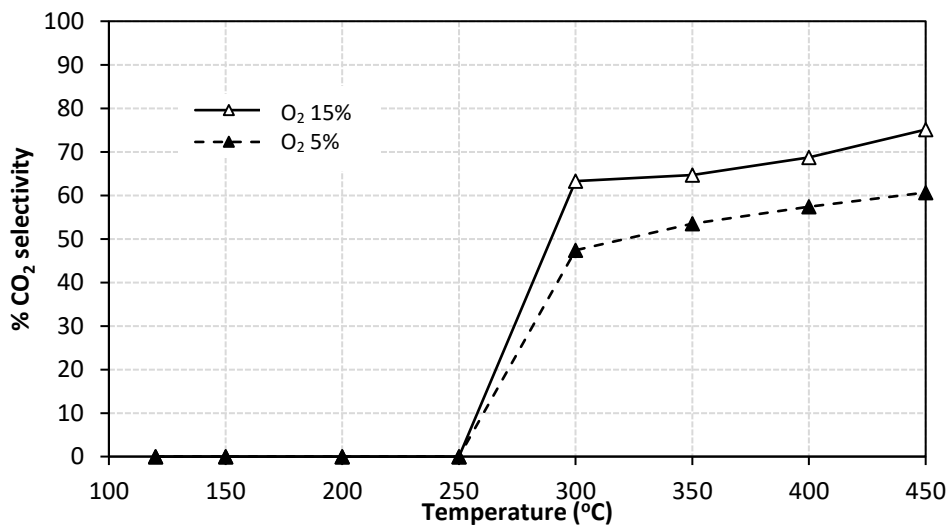
รูปที่ 4.6 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 30 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน



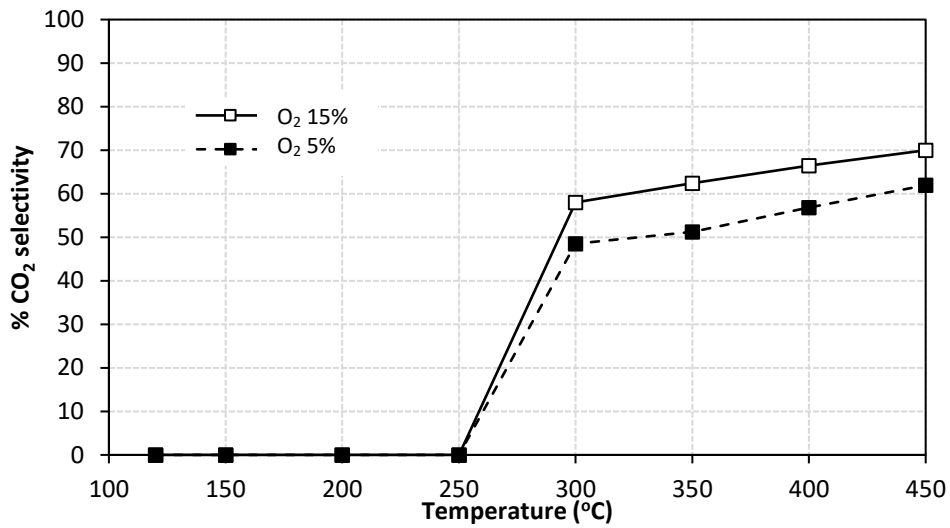
รูปที่ 4.7 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 90 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน



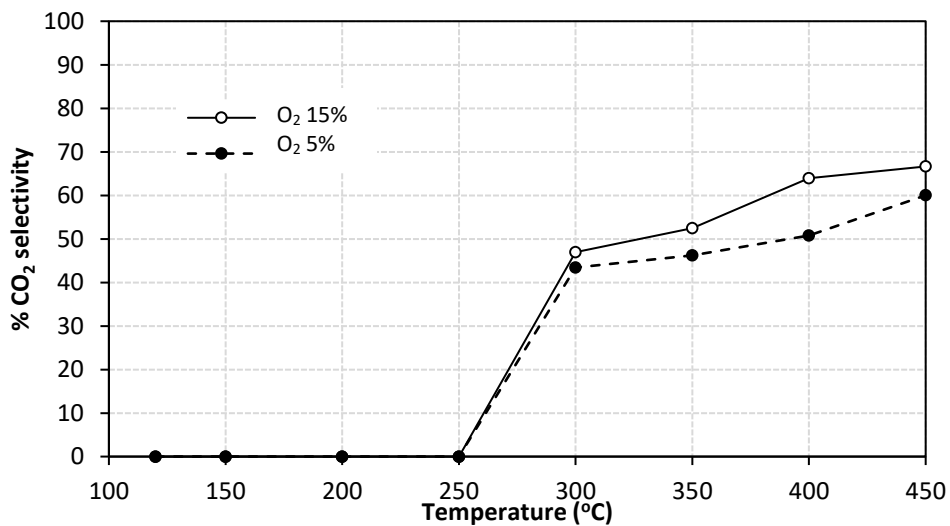
รูปที่ 4.8 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 150 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน



รูปที่ 4.9 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 30 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน



รูปที่ 4.10 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 90 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน



รูปที่ 4.11 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 150 ppm ในระบบกำจัดโทลูอิน

4.4 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัด NO ด้วยปฏิกิริยา NH₃-SCR

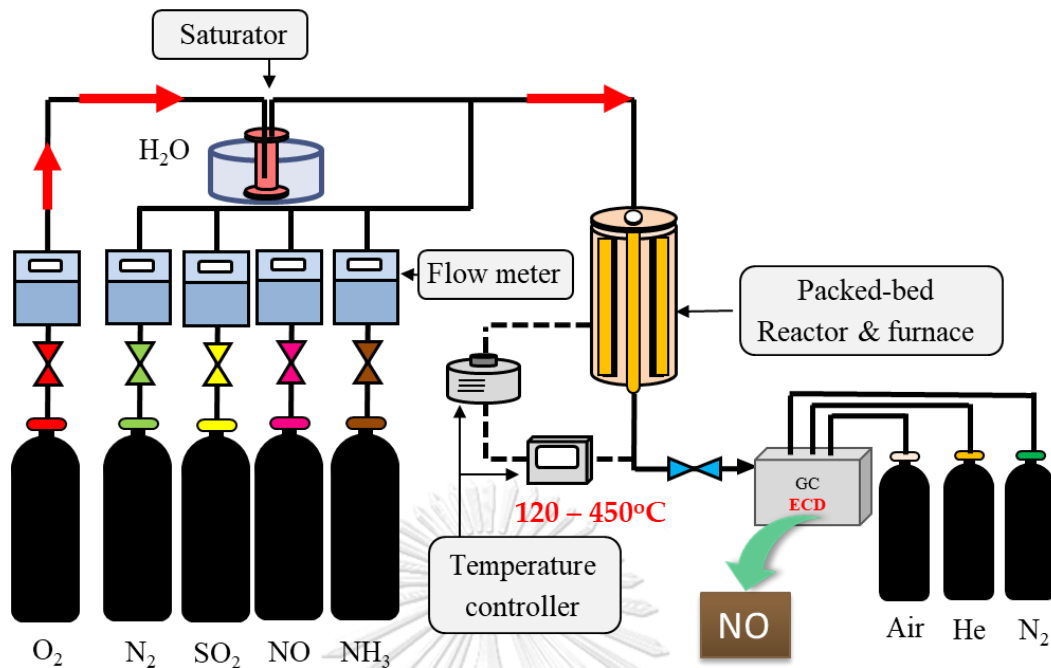
4.4.1 ระเบียบวิธีการทำการทดสอบ

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม SS 304 ในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C แก๊สผสมที่ใช้ในการทดสอบมีอัตราไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วย O₂ เข้มข้น 5 %vol หรือ 15 %vol, NO 120 ppm, NH₃ 120 ppm, ไอน้ำ 5 %vol (ในกรณีที่ O₂ เข้มข้น 5 %vol) หรือ 15 %vol (ในกรณีที่ O₂ เข้มข้น 15 %vol), SO₂ เข้มข้น 30 ppm 90 ppm 150 ppm โดยส่วนที่เหลือเป็น N₂

ไอน้ำมาจากน้ำที่ถูกบรรจุอยู่ใน saturator โดยให้ความร้อนกับ saturator ผ่านน้ำอุณหภูมิ 80°C เพื่อให้น้ำระเหยกลายเป็นไอน้ำ และใช้ O₂ เป็น carrier gas ในการพาไอน้ำออกจาก saturator

ในการวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์หลังทำปฏิกิริยากับ NH₃ นั้นจะใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) คอลัมน์ชนิด Hayesep DB โดยใช้อุณหภูมิตรวจวัด 200°C อุณหภูมิคอลัมน์ที่ 40°C มีไนโตรเจนเป็น carrier gas และความดันของแก๊สไนโตรเจนเข้า detector 240 kPa สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟโดยกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่ามาตรฐาน และที่สภาวะอุณหภูมิต่าง ๆ จะถูกนำมาเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งจะได้ %NO conversion ที่อุณหภูมิการทดสอบนั้น ๆ ดังสมการที่ 3.1 โดยแผนผังระบบกำจัด NO ด้วยปฏิกิริยา NH₃-SCR ดังรูปที่ 3.3

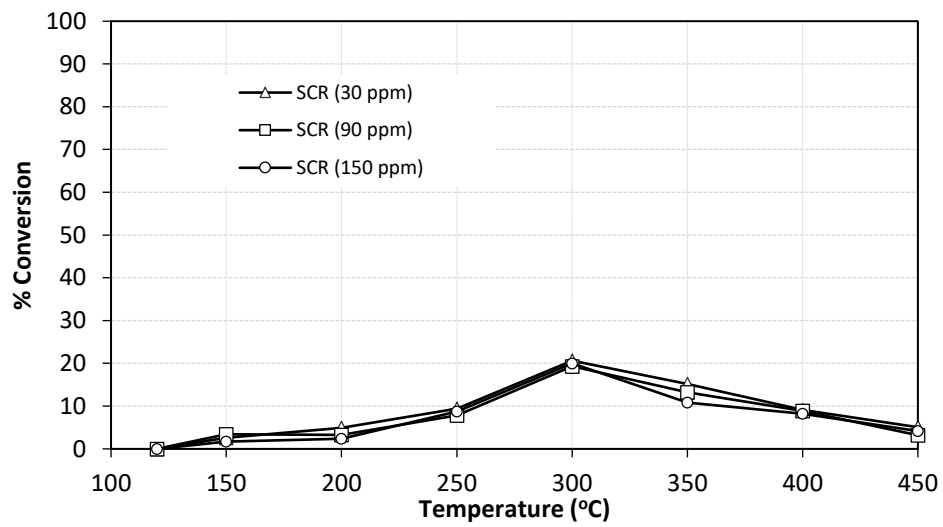
$$\%NO \text{ conversion} = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100 \quad (3.1)$$



