

การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์พร้อมโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้รับการเสริม
ด้วย MgO



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER V_2O_5/TiO_2
CATALYST DOPED WITH MgO



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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์พร้อมโทลูอินบนตัวเร่ง
	ปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้รับการเสริมด้วย MgO
โดย	นางสาววิรวงรอง ทองทวี
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

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

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ธราธร มงคลศรี)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. อาทิวรรณ โชติพิภุกษ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ)

วิจรรอง ทงทวิ : การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์พร้อมโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้รับการเสริมด้วย MgO (SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER V_2O_5/TiO_2 CATALYST DOPED WITH MgO) อ.ที่ปริภษาวิทยาลัยพนธ์
หลัก: รศ. ธรธร มงคลศรี, 68 หน้า.

ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในการกำจัด NO ออกจากแก๊สไอเสีย โดยการทำให้ปฏิกิริยากับแอมโมเนีย กระบวนการดังกล่าวเรียกว่าการรีดักชันแบบเจาะจงหรือ SCR นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ยังมีความสามารถในการออกซิไดซ์ สารประกอบอินทรีย์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำหรือสารประกอบออกซิเจน ในงานวิจัยนี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ให้ร้อยละผลได้ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์น้อย ผลผลิตหลักที่เกิดจากการออกซิไดซ์คือ กรดเบนโซอิกซึ่งสามารถดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ได้น้อย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวความคิดที่จะเพิ่มการดูดซับของกรดเบนโซอิกและทำให้สลายตัวไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้น โดยการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 และศึกษาผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก และถูกวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค ICP, XRD, single point BET measurement, NH_3 -TPD และ pyridine adsorption โดยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง $120 - 450^\circ C$ ระบบที่ใช้ศึกษาถูกแบ่งเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ระบบการออกซิไดซ์โทลูอิน ระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และระบบปฏิกิริยารวม ผลการทดสอบพบว่า การเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในการกำจัด NO และการออกซิไดซ์โทลูอินลดต่ำลง แต่อย่างไรก็ตามกลับพบว่าการเติมแมกนีเซียมออกไซด์สามารถเพิ่มสัดส่วนการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่เติมด้วย 0.5 % โดยน้ำหนักของแมกนีเซียมออกไซด์ค่า %yield ของคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดถึง 87.65% สำหรับระบบการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอินพบว่า โทลูอินทำให้ความสามารถในการกำจัด NO เพิ่มสูงขึ้นที่อุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับระบบรีดักชันแบบเจาะจง นอกจากนี้ยังมีการตรวจพบสารเบนโซโนไตรล์ ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างแอมโมเนียกับโทลูอิน การเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สามารถลดการเกิดสารเบนโซโนไตรล์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการได้

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2560

5870422821 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: SCR,TOLUENE OXIDATION,VANADIUM OXIDE,MAGNESIUM OXIDE

WIRUANGRONG TONGTAWEE: SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER V_2O_5/TiO_2 CATALYST DOPED WITH MgO. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, 68 pp.

V_2O_5/TiO_2 catalysts are widely used in removing NO from flue gas by reacting NO with NH_3 . The process is known as “Selective Catalytic Reduction” or SCR. Moreover V_2O_5/TiO_2 catalyst can also be applied for the selective oxidation of several hydrocarbon reactants to oxygenate compounds. This research aims to determine the feasibility of simultaneous removal of NO and toluene over V_2O_5/TiO_2 . In the case of toluene, the oxidation at the methyl group leads to the formation of benzoic acid rather than CO_2 and water. Because benzoic acid is slightly adsorbed on acidic catalyst surface. SO, this research tried to enhance adsorption of benzoic acid on the catalyst surface that can lead to the enhance oxidation of benzoic acid to CO_2 and water by doping MgO to the V_2O_5/TiO_2 SCR catalyst. This work investigated the effect of percentage of magnesium oxide loading on V_2O_5/TiO_2 catalyst. The catalysts were prepared by using wet impregnation method, then characterized by ICP, XRD, single point BET measurement, NH_3 -TPD and pyridine adsorption. The reaction was carried out in the reaction temperature range 120 – 450°C. The investigation system was divided into three parts, began with the toluene oxidation, followed by the single SCR system and the toluene oxidation combined with the SCR system. The results indicated that addition of magnesium oxide on V_2O_5/TiO_2 catalyst reduce the capability of NO removal and toluene conversion but CO_2 yield significantly increases. The V_2O_5/TiO_2 catalyst with 0.5wt.% of MgO loading has highest yield of CO_2 which is 87.65%. For combined system found that the presence of toluene increased %NO conversion at high temperature compared with single SCR system. Moreover, trace amount of benzonitrile formed from the reaction between ammonia and toluene is also observed in combined system.