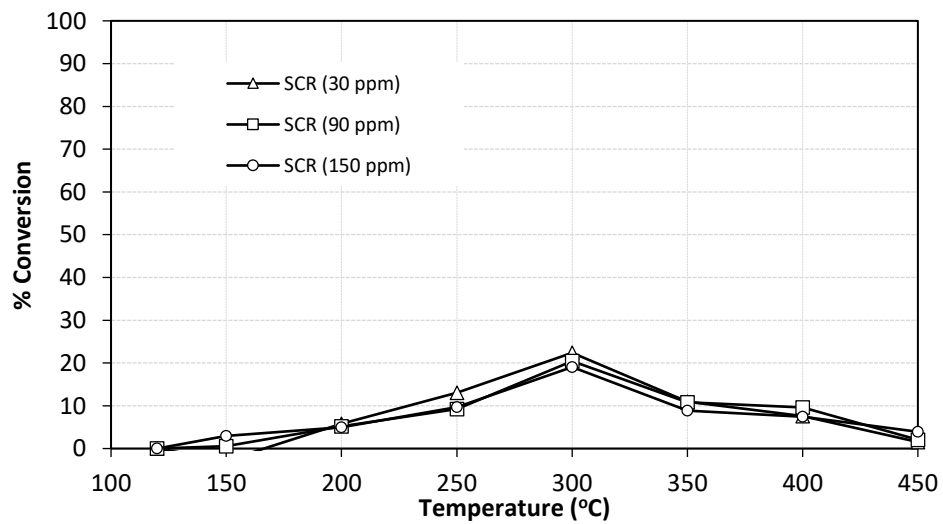
รูปที่ 4.12 แผนผังการกำจัด NO

4.4.2 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

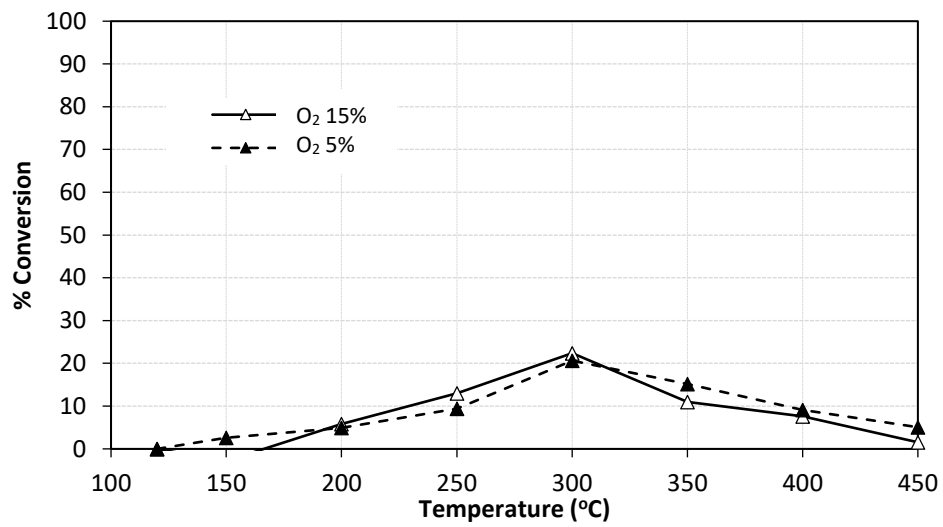
ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัด NO (NH_3 -SCR) ดังรูปที่ 4.13-4.17 พบว่า %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิหนึ่งก่อนจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นไปอีก อันเป็นผลจากปฏิกิริยา ammonia oxidation ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง การที่ NH_3 บางส่วนเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์กับ O_2 เกิดเป็น NO เพิ่มในระบบ ทำให้เห็น %NO conversion ลดลงโดยที่ 300°C เป็นอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัด NO ได้ดีที่สุด ในส่วนผลความเข้มข้นของ SO_2 และ O_2 มีผลต่อ %NO conversion น้อยมาก เมื่อเทียบกับการเพิ่มความเข้มข้นของ SO_2 5 เท่า (จาก 30 เป็น 150 ppm) และการลดความเข้มข้นของ O_2 3 เท่า (15 เป็น 5 %vol)



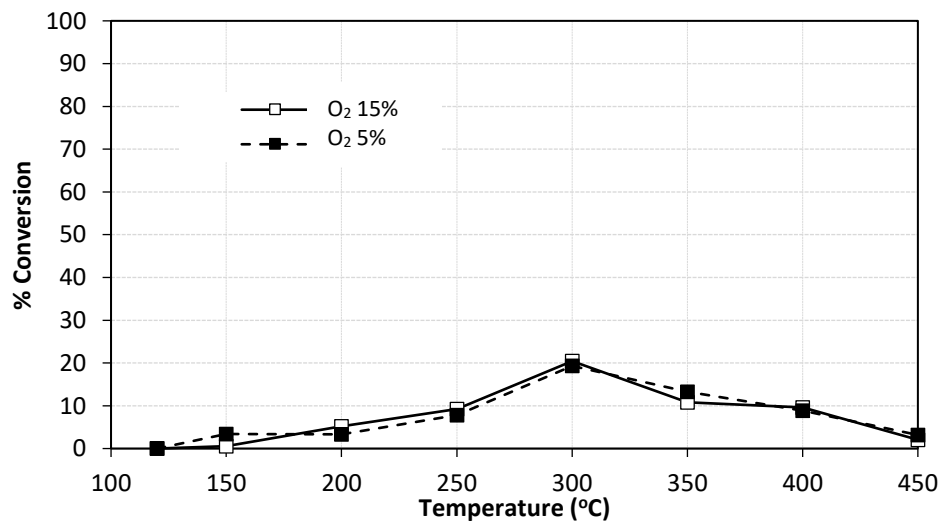
รูปที่ 4.13 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O_2 5% ในระบบ
ปฏิกิริยาเดี่ยว NH_3 -SCR



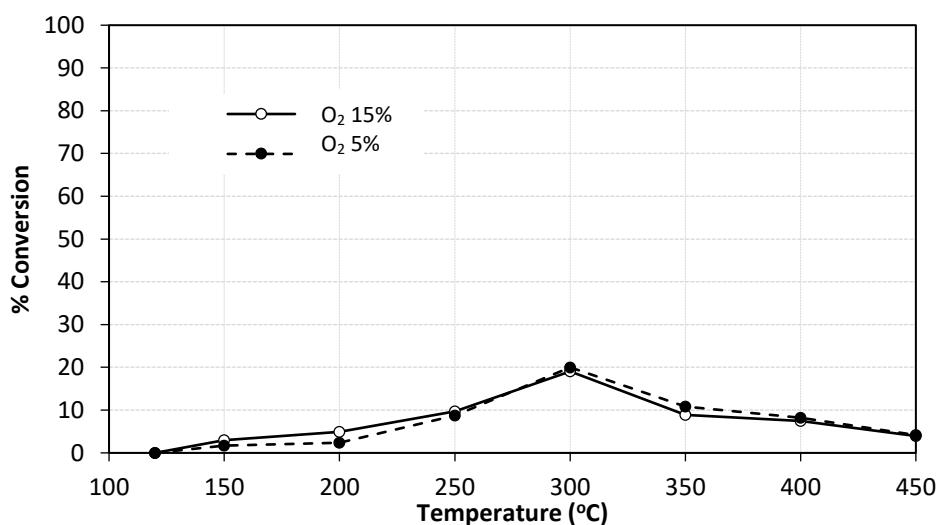
รูปที่ 4.14 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O_2 15% ในระบบ
ปฏิกิริยาเดี่ยว NH_3 -SCR



รูปที่ 4.15 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 30 ppm ในระบบ
ปฏิกิริยาเดี่ยว NH₃-SCR



รูปที่ 4.16 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 90 ppm ในระบบ
ปฏิกิริยาเดี่ยว NH₃-SCR



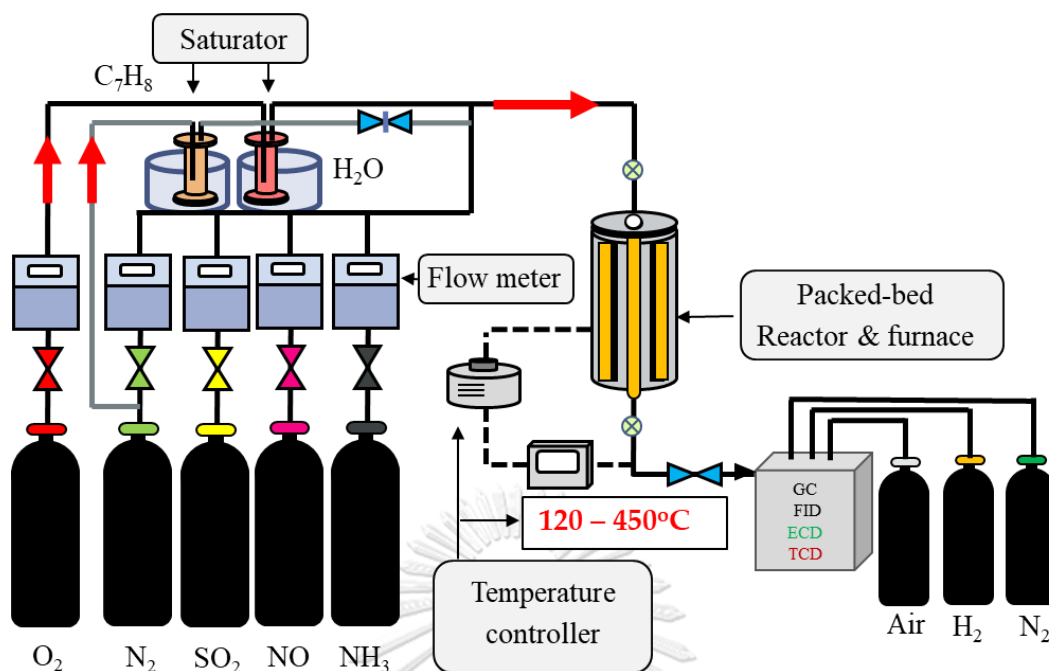
รูปที่ 4.17 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 150 ppm ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว NH₃-SCR

4.5 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน

4.5.1 ระเบียบวิธีการทำการทดสอบ

การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาร่วมคือ ระบบที่รวมปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดร่วมกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน เริ่มจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม SS 304 ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120-450°C แก๊สผสมที่ใช้ในการทดสอบมีอัตราไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วย O₂ เข้มข้น 5 %vol หรือ 15 %vol, NO 120 ppm, NH₃ 120 ppm, ไอน้ำ 5 %vol (ในกรณีที่ O₂ เข้มข้น 5 %vol) หรือ 15 %vol (ในกรณีที่ O₂ เข้มข้น 15 %vol), โทลูอิน 200 ppm, SO₂ เข้มข้น 30 ppm 90 ppm 150 ppm โดยส่วนที่เหลือเป็น N₂

การวัดประสิทธิภาพในการกำจัด NO โทลูอิน และการเกิด CO₂ ใช้วิธีการตรวจวัดและการคำนวณเช่นเดียวกับในปฏิกิริยา NH₃-SCR และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

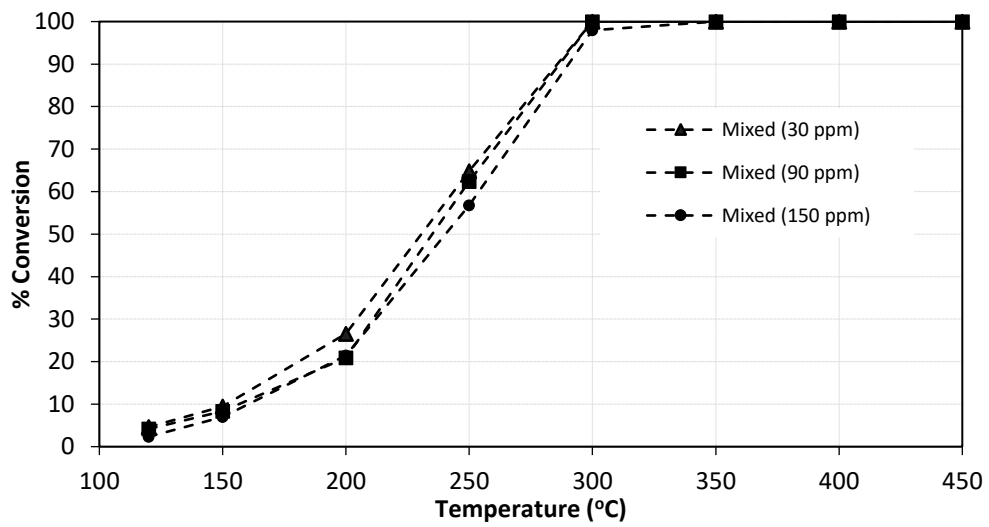


รูปที่ 4.18 แผนผังการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีน

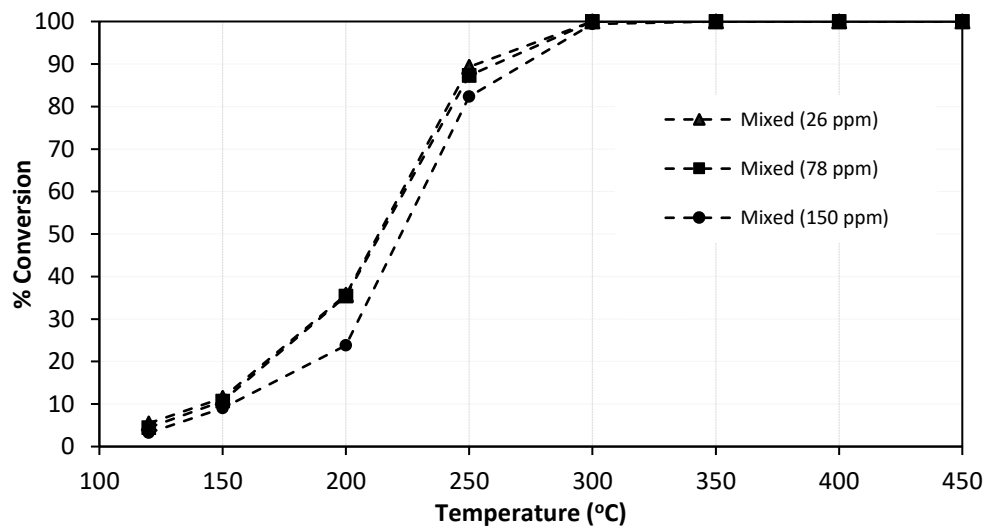
4.5.2 ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดสอบพบว่า ความสามารถในการกำจัดโทลูอีน (%Toluene conversion) และการเลือกเกิดของโทลูอีนไปเป็น CO_2 (% CO_2 selectivity) เพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นในทุกความเข้มข้น SO_2 ทั้งในระบบที่มี O_2 5% หรือ 15% ดังแสดงในรูปที่ 4.19-4.22 จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา มีความสามารถในการเริ่มกำจัดโทลูอีนได้ดีที่อุณหภูมิ 250°C และให้ค่า %Toluene conversion สูงถึง 100% ที่อุณหภูมิ 300°C โดยจะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำจะไม่เห็นการเกิด CO_2 ความเข้มข้น SO_2 ที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน แต่ส่งผลทางลบต่อการเปลี่ยนโทลูอีนให้กลายเป็น CO_2 เช่นเดียวกับในระบบการกำจัดโทลูอีน (หัวข้อ 4.3) และยังส่งผลกระทบบที่ทำให้การกำจัด NO ลดต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 4.23-4.24

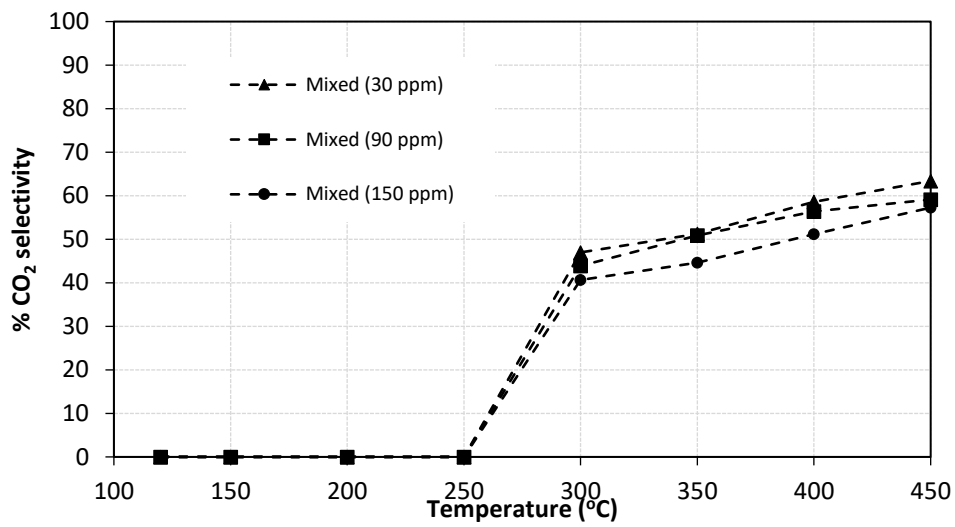
ความเข้มข้น O_2 ที่ลดลงส่งผลต่อการออกซิไดซ์โทลูอีนไปเป็น CO_2 การออกซิไดซ์โทลูอีนผ่านทางกรเกิดกรดเบนโซอิก (ต่อด้วยการออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกไปเป็น CO_2) และการรีดิวซ์ NO เพราะเป็นการลด O_2 ที่เข้าทำปฏิกิริยาให้ต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 4.25-4.33 จะเห็นได้ว่าเมื่อความเข้มข้น O_2 ต่ำลง ความสามารถในการกำจัดโทลูอีน การเลือกเกิดของโทลูอีนไปเป็น CO_2 และการกำจัด NO ต่ำลงตามไปด้วย



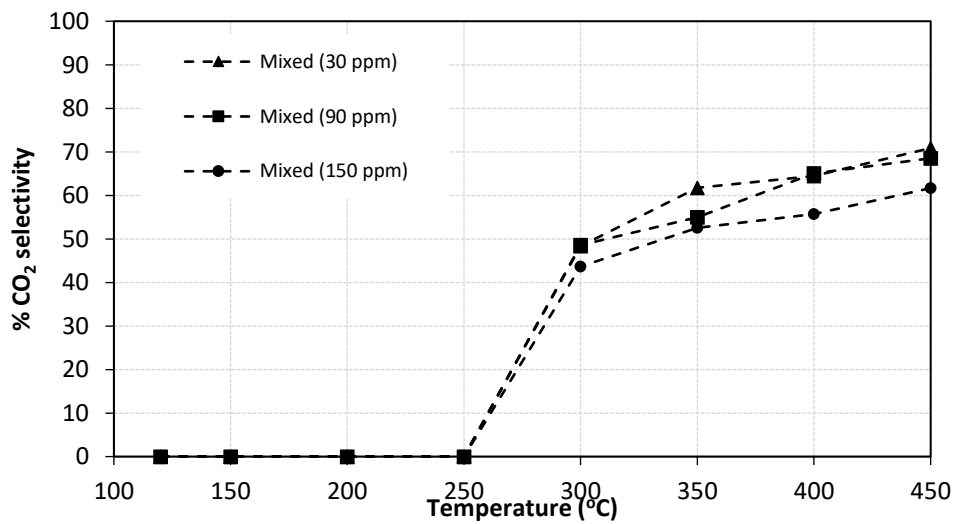
รูปที่ 4.19 ความสามารถในการออกซิไดซ์โพลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O_2 5% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโพลูอิน



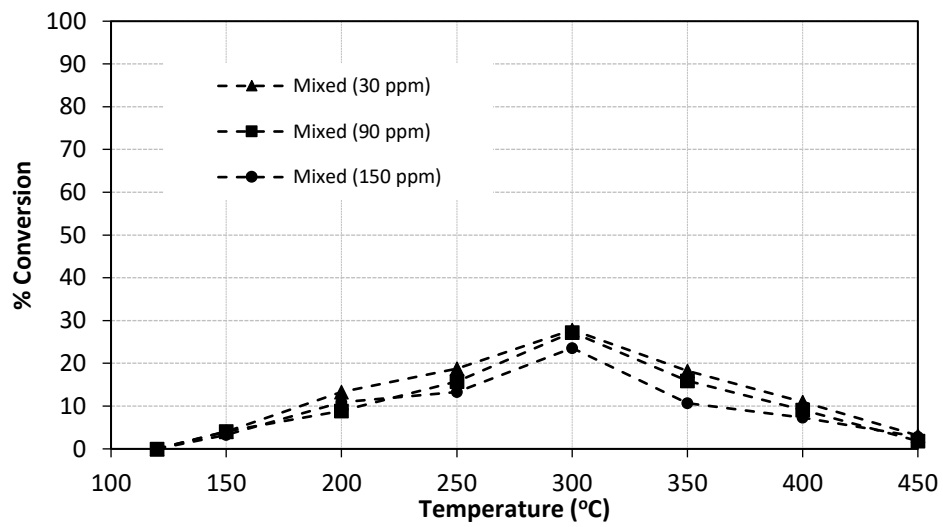
รูปที่ 4.20 ความสามารถในการออกซิไดซ์โพลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O_2 15% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโพลูอิน



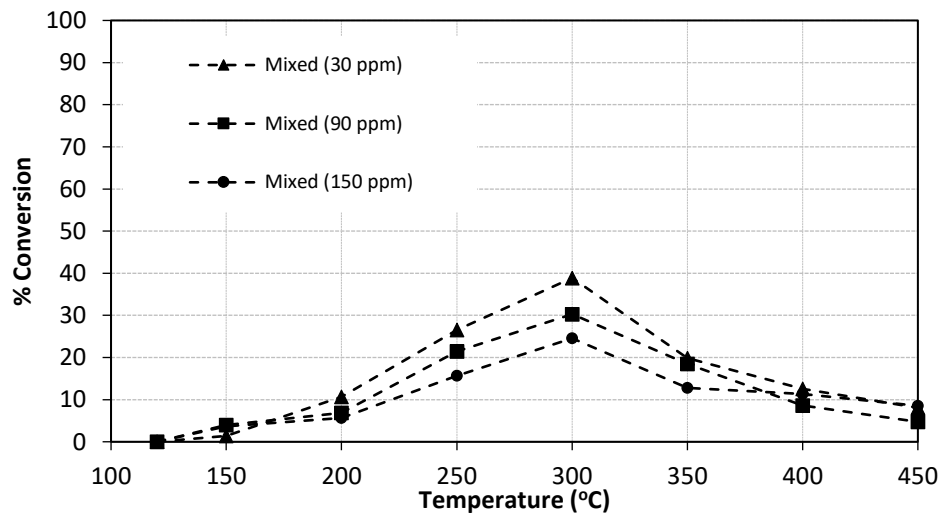
รูปที่ 4.21 ความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 5% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน



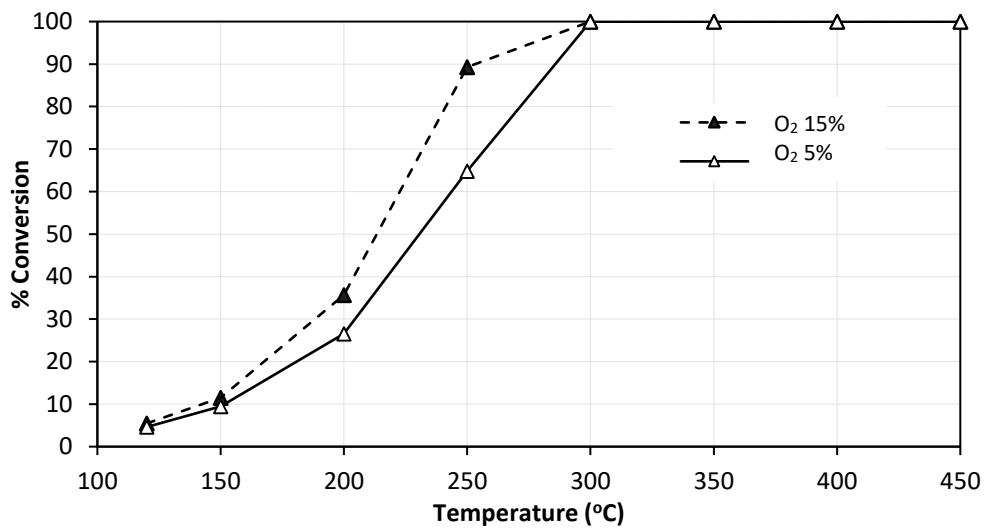
รูปที่ 4.22 ความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 15% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน



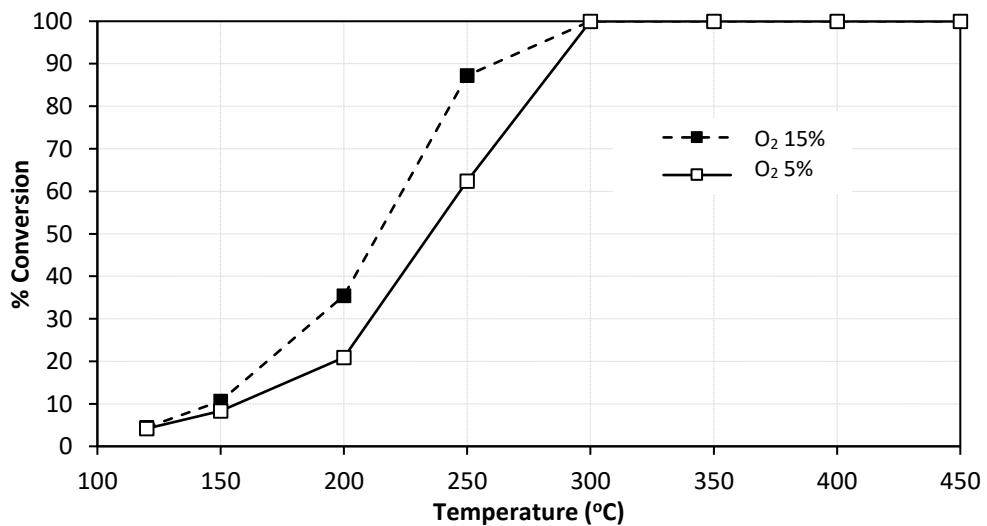
รูปที่ 4.23 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 5% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีน



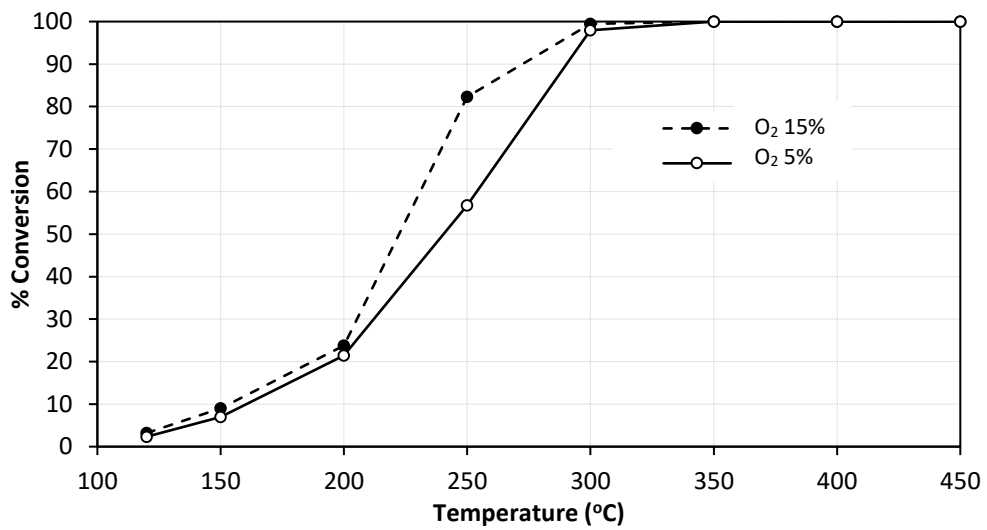
รูปที่ 4.24 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 15% ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีน