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณครอบครัวของข้าพเจ้าที่คอยสนับสนุนข้าพเจ้าในด้านการเรียน กิจกรรมต่างๆ อีกทั้งยังให้กำลังใจและคำแนะนำต่างๆเสมอมา ข้าพเจ้าใคร่จะขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่างๆในระหว่างการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตลอดจนเป็นที่ปรึกษาทางด้านความคิด การดำเนินชีวิตและให้ความรู้ในด้านอื่นๆนอกเหนือจากด้านวิชาการ

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติศุภกร ศาสตราจารย์ ดร.อาทิวรรณ โชติพิฤกษ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กนกวรรณ จ้าวสุวรรณ ที่ให้คำแนะนำและชี้แนะแนวทางที่เป็นประโยชน์ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณเพื่อนๆ ทุกคน ที่ให้ความช่วยเหลือในการทำการทดลอง ตลอดจนกำลังใจที่ดีในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	1
สารบัญรูป.....	2
บทที่ 1 บทนำ.....	4
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	4
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	6
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	7
1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ (V_2O_5/TiO_2).....	7
1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO /TiO_2 ประกอบด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่.....	7
1.3.3 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
2.1 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน.....	9
2.1.1 กระบวนการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Total oxidation หรือ Combustion).9	
2.1.2 กระบวนการเผาไหม้แบบบางส่วน (Partial oxidation).....	9
2.2 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดของไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา .10	
2.3 ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน.....	10
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	11

2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ (V ₂ O ₅ /TiO ₂)	11
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	12
2.5.1 การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์	12
2.5.2 การกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (VOCs).....	13
2.5.3 ผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์	14
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย	16
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	16
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -MgO/TiO ₂	16
3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	17
3.2.1 การหาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).....	18
3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD).....	18
3.2.3 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption .18	
3.2.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับ ไพริดีน (Pyridine adsorption)	18
3.2.5 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH ₃ Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD).....	19
3.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
3.4 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	20
3.4.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลอง.....	20

3.4.2 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Single SCR system).....	20
3.4.3 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation system).....	22
3.4.4 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม (Combined system)	23
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง.....	25
4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	25
4.1.1 การหาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)	25
4.1.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption.....	25
4.1.3 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา	26
ก. เทคนิคการดูดซับไพริดีน (Pyridine adsorption).....	26
ข. เทคนิค NH ₃ Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD)	26
4.2 ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
4.3 ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
4.2.1 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง	31
4.2.2 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน	33
ก. สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน (% Toluene conversion)	33
ข. สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนโทลูอีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO ₂ yield).....	35
4.2.3 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม (Combined system)	38

4.2.4 ผลการเปรียบเทียบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการรวบระบบและหลังการ รวมระบบ.....	41
ก. ผลของ NO และแอมโมเนียต่อสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโกลู อื่น	41
ข. ผลของโกลูอื่นต่อสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา SCR	43
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	48
5.1 สรุปผลการทดลอง	48
5.2 ข้อเสนอแนะ	49
รายการอ้างอิง	50
ภาคผนวก ก. การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
ก.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3V.....	53
ก.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg.....	53
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP	54
ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)	55
ค.1 กราฟมาตรฐานโกลูอื่น.....	55
ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์	56
ค.3 กราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile)	58
ค.4 กราฟมาตรฐาน NH ₃ -TPD	60
ภาคผนวก ง ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
ง.1 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวรองรับ TiO ₂	61
ง.2 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V	61
ง.3 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg.....	62
ง.4 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg	62
ง.5 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg.....	63

ง.6 ข้อมูลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD.....	63
ภาคผนวก จ ข้อมูลผลการทดลอง.....	64
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	68



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MgO / TiO_2	16
ตารางที่ 3.2	สารเคมี/แก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
ตารางที่ 4.1	ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP	25
ตารางที่ 4.2	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption	26
ตารางที่ 4.3	ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
ตารางที่ 4.4	% Benzonitrile selectivity ในระบบปฏิกิริยารวม.....	47
ตารางที่ 5. 1	แสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในแต่ละระบบ	48
ตาราง ค.1	แสดงการคำนวณค่ากราฟมาตรฐานโทลูอิน	55
ตาราง ค.2	แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นสูง	56
ตาราง ค.3	แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ.....	58
ตาราง ค.4	แสดงการคำนวณกราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์	59
ตาราง ค.5	แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH_3 และความเข้มข้นของ NH_3 ที่ปริมาตรต่างๆ.....	60
ตาราง จ.1	ข้อมูล % NO conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง	64
ตาราง จ.2	ข้อมูล % Toluene conversion ในระบบระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน	65
ตาราง จ.3	ข้อมูล % CO_2 selectivity ในระบบระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน	65
ตาราง จ.4	ข้อมูล % NO conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารวม.....	66
ตาราง จ.5	ข้อมูล % Toluene conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารวม	66
ตาราง จ.6	ข้อมูล % CO_2 selectivity ในระบบระบบปฏิกิริยาการรวม.....	67
ตาราง จ.7	ข้อมูล % Benzonitrile selectivity ในระบบระบบปฏิกิริยาการรวม.....	67

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ % NO conversion	11
รูปที่ 3.1 แสดงแผนผังระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Single SCR system).....	21
รูปที่ 3. 2 แสดงแผนผังระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation system)..	22
รูปที่ 3.3 แสดงแผนผังระบบปฏิกิริยารวม (Combined system)	23
รูปที่ 4.1 แสดงความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอินของตัวรองรับ TiO ₂	28
รูปที่ 4.2 แสดงความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V	29
รูปที่ 4.3 แสดงความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg	29
รูปที่ 4.4 แสดงความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg.....	30
รูปที่ 4.5 แสดงความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg.....	30
รูปที่ 4.6 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR).....	32
รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบ % NO ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง.....	33
รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบ % Toluene conversion ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
รูปที่ 4.9 แสดงเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของโทลูอิน	36
รูปที่ 4.10 เปรียบเทียบ % CO ₂ selectivity ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	38
รูปที่ 4.11 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO)	39
รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์	40
รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบความสามารถของตัวรองรับ TiO ₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินก่อนและหลังการรวมระบบ	41
รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน.....	42

รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg ในปฏิกิริยาออกซิเดชันโพลูอิน.....	42
รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg ในปฏิกิริยาออกซิเดชันโพลูอิน.....	43
รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg ในปฏิกิริยาออกซิเดชันโพลูอินก่อนและหลังการรวมระบบ	43
รูปที่ 4.19 ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammonoxidation).....	44
รูปที่ 4.20 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม (combined system).....	44
รูปที่ 4.21 เปรียบเทียบความสามารถของตัวรองรับ TiO_2 ในปฏิกิริยา SCR	45
รูปที่ 4.22 เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ในปฏิกิริยา SCR	45
รูปที่ 4.23 เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg ในปฏิกิริยา SCR.....	46
รูปที่ 4.24 เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg ในปฏิกิริยา SCR.....	46
รูปที่ ค.1 แสดงกราฟ calibration curve toluene ความเข้มข้นระหว่าง 30-700 ppm	56
รูปที่ ค.2 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง.....	57
รูปที่ ค.3 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm).....	57
รูปที่ ค.4 Calibrate curve ของเบนโซไนโตรลที่ความเข้มข้นต่าง	59
รูปที่ ค.5 Calibrate curve ของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ	60
รูปที่ ง.1 กราฟ NH_3 -TPD pattern ของตัวรองรับ TiO_2	61
รูปที่ ง.2 กราฟ NH_3 -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V	61
รูปที่ ง.3 กราฟ NH_3 -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg.....	62
รูปที่ ง.4 กราฟ NH_3 -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg	62
รูปที่ ง.5 กราฟ NH_3 -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg	63
รูปที่ ง.6 กราฟ XRD ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	63

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันการเติบโตของภาคอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เพื่อตอบสนองต่อจำนวนประชากรโลกที่มีแนวโน้มสูงขึ้นทุกปี ส่งผลให้มีการปล่อยแก๊สไอเสีย (Exhaust gas) ที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตออกมาสู่สิ่งแวดล้อมเพิ่มขึ้น องค์ประกอบหลักของแก๊สไอเสียที่สำคัญได้แก่ ไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x), ซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) และสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย (Volatile Organic Compound หรือ VOCs) ซึ่งแก๊สไอเสียเหล่านี้ก่อให้เกิดผลกระทบต่อคุณภาพอากาศในบริเวณโดยรอบและยังเป็นตัวการสำคัญที่ทำให้เกิดปัญหาสุขภาพอนามัยอีกด้วย ดังนั้นทางโรงงานอุตสาหกรรมจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการจัดการ เพื่อเปลี่ยนแก๊สไอเสียเหล่านั้นให้เป็นสารที่อันตรายน้อยกว่า หรือมีความเข้มข้นตามมาตรฐานที่กฎหมายกำหนดก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ [1]

สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ หรือ NO_x เกิดจากกระบวนการเผาไหม้ที่ใช้อากาศเป็นเชื้อเพลิงเนื่องจากมีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก ในสารกลุ่มนี้ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) จะถูกพบมากที่สุด เทคโนโลยีการจัดการ NO จะใช้กระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction, SCR) ซึ่ง NO จะถูกรีดิวซ์ด้วยแอมโมเนียโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย และถูกเปลี่ยนเป็นแก๊สไนโตรเจนและไอน้ำ สำหรับการจัดการสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) จะใช้กระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด เช่น การดูดซับด้วยสารละลายเพื่อทำให้เกิดเป็น CaSO_4 เป็นต้น สำหรับการจัดการสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่ายมีด้วยกันหลากหลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์นั้นๆ สารอินทรีย์ตัวหนึ่งที่มีอันตรายและถูกปะปนมากับแก๊สปล่อยทิ้งคือ โทลูอิน ซึ่งโทลูอินจัดเป็นสารระเหยง่ายที่มีลักษณะเป็นของเหลว สี ไม่มีสี ติดไฟได้ง่ายที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิปกติ ทั้งยังสามารถทำให้เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจและผิวหนัง นอกจากนี้ยังเป็นมลพิษต่อระบบนิเวศในน้ำหากถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำอีกด้วย

เนื่องจากสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย (VOCs) ที่มาจากแก๊สปล่อยทิ้งนั้นมีความเข้มข้นและอุณหภูมิต่ำ ทำให้ไม่คุ้มค่าที่จะแยกออกแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ (Recovery) จึงจำเป็นต้องหาแนวทางในการกำจัด ซึ่งพบว่ากระบวนการกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่ายมีด้วยกันหลายวิธี อาทิ กระบวนการดูดซับ (Adsorption) ด้วยของแข็ง ในกระบวนการดูดซับ อนุภาคของแก๊ส VOCs จะถูก