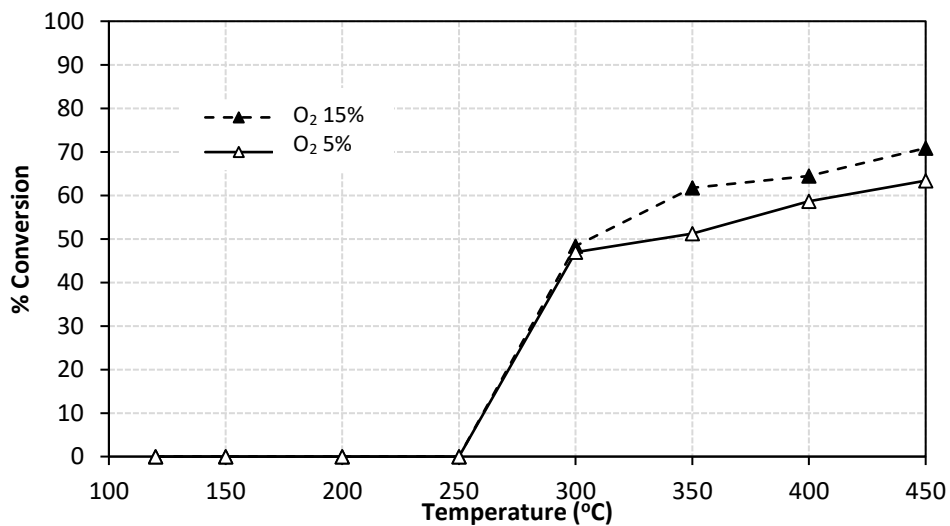
รูปที่ 4.25 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO_2 30 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน



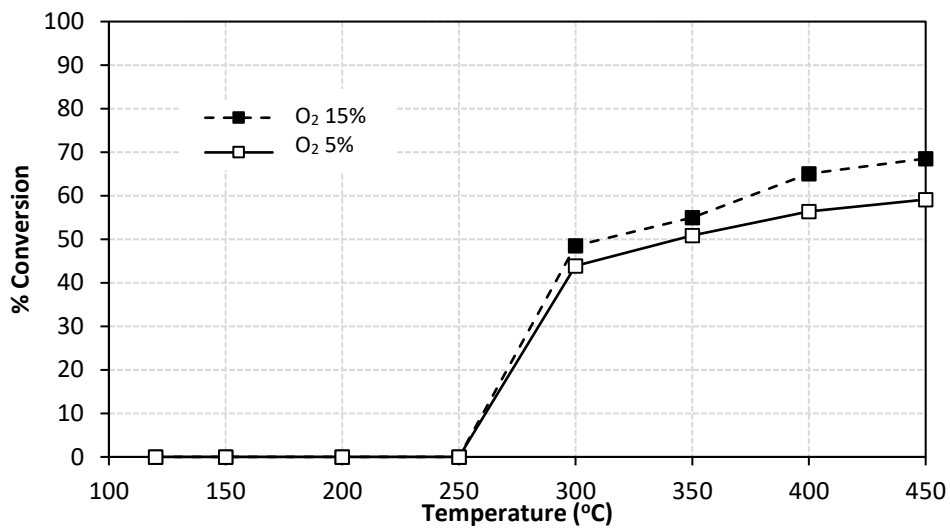
รูปที่ 4.26 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO_2 90 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน



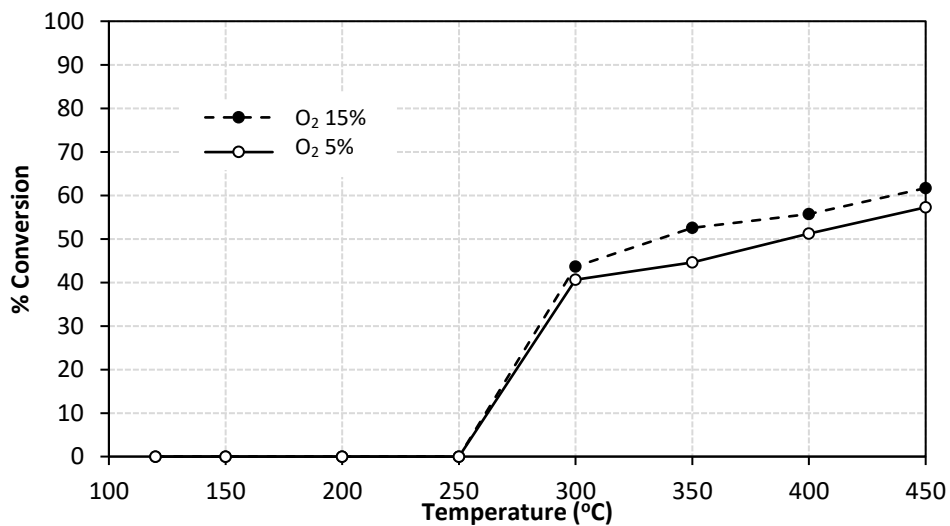
รูปที่ 4.27 ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO_2 150 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน



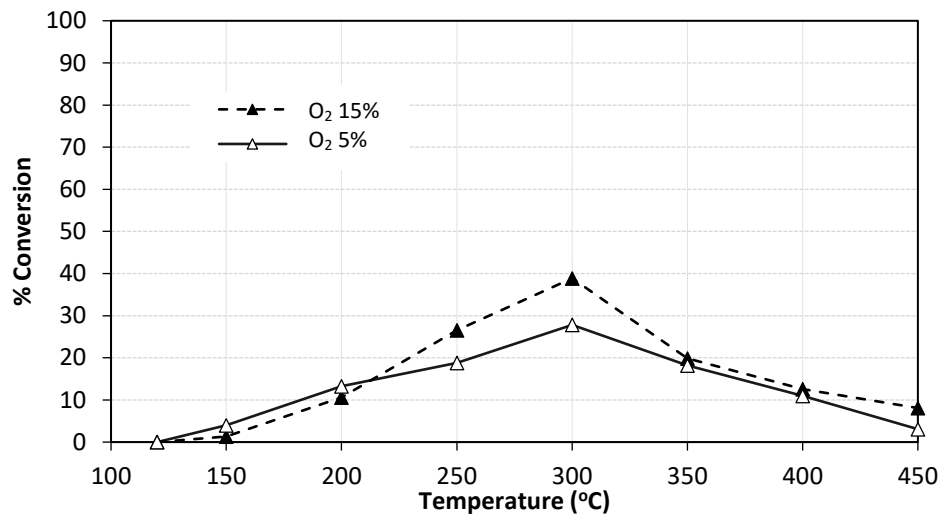
รูปที่ 4.28 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO_2 ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO_2 30 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน



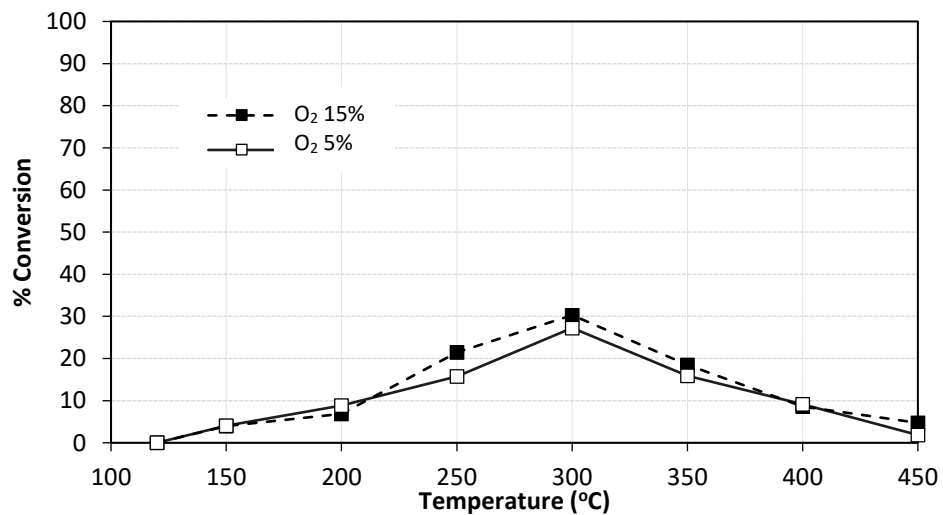
รูปที่ 4.29 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 90 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน



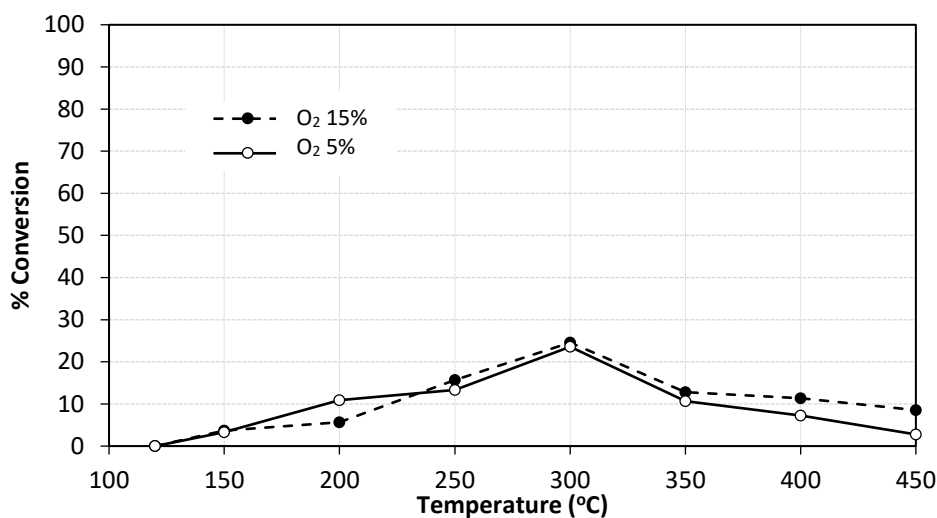
รูปที่ 4.30 การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 150 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน



รูปที่ 4.31 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 30 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีน



รูปที่ 4.32 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 90 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีน



รูปที่ 4.33 ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น SO₂ 150 ppm ในระบบกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน

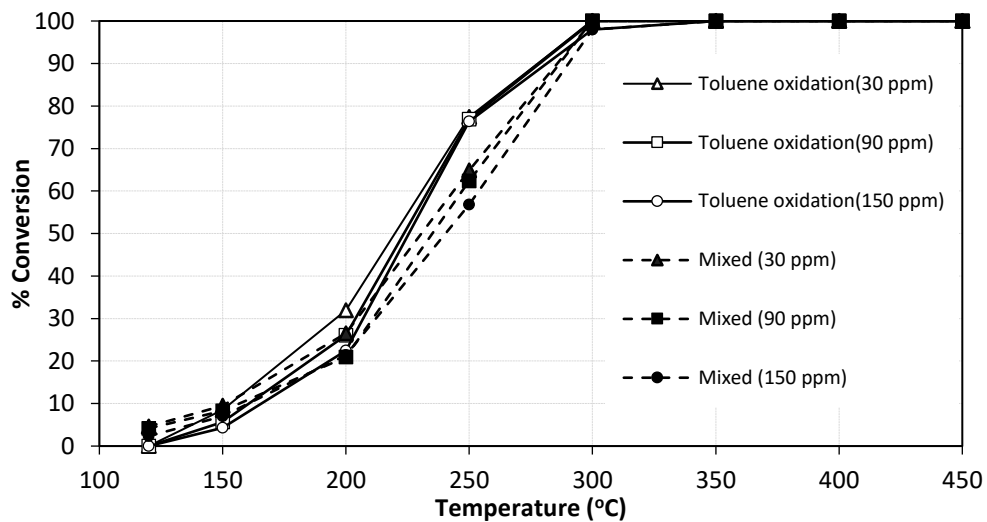
4.6 การเปรียบเทียบผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วมระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

การเปรียบเทียบผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวได้แก่ (ก) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (ข) ปฏิกิริยา NH₃-SCR และระบบปฏิกิริยาร่วมได้แก่ (ค) ระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยา NH₃-SCR พบว่ามีความต่างกันอยู่บ้าง ดังนี้