ดูดซับโดยการจับติดกับผิววัตถุของแข็ง ซึ่งโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ เรียกว่า adsorbate ในขณะที่ของแข็งที่ทำการดูดซับแก๊ส เรียกว่า adsorbent เมื่อผ่านไประยะหนึ่งแล้ว ผิวของสารดูดซับจะอิ่มตัวไปด้วย adsorbate และจะต้องทำการไล่สาร adsorbate ออกจาก adsorbent ซึ่งเรียกว่ากระบวนการฟื้นฟูสภาพ (Regenerate) ในขั้นตอนนี้ adsorbate จะถูกไล่ออกจาก adsorbent ด้วยการเพิ่มอุณหภูมิของชั้น adsorbate ขึ้น ทำให้โมเลกุลของ adsorbate หลุดจากผิวของแข็ง จากนั้นจึงลดอุณหภูมิลงจนกลับตัวกลายเป็นของเหลวนำกลับไปใช้ใหม่หรือกำจัดโดยวิธีที่เหมาะสม นอกจากนี้ยังมีการกำจัดด้วยวิธีการชะล้าง (Scrubber) แต่วิธีนี้จะทำให้เกิดน้ำเสียเกิดขึ้นในระบบ เนื่องจากสารอินทรีย์ระเหยง่ายจากถูกย้ายจากวัฏภาคหนึ่งไปยังวัฏภาคหนึ่งเท่านั้น [2] ดังนั้นจะเห็นได้ว่ากระบวนการกำจัดที่กล่าวมาข้างต้นจึงไม่ใช่กระบวนการสุดท้ายในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย อีกวิธีการหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจในการทำการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลาย คือ การออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Oxidation Process) ซึ่งเป็นการกำจัดโดยใช้ออกซิเจนในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ระเหยง่ายในที่นี้คือ โทลูอิน ให้เปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไอน้ำ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าโทลูอิน วิธีการนี้เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพเนื่องจากใช้อุณหภูมิในการเผาไหม้ไม่สูงมาก ทั้งยังสามารถกำจัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายที่มีความเข้มข้นต่ำได้ดี

แต่อย่างไรก็ตามหากเพิ่มหน่วยการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายก็จะเป็นการเพิ่มต้นทุนค่าลงทุน (Capital cost) ให้กับโรงงาน ด้วยเหตุนี้จึงเกิดแนวความคิดที่จะกำจัดแก๊สไอเสียที่ประกอบด้วย NO ร่วมกับโทลูอิน โดยใช้หน่วยกำจัด SCR ที่มีอยู่แล้วในโรงงาน ซึ่งวิธีนี้จะมีค่าใช้จ่ายที่ต่ำและไม่ได้เพิ่มภาระงานของผู้ปฏิบัติงาน (Operator) ด้วย

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ต่างๆ ได้แก่โลหะมีตระกูล เช่น Pt, Rh และ Pd ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะมีความว่องไวสูงที่อุณหภูมิต่ำ และจะทำงานได้ไม่ดีในสถานะที่มีออกซิเจนสูง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นโลหะออกไซด์ได้อีกทั้งยังมีราคาแพงและเสื่อมสภาพได้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์สามารถทำงานได้ดีกว่าในสถานะการทำงานที่มีความเข้มข้นออกซิเจนสูง ซึ่งแก๊สไอเสียของงานวิจัยนี้มีความเข้มข้นของออกซิเจนสูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์จึงเป็นทางเลือกที่เหมาะสมกว่าสำหรับงานวิจัยนี้หนึ่งในนั้นคือ วาเนเดียมออกไซด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ที่มีความว่องไวในระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ในการกำจัด NO [3] โดยที่ TiO_2 ถูกใช้เป็นตัวรองรับ

(Support) เพื่อเพิ่มการกระจายตัวของ V_2O_5 บนพื้นผิวและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น TiO_2 ยังสามารถทำงานได้ดีในระบบที่มี SO_2 อีกด้วย [4] เพราะเหตุนี้ในงานวิจัยนี้จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 เพื่อใช้ในศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอินโดยใช้หน่วยกำจัด SCR ซึ่งติดตั้งอยู่แล้วในโรงงาน แต่วานเนเดียมออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ดี (Selective oxidation) และชอบที่จะออกซิไดซ์ไฮโดรคาร์บอนให้กลายเป็นสารประกอบออกซิเจน (Oxygenate compound) มากกว่าทำให้สลายตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ [5] โดยในที่นี้โทลูอินจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็น กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ซึ่งกรดเบนโซอิกสามารถดูดซับ (Adsorption) บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 ได้น้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 มีตำแหน่งว่องไวเป็นกรด จึงทำให้กรดเบนโซอิกดูดซับได้น้อยและทำให้ไม่ถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงหาแนวทางเพื่อทำให้กรดเบนโซอิกถูกออกซิไดซ์ต่อไปได้อีก และสามารถกำจัด NO ได้ในเวลาเดียวกัน แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) จึงถูกใช้เพื่อเพิ่มความเบสให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 [6] โดยคาดว่า การเคลือบฝัง MgO ลงบน V_2O_5/TiO_2 สามารถเพิ่มการดูดซับของกรดเบนโซอิกบน V_2O_5/TiO_2 ได้ และถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำเพิ่มขึ้น แต่เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าตำแหน่งว่องไวของ V_2O_5/TiO_2 คือตำแหน่งที่มีความเป็นกรด ซึ่งการเติมเบสทำให้ช่วยในการดูดซับของสารตั้งต้นที่เป็นกรดก็จริง แต่ในขณะเดียวกันก็ไปทำลายตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดเช่นกัน ดังนั้นปริมาณ MgO ที่เหมาะสมจึงถูกศึกษาเพื่อประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอิน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลและปริมาณที่เหมาะสมของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา วานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (V_2O_5/TiO_2) ในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction : SCR)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ (V_2O_5/TiO_2)

เตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยมีปริมาณ $\%V_2O_5$ loading ประมาณ 3 wt.% บนตัวรองรับ TiO_2 (P-25) จากนั้นทำการเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ประมาณ 0.5 wt.%, 1 wt.% และ 3 wt.% บน 3 wt.% ของ V_2O_5/TiO_2 ด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก เช่นกัน

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 -MgO / TiO_2 ประกอบด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่

1.3.2.1 Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณโลหะบนตัวรองรับ

1.3.2.2 Nitrogen Physisorption เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การดูดซับของไนโตรเจน

1.3.2.3 NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 - TPD) และ Pyridine adsorption เพื่อหาปริมาณความเป็นกรดบนพื้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2.4 X-ray diffraction (XRD) เพื่อวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอีน ประกอบด้วย 3 ระบบ ได้แก่

1.) ระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Single SCR system) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ซึ่งประกอบด้วย ไนโตรเจนมอนอกไซด์ ออกซิเจน แอมโมเนีย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไอน้ำ และไนโตรเจน หลังจากเกิดปฏิกิริยาSCR จะทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์

2.) ระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation system) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบด้วยโทลูอีน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจน โดยจะทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของโทลูอีนทั้งก่อนและหลังการ

เกิดปฏิกิริยา พร้อมทั้งตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์หลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน

3.) ระบบปฏิกริยารวม (Combined system) เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับการกำจัด NO ในปฏิกริยาการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ของตัวเร่งปฏิกริยา โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลเช่นเดียวกับ Single SCR system แต่มีโทลูอิน 200 ppm เพิ่มเข้ามาในกระแสป้อน โดยในระบบนี้จะทำการวัดความสามารถในการกำจัด NO, วัดประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอิน และทำการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ไปพร้อมกันด้วย

องค์ประกอบของแก๊สในกระแสนำของระบบต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยา

แก๊สตั้งต้น	ความเข้มข้น		
	Single SCR system	Toluene oxidation system	Combined System
โทลูอิน	-	200 ppm	200 ppm
แอมโมเนีย	120 ppm	-	120 ppm
ไนโตรเจนมอนอกไซด์	120 ppm	-	120 ppm
ออกซิเจน	15 %vol.	15 %vol.	15 %vol.
ไอน้ำ	15 %vol	-	15 %vol
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์	30 ppm	30 ppm	30 ppm
ไนโตรเจน	balance	balance	balance

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึง ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ โดยแบ่งออกเป็น 5 ส่วน ได้แก่

- 2.1 ปฏิกริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน
- 2.2 ปฏิกริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยา
- 2.3 ปฏิกริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน
- 2.4 ตัวเร่งปฏิกริยาโลหะออกไซด์
- 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปฏิกริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

กระบวนการออกซิไดซ์โทลูอิน คือ กระบวนการแตกสลายโมเลกุลของโทลูอิน โดยปฏิกริยากับออกซิเจน ซึ่งการออกซิไดซ์โมเลกุลโทลูอินส่วนใหญ่จะเกิดที่ตำแหน่งหมู่เมทิล (Methyl group: $-CH_3$) มากกว่าตำแหน่งวงแหวนเบนซีนเนื่องจากมีความเสถียรต่ำกว่า ดังนั้นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอิน คือ กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) โดยทั่วไปกระบวนการออกซิไดซ์แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่

2.1.1 กระบวนการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Total oxidation หรือ Combustion)

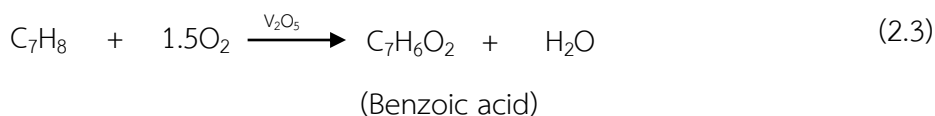
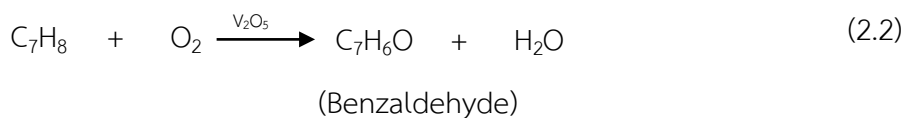
คือ กระบวนการออกซิไดซ์สารอินทรีย์โดยทำปฏิกริยากับออกซิเจน ซึ่งการออกซิไดซ์จะเกิดที่ตำแหน่ง วงแหวนเบนซีน ทำให้สารอินทรีย์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำอย่างสมบูรณ์ แสดงดังสมการ ที่ 2.1



2.1.2 กระบวนการเผาไหม้แบบบางส่วน (Partial oxidation)

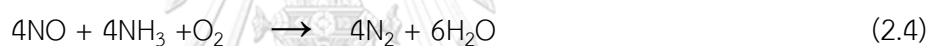
คือ เป็นกระบวนการที่สารอินทรีย์เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบอื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนไดออกไซด์หรือบางครั้งเรียกว่าสารออกซิจีเนต (Oxygenates) เป็นสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้าง

สำหรับการเผาไหม้แบบบางส่วนของโทลูอิน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 [7] จะสามารถมี
โอกาสเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้ แสดงดังในสมการที่ 2.2 – 2.3



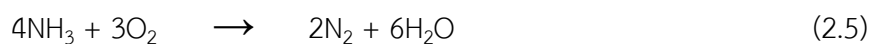
2.2 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดของไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิด หรือ Selective Catalytic Reduction (SCR) คือ กระบวนการที่ใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ให้กลายเป็นไนโตรเจน (N_2) และไอน้ำ (H_2O) โดยในโรงงานจะปรากฏหน่วย SCR เพื่อใช้ในการกำจัด NO ก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะแสดงดัง สมการที่ 2.4

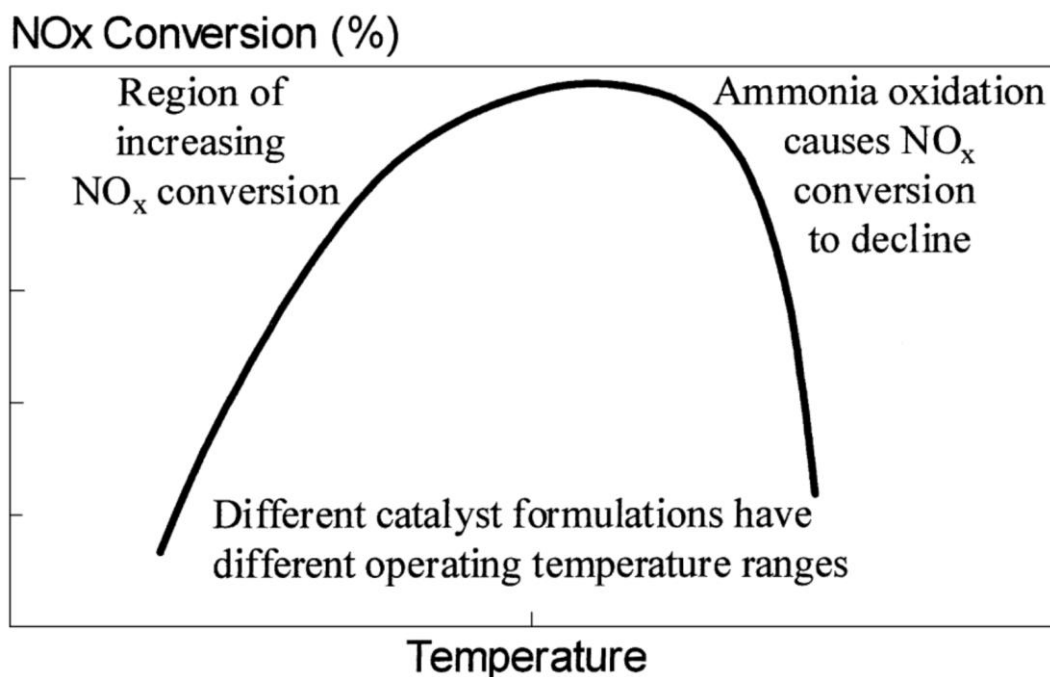


2.3 ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (Ammonia oxidation) คือ ปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) ของปฏิกิริยา SCR โดยจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงระดับหนึ่ง (300-450°C) โดยปฏิกิริยา ดังกล่าวแอมโมเนียจะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนกลายเป็นไนโตรเจนและไอน้ำ แสดงได้ดังสมการที่ 2.5



ซึ่งจากการศึกษาวิจัยของ Heck [8] ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด NO ลดลง เนื่องจากสูญเสียแอมโมเนียส่วนหนึ่งไป ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ทั้งนี้อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการกำจัด NO นั้นขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 จะกำจัด NO ได้ดีที่อุณหภูมิปานกลาง (250-350°C)



รูปที่ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ % NO conversion [8]