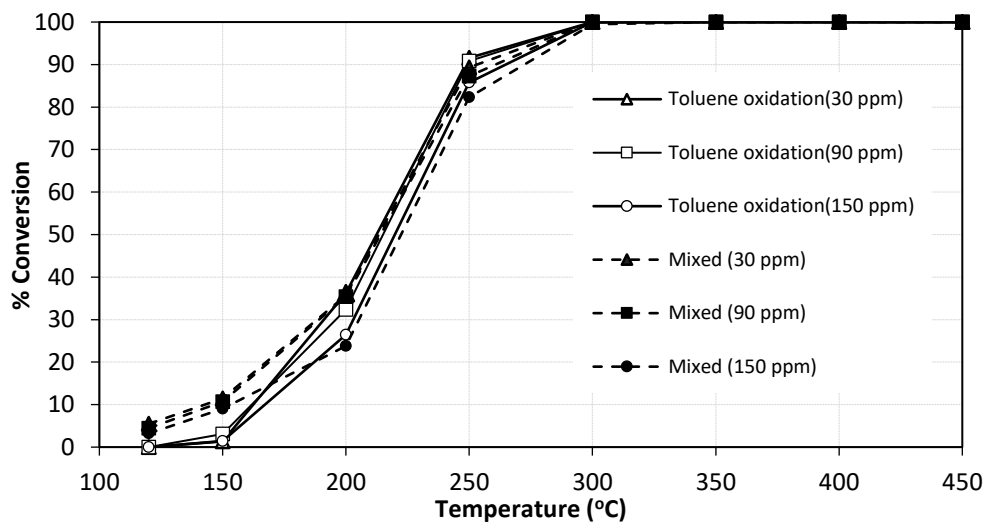
4.6.1 ความสามารถในการกำจัดโทลูอินและเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO₂

ในส่วนของปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอินนั้นพบว่า (รูปที่ 4.34-4.35) ในกรณีของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน ความเข้มข้น SO₂ ไม่ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด NO แต่ในสถานะที่มีปฏิกิริยา NH₃-SCR ร่วมด้วยนั้นพบว่า ความสามารถในการกำจัด NO ลดต่ำลง และยิ่งลดต่ำลงมากขึ้นเมื่อความเข้มข้น SO₂ เพิ่มสูงขึ้น เหตุผลที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินนั้นจำเป็นต้องใช้ตำแหน่งที่เป็นกรดในการทำปฏิกิริยา เมื่อมีปฏิกิริยา NH₃-SCR เข้ามาร่วม NH₃ จะเข้าไปแย่งโทลูอินดูดซับบนพื้นผิว ทำให้ปริมาณโทลูอินที่พื้นผิวจับไว้ได้ลดต่ำลง การกำจัดโทลูอินจึงลดต่ำลง เมื่อโทลูอินเกิดปฏิกิริยาลดการเกิด CO₂ จึงลดต่ำลงตามไปด้วย ดังแสดงในรูป

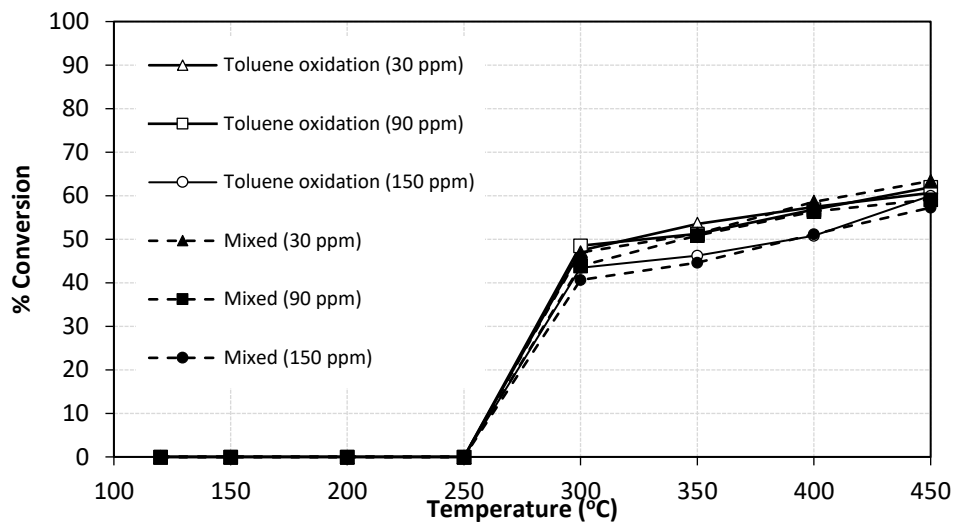
ที่ 4.36-4.37 ความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นทำให้ความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวเพิ่มขึ้น NH_3 ที่เป็นเบสที่แรงกว่าโทลูอินจึงแย่งยึดเกาะกับตำแหน่งที่เป็นกรดได้ดีกว่า ทำให้ความสามารถในการกำจัดโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลงไปอีก



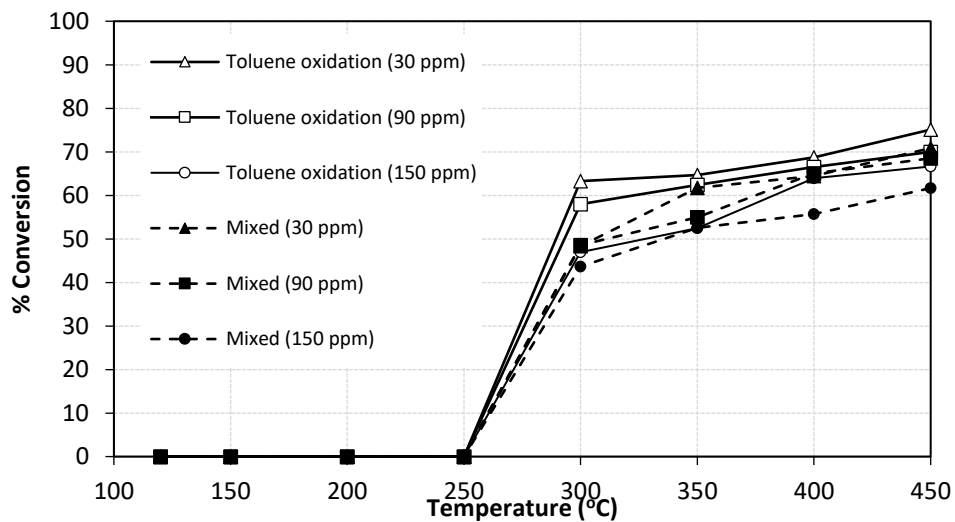
รูปที่ 4.34 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O_2 5% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม



รูปที่ 4.35 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O_2 15% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม



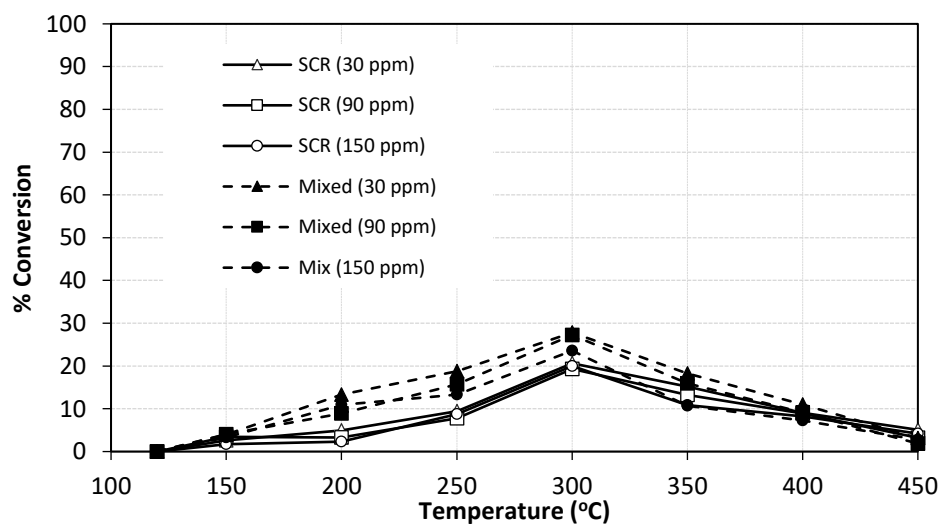
รูปที่ 4.36 ผลการเปรียบเทียบการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 5% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม



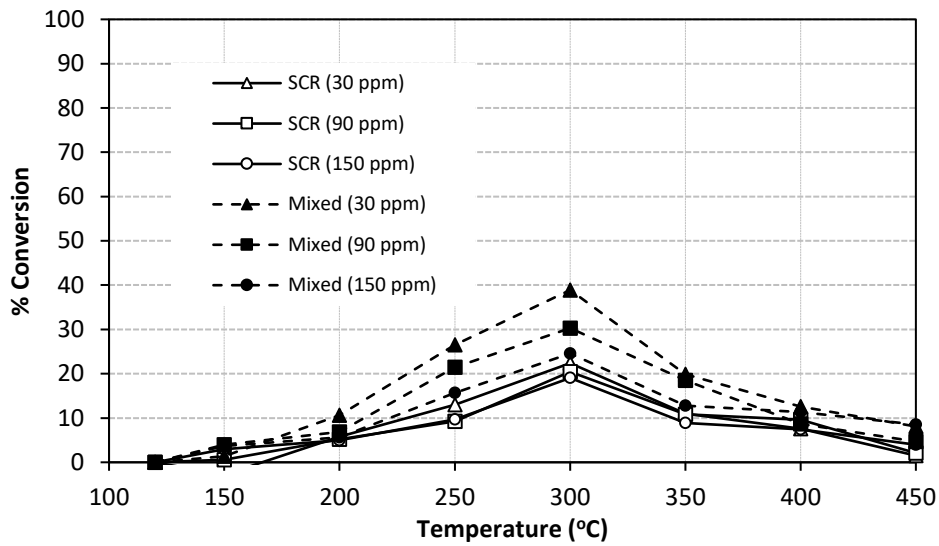
รูปที่ 4.37 ผลการเปรียบเทียบการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 15% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม

4.6.2 ความสามารถในการกำจัด NO

ในระบบปฏิกิริยารวมซึ่งมีโทลูอินอยู่ในสายป้อน เนื่องจากโทลูอินนั้นจัดเป็นตัวรีดิวซ์ตัวหนึ่งที่มีความสามารถช่วยให้เกิดปฏิกิริยา $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ได้ดีขึ้น ตามปกติแล้วในการเกิดปฏิกิริยา $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ทั่วไป NO จะถูกรีดิวซ์ด้วยตัวรีดิวซ์คือ NH_3 เพียงอย่างเดียว การที่มีโทลูอินในระบบจึงเสมือนเป็นการเพิ่มตัวรีดิวซ์ ซึ่งส่งผลให้เห็นการกำจัด NO ดีขึ้น จากผลการทดสอบที่แสดงในรูปที่ 4.38-4.39 ก็ยืนยันว่าในระบบปฏิกิริยารวมค่า %NO conversion จะสูงกว่าระบบปฏิกิริยา $\text{NH}_3\text{-SCR}$ เดี่ยว



รูปที่ 4.38 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O_2 5% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยารวม



รูปที่ 4.39 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น O₂ 15% ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม

4.7 สรุปผลการทดสอบ

จากผลการทดสอบที่แสดงในหัวข้อที่ 4.3-4.6 ยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน ที่ออกแบบมาสำหรับการกำจัด NO ด้วยปฏิกิริยา NH₃-SCR สำหรับแก๊สปล่อยทิ้งจากเครื่องยนต์กังหันแก๊สที่มีความเข้มข้น O₂ สูง(15 %vol)และ SO₂ ต่ำ(30 ppm) สามารถนำไปใช้ในการกำจัด NO ด้วยปฏิกิริยา NH₃-SCR สำหรับแก๊สปล่อยทิ้งจากการเผาไหม้น้ำมันเตาหรือถ่านหินในเตาเผาที่มีความเข้มข้น O₂ ต่ำ(5 %vol)และ SO₂ สูง(150 ppm) และโทลูอินด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ในเวลาเดียวกัน โดยในระบบปฏิกิริยาร่วมนั้นการกำจัด NO จะดีขึ้น 10% แต่การกำจัดโทลูอินลดต่ำลงเล็กน้อย 4%

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะเป็นการสรุปผลการทดสอบที่ได้บรรยายมาในบทที่ 3 และ 4 และข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่สามารถนำไปใช้ศึกษาต่อไปในอนาคต

5.1 สรุปผลการทดสอบ

จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นพบว่า การปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน ไม่ส่งผลต่อโครงสร้าง TiO_2 ที่ใช้เป็นตัวรองรับ แต่ทำให้สัดส่วนของตำแหน่งที่เป็นกรดจับ NH_3 ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C เพิ่มขึ้นมาก

การศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน ในการกำจัด NO และโทลูอินร่วมกัน โดยผ่าน 3 ระบบ ซึ่งได้แก่ 2 ระบบปฏิกิริยาเดี่ยวคือ ระบบการกำจัดโทลูอิน ระบบการกำจัด NO และระบบปฏิกิริยาร่วมคือ ระบบการกำจัด NO ร่วมกับการกำจัดโทลูอิน โดยทั้ง 3 ระบบจะใช้ SO_2 ที่ 30, 90 หรือ 150 ppm และใช้ O_2 ที่ 5% หรือ 15% ในช่วงอุณหภูมิ $120-450^\circ\text{C}$ สามารถสรุปผลการทดสอบได้ดังนี้

ในระบบการกำจัดโทลูอิน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถกำจัดโทลูอินได้สูงที่สุดถึง 100% ที่อุณหภูมิ 300°C ความเข้มข้น SO_2 ไม่ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน แต่ส่งผลในทางลบเล็กน้อยต่อการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO_2 และความเข้มข้น O_2 ที่ลดลงส่งผลต่อการกำจัดโทลูอินและการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO_2 ให้ต่ำลง

ในระบบการกำจัด NO พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถกำจัด NO ได้สูงที่อุณหภูมิ 300°C ความเข้มข้นของ SO_2 และ O_2 มีผลต่อการกำจัดเล็กน้อย

ในระบบปฏิกิริยาร่วม พบว่า ความเข้มข้น SO_2 ไม่ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน แต่ส่งผลทางลบต่อการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO_2 และการกำจัด NO ความเข้มข้น O_2 ที่ลดลงส่งผลต่อการกำจัดโทลูอินและการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO_2 และยังทำให้การกำจัด NO ต่ำลงด้วย

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอิน การกำจัด NO การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO_2 ทั้งในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและระบบปฏิกิริยาร่วม พบว่า การกำจัดโทลูอิน การเลือกเกิด

ของไหลอื่นไปเป็น CO₂ ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวสามารถกำจัดได้ดีกว่า 4% ส่วนการกำจัด NO ในระบบปฏิกิริยารวมสามารถกำจัดได้ดีกว่า 10%

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรศึกษาความสามารถในการกำจัดอะโรมาติกชนิดอื่น ๆ เช่น เบนซีน ไซลีน เพื่อขยายขอบเขตความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา



บรรณานุกรม

- [1] A. T. Thetkathuek, "สารโพลูอิน: การประเมินการรับสัมผัสและผลกระทบต่อสุขภาพ Toluene: Exposure Assessment and Health Effect," *Naresuan University Journal: Science Technology*, vol. 20, no. 2, pp. 101-111, 2013.
- [2] ช. พรหมภูเบศร์, "การเผาไหม้เชื้อเพลิงผสมถ่านหินและชีวมวลในฟลูอิดไอซ์เบดแบบหมุนเวียน," (วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547), หน้า 1.
- [3] ก. เทียนน้อย, "การควบคุมปริมาณไนโตรเจนออกไซด์จากเครื่องยนต์ดีเซลโดยใช้กระบวนการซีล็คทีฟแคตตาลิสต์รีดักชัน," *Princess of Naradhiwas University Journal*, vol. 4, no. 3, 2012.
- [4] น. อิมประพันธ์ตรี, "การเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือก เกิดและการเผาไหม้โพลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ด้วยการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน," (วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558), หน้า 24.
- [5] ล. ศรีรัตน์, "การประเมินการรับสัมผัสสารโพลูอินและรูปแบบการใช้ชีวิตของพนักงานเก็บกวาดขยะของสำนักงานเขตแห่งหนึ่งใน เขตกรุงเทพมหานคร," *วารสารสาธารณสุขมหาวิทยาลัยบูรพา*, vol. 11, no. 2, pp. 12-21, 2017.
- [6] C.-H. Cho and S.-K. Ihm, "Development of new vanadium-based oxide catalysts for decomposition of chlorinated aromatic pollutants," *Environmental science technology*, vol. 36, no. 7, pp. 1600-1606, 2002.
- [7] J. Jones and J. R. Ross, "The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases," *Catalysis today*, vol. 35, no. 1-2, pp. 97-105, 1997.
- [8] H.Soleimanzadeha, A.Niaeia, D.Salaria, S.M.Mousavib, and A.Tarjamannejada, "Performance Study of V_2O_5/TiO_2 Mixed Metal Oxide Nanocatalysts in Selective Catalytic Reduction of NO_x Prepared by Co-Precipitation Method," *Procedia Materials Science*, vol. 11, pp. 655-660, 2015.
- [9] M. F. Irfan, J. H. Goo, and S. D. Kim, "Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and

- NO_x reduction in fast SCR process," *Applied catalysis B: environmental*, vol. 78, no. 3-4, pp. 267-274, 2008.
- [10] T. Fushun *et al.*, "Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of V₂O₅ / TiO₂ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 33, no. 4-6, pp. 933-940, 2012.
- [11] X. Huang, S. Zhang, H. Chen, and Q. Zhong, "Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅ supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study," *Journal of Molecular structure*, vol. 1098, pp. 289-297, 2015.
- [12] H. Matralis, C. Papadopoulou, C. Kordulis, A. A. Elguezabal, and V. C. Corberan, "Selective oxidation of toluene over V₂O₅ / TiO₂ catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties," *Applied Catalysis A: General*, vol. 126, no. 2, pp. 365-380, 1995.
- [13] F. Bautista, J. Campelo, D. Luna, J. Luque, and J. Marinas, "Gas-phase selective oxidation of toluene on TiO₂-sepiolite supported vanadium oxides: Influence of vanadium loading on conversion and product selectivities," *Catalysis Today*, vol. 128, no. 3-4, pp. 183-190, 2007.
- [14] S. Krishnamoorthy, J. P. Baker, and M. D. Amiridis, "Catalytic oxidation of 1, 2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-based catalysts," *Catalysis Today*, vol. 40, no. 1, pp. 39-46, 1998.
- [15] J. Lichtenberger and M. D. Amiridis, "Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over V₂O₅/TiO₂ catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 223, no. 2, pp. 296-308, 2004.
- [16] S. T. Choo, Y. G. Lee, I.-S. Nam, S.-W. Ham, and J.-B. Lee, "Characteristics of V₂O₅ supported on sulfated TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃," *Applied Catalysis A: General*, vol. 200, no. 1-2, pp. 177-188, 2000.
- [17] D.-s. Kim, J.-K. Lee, B.-S. Kim, S.-j. Lee, and M.-J. Kha, "Catalyst for removing aromatic halogenated compounds comprising dioxin, carbon monoxide, and nitrogen oxide and use thereof," ed: Google Patents, 2004.

- [18] L. K. Boudali, A. Ghorbel, and P. Grange, "SCR of NO by NH₃ over V₂O₅ supported sulfated Ti-pillared clay: Reactivity and reducibility of catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 305, no. 1, pp. 7-14, 2006.
- [19] W. Shan, F. Liu, H. He, X. Shi, and C. Zhang, "A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 115, pp. 100-106, 2012.
- [20] X. Yao, L. Chen, T. Kong, S. Ding, Q. Luo, and F. Yang, "Support effect of the supported ceria-based catalysts during NH₃-SCR reaction," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, no. 8, pp. 1423-1430, 2017.





ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

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

สารตั้งต้นที่ใช้

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

มวลโมเลกุลของสาร

1. สารตั้งต้น NH_4VO_3 มวลโมเลกุล 116.98
2. โลหะออกไซด์ V_2O_5 มวลโมเลกุล 181.88

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

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

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

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

$$x = 0.1 \text{ กรัม} \quad \text{เมื่อ } x \text{ คือ ปริมาณ } V_2O_5$$

ถ้าต้องการ V_2O_5 หนัก 181.88 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $NH_4VO_3 = 2 \times 116.98 = 233.86$ กรัม

ถ้าต้องการ V_2O_5 หนัก 0.1 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $NH_4VO_3 = 0.1286$ กรัม

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

ภาคผนวก ข

การคำนวณการเตรียมสารละลายสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP

การคำนวณการเตรียมสารละลายสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ V_2O_5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ด้วยเทคนิค ICP โดยใช้ standard V เข้มข้น 10 ppm (10 mg/L)

ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 4 wt.%

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

V_2O_5 0.04 กรัม มี $V = 0.0224$ กรัม

V 222.4 มิลลิกรัม ในตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 1 กรัม

V 10 มิลลิกรัม ในตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 0.446 กรัม

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

ภาคผนวก ค

การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

ค.1 กราฟมาตรฐานโทลูอีน (calibration curve of toluene)

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอีน (calibration curve of toluene) เริ่มจากการชั่งโทลูอีน 0.1204 กรัมลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 250 mL จากนั้นเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอีนสามารถละลายในน้ำได้ จากนั้นใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรเป็น 250 mL โดยความเข้มข้นของโทลูอีนในสารละลายสามารถคำนวณได้จากสมการ ค.1 และผลการคำนวณของโทลูอีน ที่ความเข้มข้น 30-700 ppm แสดงในตารางที่ ค.1

$$\text{Toluene concentration} = \frac{\text{Mass of toluene} \times \text{Inject volume} \times 10^6}{\text{M.W. of toluene} \times \text{Solution volume} \times \text{Mole of solution}} \quad (\text{สมการ ค.1})$$

ตัวอย่าง การคำนวณการฉีดโทลูอีนปริมาณ 0.3 μL

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

ตารางที่ ค.1 ผลการคำนวณของโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)

Toluene (g)	Volume (ml)	C_t (mol/ml)	$V_{t_{inj}}$ (ml)	N_T (mol)	% N_T (mol%)	Toluene (ppm)
0.1204	250	5.2268E-06	0.0003	1.568E-09	0.0035124	35.1243
0.1204	250	5.2268E-06	0.0005	2.613E-09	0.005854	58.5405
0.1204	250	5.2268E-06	0.0007	3.659E-09	0.0081957	81.9567
0.1204	250	5.2268E-06	0.001	5.227E-09	0.0117081	117.081
0.1204	250	5.2268E-06	0.002	1.045E-08	0.0234162	234.162
0.1204	250	5.2268E-06	0.003	1.568E-08	0.0351243	351.243
0.1204	250	5.2268E-06	0.004	2.091E-08	0.0468324	468.324
0.1204	250	5.2268E-06	0.005	2.613E-08	0.0585405	585.405
0.1204	250	5.2268E-06	0.006	3.136E-08	0.0702486	702.486

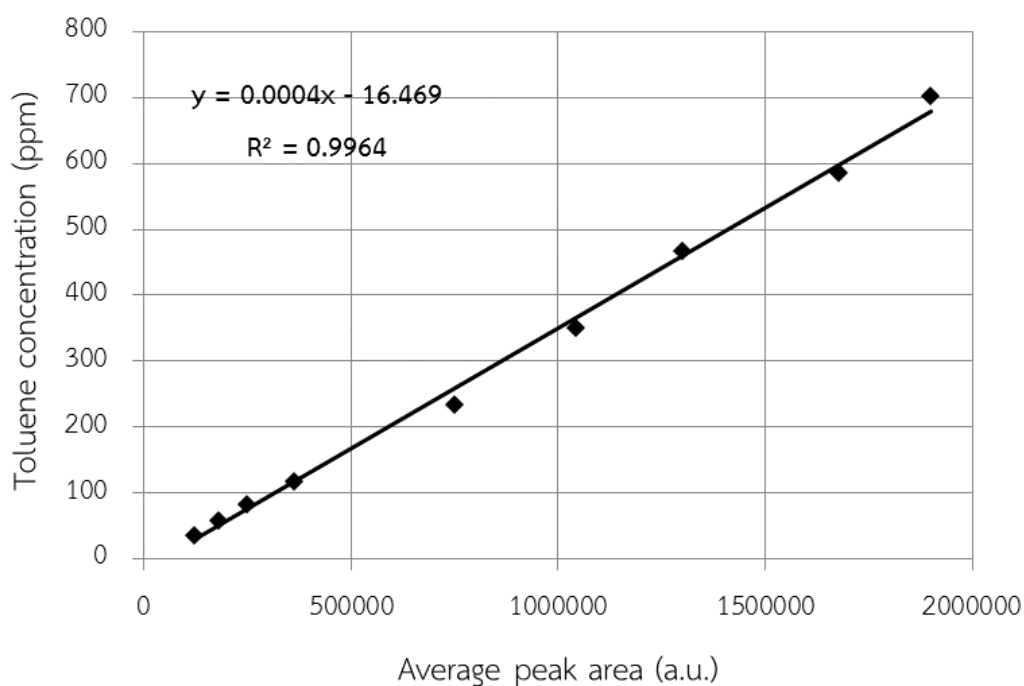
$$\text{ความเข้มข้นของโทลูอีน} ; C_t \text{ (mol/ml)} = \frac{\text{g of toluene}}{\text{M.W. of toluene} \times V}$$