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์จะมีตำแหน่งว่างไว้อยู่ในรูปไอออนของโลหะ ส่วนใหญ่จะถูกใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่ายผ่านกระบวนการออกซิเดชัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์มีราคาถูก สามารถทนต่อการเสื่อมสภาพได้ดี อีกทั้งยังมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไททานเนียมไดออกไซด์ (V_2O_5/TiO_2)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ ถูกพัฒนาเพื่อใช้ในการกำจัด NO และมีประสิทธิภาพในการทำลายสารประกอบ Polychlorinated ซึ่งเป็นสารมลพิษ [9] นอกจากนี้ V_2O_5 ยังมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิไดซ์โดยสามารถทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ดี (Selective oxidation) ตัวรองรับ TiO_2 (Anatase) สามารถทนต่อสภาวะที่มีซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดี และมี strong interaction กับ V_2O_5 ทำให้ V_2O_5 กระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ TiO_2 (Anatase) [7] โดยปกติ TiO_2 จะมีโครงสร้างผลึก 3 แบบ คือ อะนาเทส (Anatase phase), รูไทล์ (Rutile phase) และพบโครงสร้างบรูคโคท (Brookite phase) เล็กน้อย โครงสร้างผลึกอะนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกรูไทล์ได้ที่อุณหภูมิสูง เช่น การเผาตัวรองรับไทเทเนียมในอากาศ (Calcination) ที่

อุณหภูมิมากกว่า 550°C ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในการทดลองนี้ จึงเลือกใช้ อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศที่ 500°C เนื่องจากไม่ต้องการให้ TiO_2 เปลี่ยนโครงสร้าง ผลึกจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์

2.4.2 แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)

แมกนีเซียมออกไซด์ หรือ แมกนีเซียม (Magnesia) หรือเพริเคลส (Periclase) มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว เมื่อเป็นสารละลายจะมีสมบัติความเป็นเบสที่ไม่สูงหรือต่ำเกินไป นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการดูดซับได้ดีเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงทำให้แมกนีเซียมออกไซด์ถูกเลือกใช้เป็นตัวรองรับในหลายงานวิจัยโดยเฉพาะในปฏิกิริยาออกซิเดชัน อีกทั้งยังถูกใช้เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา [10]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะถูกรวบรวมและแบ่งเป็น 3 ส่วน ได้แก่ การกำจัดไนโตรเจนมอนออกไซด์ (NO), การกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (VOCs) และส่วนสุดท้ายคือผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ ดังนี้

2.5.1 การกำจัดไนโตรเจนมอนออกไซด์

Fushun และคณะได้ทำการศึกษาผลของการกระจายตัวของ V_2O_5 บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ TiO_2 ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ของ NO โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ สามารถกำจัดได้ดีในช่วงอุณหภูมิ $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ และปริมาณวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) บนตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่เหมาะสมประมาณ 3-6 wt% ซึ่งจะทำให้การกระจายตัวของ V_2O_5 บน TiO_2 เป็นแบบ monolayer เนื่องจากการกระจายตัวของวานาเดียมออกไซด์ที่มากเกินไปนั้นจะไปลดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีดิวซ์ NO [12]

Huang และคณะได้ทำการศึกษาผลของตัวรองรับ TiO_2 และ Al_2O_3 ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ของ NO โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ มีความสามารถในการกำจัด NO ได้ดีกว่า $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ เนื่องจากอันตรกิริยา (Interaction) ของ TiO_2 กับ V_2O_5 ทำให้อิเล็กทรอนิกส์พลังงานกระตุ้นเกิดการแลกเปลี่ยนประจุระหว่าง TiO_2 กับ V_2O_5 ส่งผลให้ความสามารถในการรีดิวซ์ของ V_2O_5 บน TiO_2 เกิดได้ดีกว่า Al_2O_3 [13]

Martin และคณะได้ทำการศึกษาการเกิดขึ้นของ N_2O ระหว่างการทำปฏิกิริยา SCR ของ NO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาต่ำ พบว่า % NO conversion เพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเพิ่ม % V_2O_5 loading ถึง 5 % และเมื่อเพิ่ม % V_2O_5 loading ถึง 6-8 wt.% ส่งผลให้ % NO conversion ลดต่ำลง นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการเพิ่มปริมาณ V_2O_5 ทำให้การเกิดขึ้นของ N_2O เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันและเกิด V-ON บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [14]

2.5.2 การกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (VOCs)

Bautista และคณะได้ทำการศึกษาการออกซิเดชันของโทลูอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 พบว่า V_2O_5/TiO_2 สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดได้ดี (Selective oxidation) โดยผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดคือ เบนซัลดีไฮด์ (Benzaldehyde) และกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) นอกจากนี้ยังตรวจพบคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งเมื่อเพิ่มปริมาณ V_2O_5 ทำให้ความสามารถในการออกซิเดชันโทลูอินเพิ่มสูงขึ้น [5]

Cho และ Ihm ได้ทำการศึกษาผลของโลหะออกไซด์แต่ละชนิด ได้แก่ VO_x , CrO_x , CuO_x , FeO_x และ MnO_x บนตัวรองรับ TiO_2 ในการกำจัดสารประกอบคลอโรเบนซีน จากการศึกษาพบว่า CrO_x เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละผลได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์สูงที่สุด แต่จะเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วจึงไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด แต่ในทางตรงกันข้าม VO_x ให้ร้อยละผลได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่าแต่มีเสถียรภาพมากกว่า อีกทั้งยังทำงานได้ดีเมื่อมีไอน้ำอยู่ในระบบ จากนั้นปริมาณ VO_x บนตัวรองรับ TiO_2 ถูกศึกษา ซึ่งพบว่า %conversion ของคลอโรเบนซีนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ VO_x ถึง 5 wt. % จากนั้นจะลดลงเมื่อปริมาณ VO_x มากกว่า 5 wt. % [9]