ปริมาณโทลูอีนที่ฉีด ; $V_{t_{inj}}$

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

เปอร์เซ็นต์โมลของโทลูอีนทั้งหมด ; $\%N_T = N_T \times 22400 \times 100$

เมื่อนำค่าพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดเป็น FID มาพล็อตเป็นกราฟระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและปริมาณของโทลูอีนที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ จะได้กราฟมาตรฐานของโทลูอีน ดังแสดงในรูปที่ จ.1



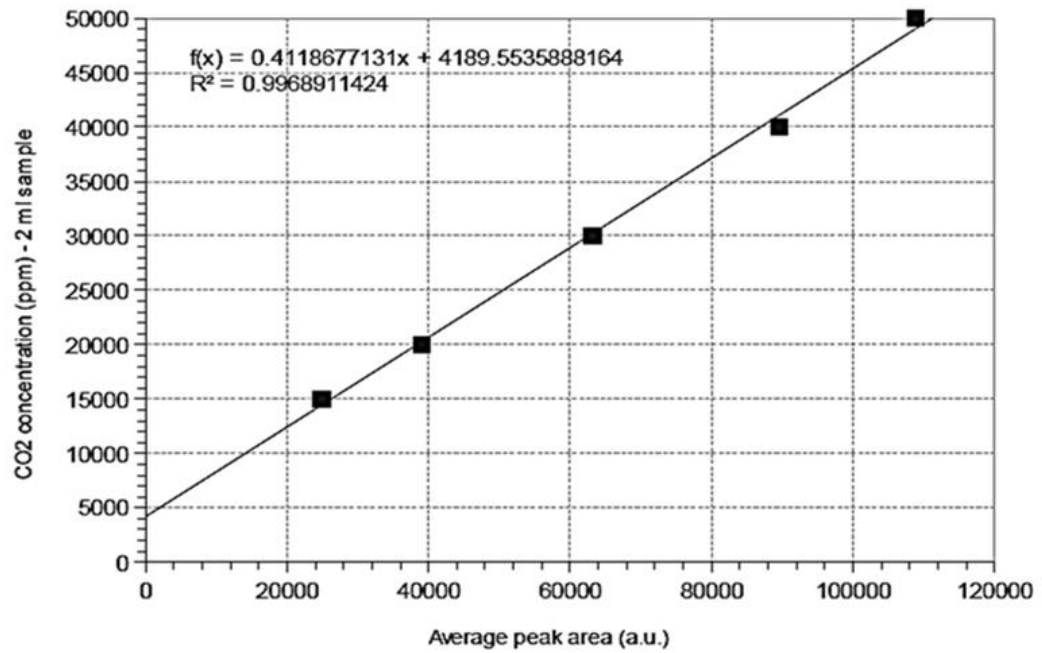
รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานของโทลูอีนที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-700 ppm

ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ (calibration curve of CO₂)

การสร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ (calibration curve of CO₂) ทำโดยการฉีดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ความเข้มข้น 100%) ที่ปริมาตรต่าง ๆ โดยใช้เข็มขนาด 100 μ L ใช้เครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด TCD อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C และอุณหภูมิ TCD 150°C จากนั้นคำนวณว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ฉีดไปเมื่อเทียบกับกรณีที่ฉีดด้วยเข็มขนาด 2 mL จะเทียบความเข้มข้นเป็นหน่วย ppm โดยค่าพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง แสดงในตารางที่ จ.2 และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูงและต่ำดังแสดงในรูปที่ ค.2 และ ค.3 ตามลำดับ

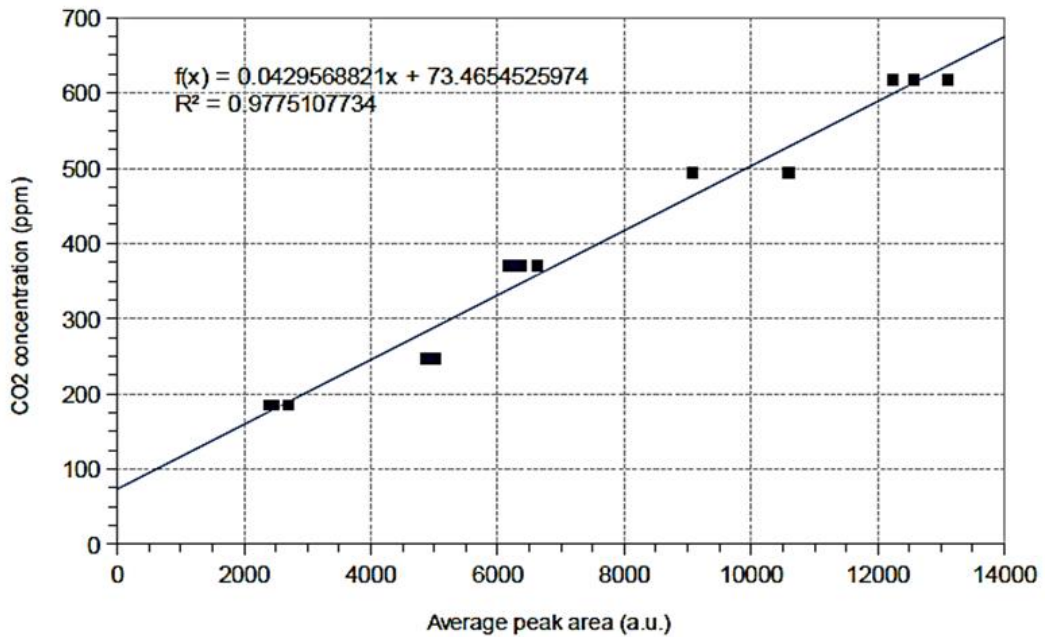
ตารางที่ ค.2 พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง

CO ₂ concentration (ppm)	15000	20000	30000	40000	50000
Peak area (average)	26247	38387	62667	86947	111226



รูปที่ ค.2 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm)

TCD current 120 mA



รูปที่ ค.3 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm) TCD

current 120 mA

จากรูปที่ ค.3 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ทำโดยการนำสารละลาย ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3 มวลโมเลกุล 79.056 g/mol) ความเข้มข้น 0.1 mol/L ฉีดเข้าไปในคอลัมน์ Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด TCD ปริมาตร 0.3-1.0 μL เมื่อได้รับความร้อน (สูงกว่า 50°C) สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ ค.2 และผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำดังแสดงในตารางที่ ค.3



ตารางที่ ค.3 พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ

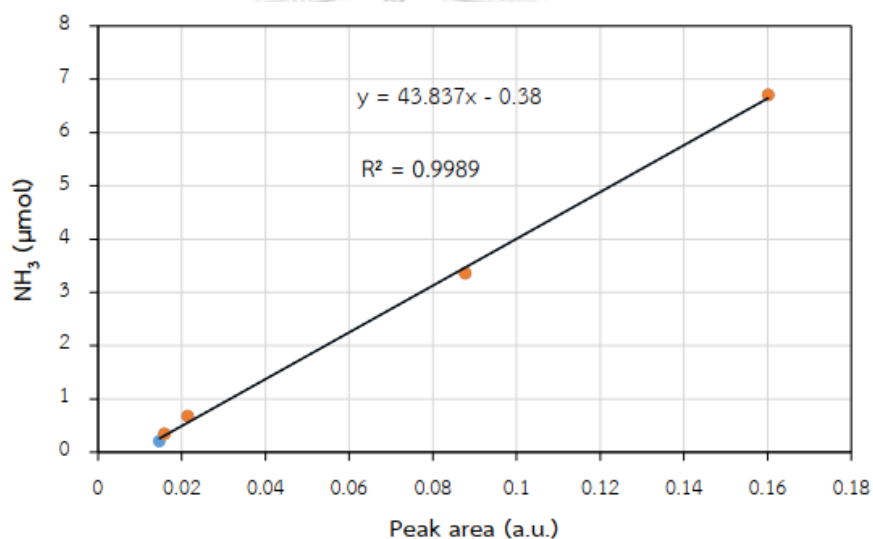
Peak area	CO ₂ concentration (ppm)				
	180	245	370	490	620
1	2302	4520	6243	9041	12234
2	2311	4496	6375	10563	12602
3	2524	4489	6532	10684	13129
average	2379	4502	6383	10096	12655

ภาคผนวก ง

การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ด้วย
เทคนิค NH_3 -TPD และ Pyridine adsorption

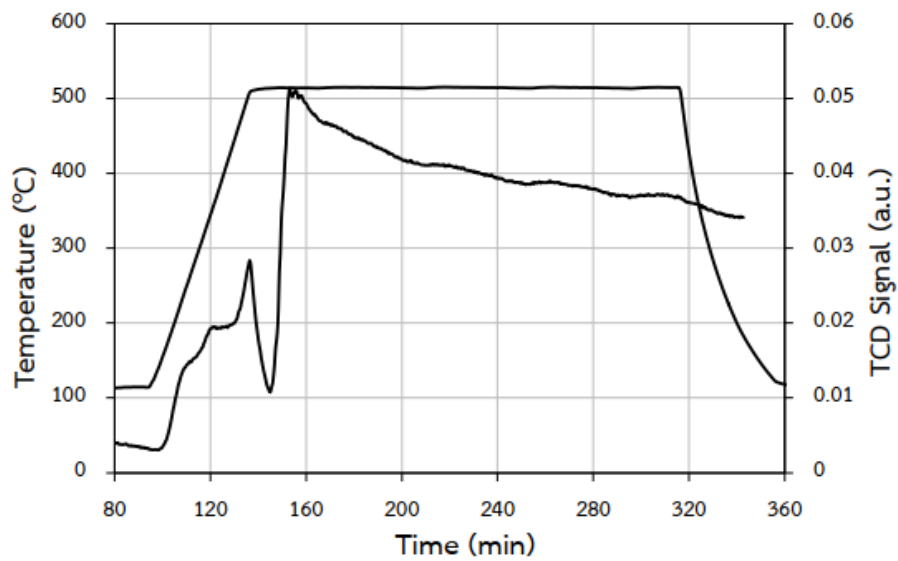
ง.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

การคำนวณปริมาณการคาบซึบของ NH_3 เพื่อค้นหาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเทคนิค NH_3 -TPD ให้เป็นปริมาณตำแหน่งกรด โดยใช้ calibration curve ของ NH_3 แสดงดังรูปที่ ง.1



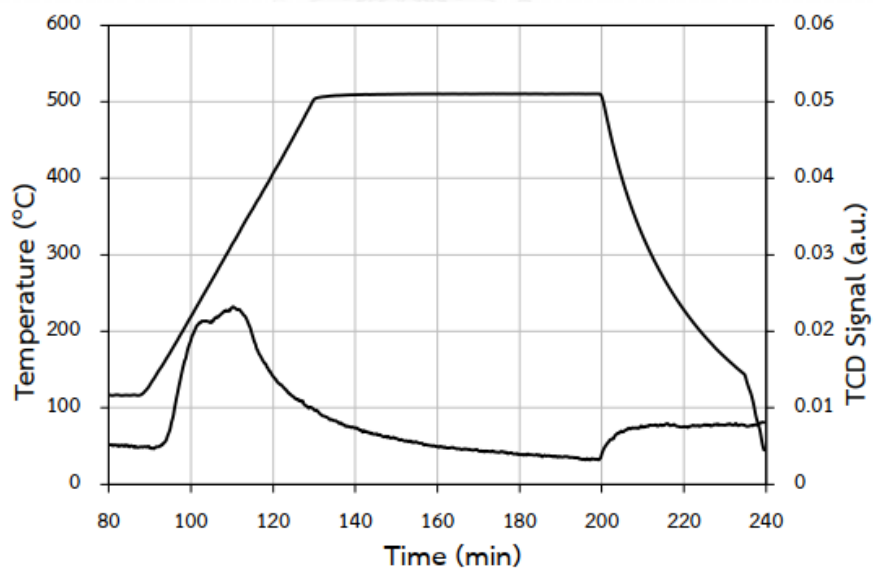
รูปที่ ง.1 กราฟ calibration curve ของ NH_3

ง.2 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂



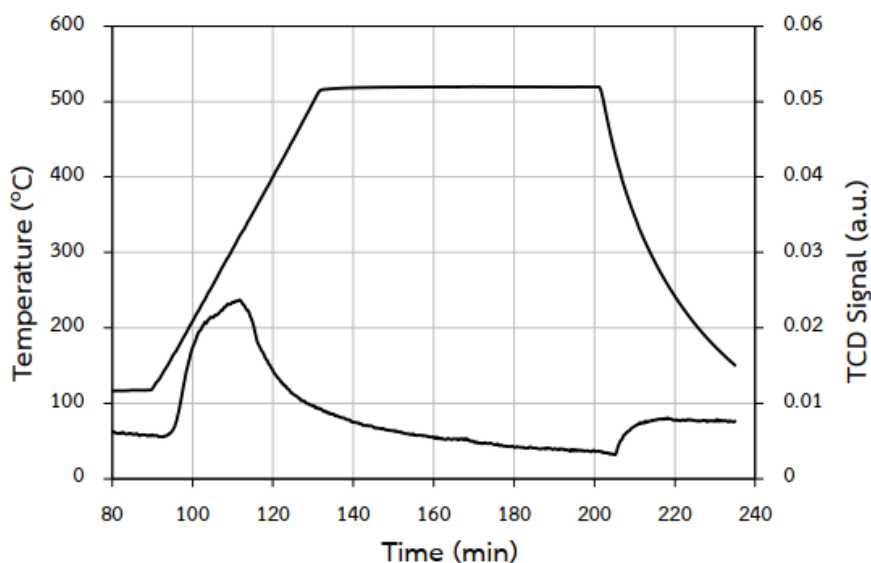
รูปที่ ง.2 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂

ง.3 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂



รูปที่ ง.3 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂

ง.4 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M)



รูปที่ ง.4 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (0.5 M)

ง.5 ข้อมูลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption

การวิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยเทคนิค Pyridine adsorption ทำโดยการฉีดไพริดีนปริมาตร 0.2 μl เข้าเครื่อง GC โดยทำซ้ำจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว ซึ่งจะพบว่าพื้นที่ใต้กราฟของไพริดีนจะเริ่มคงที่ จากนั้นจึงกำหนดให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนได้อิ่มตัวเป็นมาตรฐาน แล้วนำค่าผลรวมของผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับไพริดีนกับตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัวแล้ว มาทำการเทียบบัญญัติไตรยางค์กับค่ามาตรฐาน จะได้ค่าปริมาณไพริดีนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับได้ ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม คัดจาก

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

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

ตัวอย่าง การคำนวณความเป็นกรดด้วยเทคนิค Pyridine adsorption ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

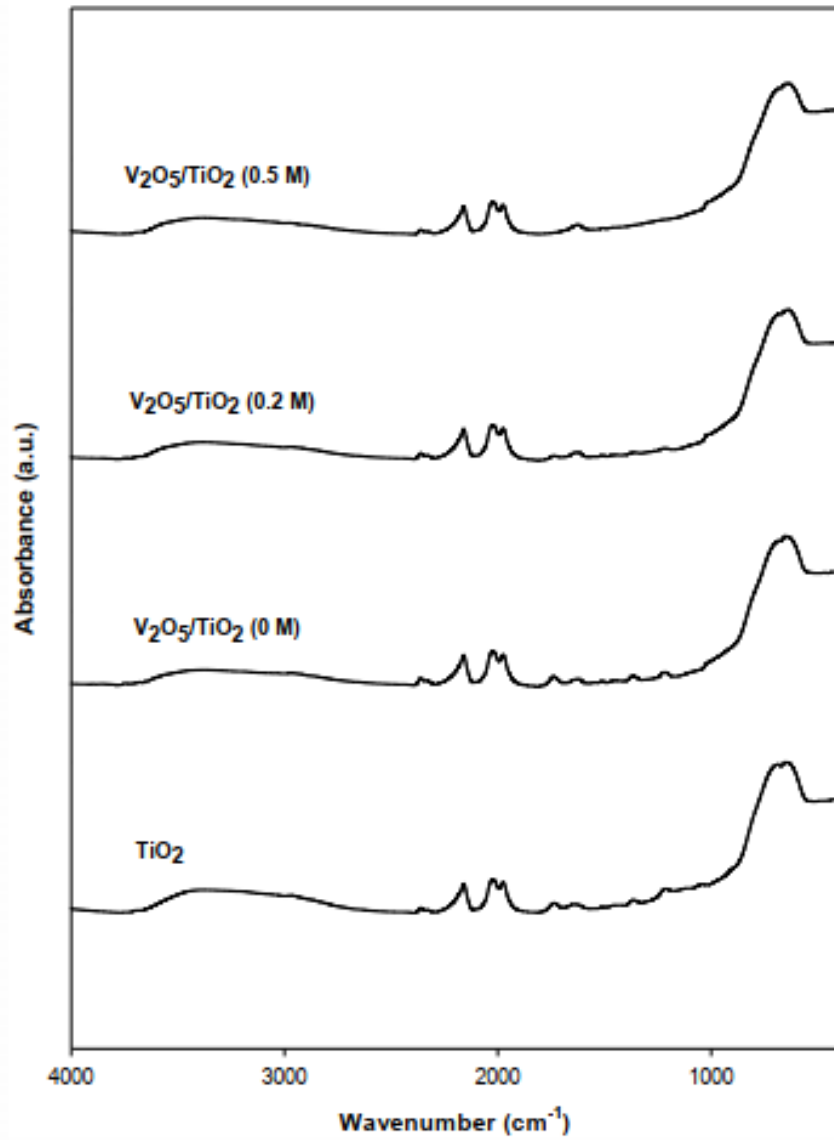
ตารางที่ ง.1 พื้นที่ใต้กราฟของไพริดีนที่อ่านได้จากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด FID

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

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

ภาคผนวก จ

การคำนวณผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR



รูปที่ จ.1 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR

ภาคผนวก ข

การคำนวณ %CO₂ selectivity

การคำนวณ % CO₂ selectivity ต้องทำการตรวจวัดปริมาณ ความเข้มข้นของ คาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยการเก็บตัวอย่างจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 2 ml ฉีดเข้า เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) พื้นที่ใต้กราฟที่ได้สามารถแปลงความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยโปรแกรม fityk นำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ ดังสมการ ข.1

$$\% \text{CO}_2 \text{ selectivity} = \frac{[\text{Concentration of CO}_2]_{\text{out}}}{7 \times ([\text{Toluene}]_{\text{in}} - [\text{Toluene}]_{\text{out}})} \times 100 \quad (\text{สมการ ข.1})$$

กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ ความชัน = 0.4118677131

จุดตัดแกน = 4189.5535888164

ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ = (พื้นที่ใต้กราฟ × 0.4118677131) + 4189.5535888164

ตัวอย่างการคำนวณในระบบปฏิกริยาร่วม ที่ SO₂ 30 ppm และ O₂ 15%

อุณหภูมิ 300°C

พื้นที่ใต้กราฟโทลูอินขาเข้า = 420555 a.u.

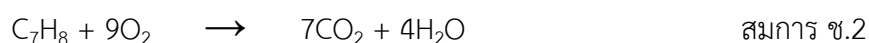
พื้นที่ใต้กราฟโทลูอินขาออก = 0 a.u.

ความเข้มข้นของโทลูอินขาเข้า – โทลูอินขาออก = ((420555 - 0) × 0.0004) – 16.469
= 151.7528667 ppm

พื้นที่ใต้กราฟคาร์บอนไดออกไซด์ = 14782.52 a.u.

ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น
= (14782.52 × 0.4118677131) + 4189.5535888164
= 513.900 ppm

เนื่องจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน 1 โมล กับ O₂ 9 โมล การสลายตัวไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ 7 โมล และน้ำ 4 โมล ดังสมการ ข.2 การคิด %CO₂ selectivity จึงต้องหารด้วย 7



$$\begin{aligned}\% \text{CO}_2 \text{ selectivity} &= \frac{[513.900]_{\text{out}}}{7 \times (151.7528667)} \times 100 \\ &= 48.38\%\end{aligned}$$

ดังนั้น %CO₂ selectivity ที่ 300°C มีค่าเท่ากับ 48.38%



ภาคผนวก ซ

การคำนวณ %NO conversion

การคำนวณ %NO conversion ต้องวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์หลังทำปฏิกิริยากับ NH_3 นั้นจะใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ โดยกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่ามาตรฐาน และที่สภาวะอุณหภูมิต่าง ๆ จะถูกนำมาเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งจะได้ %NO conversion ที่อุณหภูมิตดสอบนั้น ๆ ดังสมการ ซ.1

$$\% \text{NO conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (\text{สมการ ซ.1})$$

ตัวอย่างการคำนวณในระบบปฏิกริยารวม ที่ SO_2 30 ppm และ O_2 15%

อุณหภูมิ 300°C

พื้นที่ใต้กราฟ NO ขาเข้า = 7371 a.u.

พื้นที่ใต้กราฟ NO ขาออก = 5721 a.u.

$$\begin{aligned} \% \text{NO conversion} &= \frac{[7371]_{\text{in}} - [5721]_{\text{out}}}{[7371]_{\text{in}}} \times 100 \\ &= 22.38\% \end{aligned}$$

ดังนั้น %NO conversion ที่ 300°C มีค่าเท่ากับ 22.38%

ภาคผนวก ฅ

ข้อมูลผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (0.5 M)ตารางที่ ฅ.1 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO_2 30 ppm และ O_2 5%

Temperature (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conversion	% CO_2 selectivity	% NO conversion	% Toluene conversion	% CO_2 selectivity	% NO conversion
120	0	0	0	4.61	0	0
150	8.48	0	2.59	9.47	0	3.99
200	31.96	0	4.90	26.54	0	13.29
250	77.43	0	9.44	64.85	0	18.78
300	100	47.39	20.62	100	46.97	27.81
350	100	53.52	15.15	100	51.21	18.22
400	100	57.41	9.08	100	58.62	11.00
450	100	60.65	5.06	100	63.38	3.11

ตารางที่ ฅ.2 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO₂ 90 ppm และ O₂ 5%

Temperature (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion	% Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion
120	0	0	0	4.17	0	0
150	5.62	0	3.41	8.30	0	4.06
200	26.08	0	3.29	20.92	0	8.86
250	76.92	0	7.81	62.39	0	15.73
300	100	48.52	19.31	100	44	27.25
350	100	51.24	13.26	100	50.87	15.91
400	100	56.82	8.88	100	56.35	9.13
450	100	61.94	3.21	100	59.12	1.87

ตารางที่ ฅ.3 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO₂ 150 ppm และ O₂ 5%

Temperature (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion	% Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion
120	0	0	0	2.34	0	0
150	4.33	0	1.68	7.00	0	3.28
200	22.42	0	2.35	21.41	0	10.91
250	76.37	0	8.75	56.77	0	13.32
300	97.97	43.45	19.99	97.98	40.63	23.58
350	100	46.24	10.84	100	44.59	10.70
400	100	50.80	8.22	100	51.19	7.28
450	100	60.01	4.15	100	57.26	2.79

ตารางที่ ฅ.4 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO₂ 30 ppm และ O₂ 15%

Temperature (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion	% Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion
120	0	0	0.00	5.46	0	0
150	1.38	0	-2.83	11.48	0	1.36
200	36.19	0	5.81	35.67	0	10.62
250	91.55	0	13.02	89.32	0	26.55
300	100	63.28	22.38	100	48.38	38.88
350	100	64.68	10.95	100	61.75	19.84
400	100	68.69	7.61	100	64.43	12.57
450	100	75.11	1.52	100	70.86	8.06

ตารางที่ ฅ.5 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO₂ 90 ppm และ O₂ 15%

Temperature (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion	% Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion
120	0	0	0	4.45	0	0
150	3.08	0	0.59	10.69	0	3.94
200	32.41	0	5.23	35.43	0	6.84
250	90.84	0	9.23	87.27	0	21.42
300	100	57.98	20.44	100	49	30.28
350	100	62.43	10.81	100	54.99	18.47
400	100	66.49	9.59	100	65.05	8.63
450	100	69.98	2.05	100	68.52	4.70

ตารางที่ ฅ.6 ข้อมูลการทดสอบความว่องไว ที่ความเข้มข้น SO₂ 150 ppm และ O₂ 15%

Temperature	Reaction (% Conversion)
-------------	-------------------------

	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion	% Toluene conversion	% CO ₂ selectivity	% NO conversion
120	0	0	0	3.20	0	0
150	1.46	0	2.96	9.00	0	3.69
200	26.46	0	4.95	23.77	0	5.66
250	85.79	0	9.67	82.30	0	15.65
300	100	46.95	19.05	99.45	43.66	24.56
350	100	52.47	8.89	100	52.53	12.77
400	100	63.96	7.43	100	55.72	11.35
450	100	66.64	3.95	100	61.67	8.55



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ลีนจี พอสูงเนิน
วัน เดือน ปี เกิด	18 มี.ค. 2536
สถานที่เกิด	
วุฒิการศึกษา	จบชั้นมัธยมศึกษาที่โรงเรียนอุบลรัตนราชกัญญาราชวิทยาลัย อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา ในปี พ.ศ. 2554 และได้สำเร็จการศึกษาในระดับชั้น ปริญญาตรีจาก คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ในปี พ.ศ.2560
ที่อยู่ปัจจุบัน	135 ม.1 ต.โนนค่า อ.สูงเนิน จ.นครราชสีมา 30170