Santos และคณะได้ศึกษาการออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ของโทลูอิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล, copper oxide และ vanadium oxide บนตัวรองรับไททาเนียและแกรมมาอะลูมินา พบว่าตัวรองรับแกรมมาอะลูมินาจะให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าตัวรองรับไททาเนีย แต่ตัวรองรับไททาเนียจะมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลจะมี activity สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการออกซิเดชันโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์นั้น พบว่า V_2O_5/TiO_2 จะ active มากที่สุด โดยมี V^{5+} เป็น active phase ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการออกซิเดชันโทลูอินส่วนใหญ่ คือ CO และเบนซีน ซึ่งการเกิดการออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์เกิดขึ้นได้น้อย [15]

Tomskii และคณะได้ศึกษาการออกซิเดชันแบบบางส่วนของโทลูอีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 , MoO_3 และออกไซด์ผสมระหว่าง V_2O_5 กับ MoO_3 ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 300-500°C พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการออกซิเดชันหลักได้แก่ maleic anhydride, benzaldehyde และ CO_x ซึ่ง %toluene conversion จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงถึง 100% ที่อุณหภูมิ 500 °C ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบอีกว่าเมื่อเติม V_2O_5 ลงไปจะเพิ่ม conversion ของโทลูอีนในโลหะออกไซด์ผสม และเมื่อเติม V_2O_5 ในปริมาณเพียงเล็กน้อยจะได้ %yield ของ maleic anhydride สูงเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ในขณะที่ %yield ของ benzaldehyde จะลดลงเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น [16]

2.5.3 ผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์

Cho และคณะได้ทำการศึกษาค้นคว้าผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลทินัมที่เติมแมกนีเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพสูงกว่าในปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากเหตุผลสองประการคือ 1) แมกนีเซียมออกไซด์เพิ่มความเป็นเบสให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของแพลทินัมเพิ่มขึ้น 2) Pt-Mg/ Al_2O_3 มีอันตรกิริยา (interaction) กับคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อ่อนกว่า Pt/ Al_2O_3 ทำให้ไปเพิ่มความสามารถในการดูดซับ (absorption) ของออกซิเจนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้แมกนีเซียมออกไซด์สามารถเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของแพลทินัมอีกด้วย [17]

Mongkhonsi และคณะได้ทำการศึกษาค้นคว้าผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา ในการบวนการออกซิเดชันของ Phthalic anhydride และ maleic anhydride ซึ่งพบว่าการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ช่วยให้ Phthalic anhydride และ maleic anhydride เกิดการออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์มีสมบัติเป็นเบสที่ไม่สูงและต่ำจนเกินไปซึ่งถ้าใช้เบสที่มีความแรงจนเกินไปจะทำให้เกิด $CaCO_3$ ในระบบได้ โดยเมื่อแมกนีเซียมออกไซด์ถูกเติมลงไปในตัวเร่ง CoO_3/Al_2O_3 และ V_2O_5/TiO_2 จะเพิ่มการดูดซับของสารประกอบที่มีความเป็นกรด ในที่นี้คือ anhydride เพื่อให้เกิดการออกซิเดชันต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้จากการทดลองพบว่า แมกนีเซียมออกไซด์ตัวมันเองไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการออกซิเดชัน เพียงแต่ช่วยเพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา CoO_3/Al_2O_3 และ V_2O_5/TiO_2 ในการออกซิเดชัน anhydride ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์เพียงเท่านั้น [6]

Mongkhonsi และคณะได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O/TiO₂ สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ในสถานะแก๊ส พบว่าแมกนีเซียมออกไซด์เหนี่ยวนำให้วานาเดียมออกไซด์เกิดสร้างใหม่เป็น V-O-V ซึ่งเป็นตำแหน่งว่องไวสำหรับการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดได้ดี นอกจากนี้ยังพบว่า ที่อุณหภูมิสูงตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O/TiO₂ สามารถจับกับสารประกอบแอลดีไฮด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของแอลกอฮอล์ได้ดีกว่าสารตั้งต้นที่เป็นแอลกอฮอล์ ด้วยเหตุนี้ทำให้ conversion ของแอลกอฮอล์และแอลดีไฮด์ลดลง แต่จะไปเพิ่ม %yield ของCO₂ มากขึ้นเนื่องจากแอลดีไฮด์ที่จับกับตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O/TiO₂ ถูกออกซิเดชันต่อไปเป็น CO₂ นั่นเอง [18]

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องสามารถสรุปได้ว่า การเคลือบฝัง V₂O₅ จะอยู่ในช่วงประมาณ 3-6 wt% ซึ่งจะทำให้การกระจายตัวของ V₂O₅ บน TiO₂ เป็นแบบ monolayer ทำให้ได้ค่า % NO conversion เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅ มีความสามารถในการออกซิเดชันสารอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่ายแบบเลือกเกิดได้ดี (Selective oxidation) โดยพบว่าการออกซิเดชันของโทลูอีนจะให้การเลือกเกิดไปเป็นกรดเบนโซอิกมากกว่าการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ยิ่งไปกว่านั้นยังพบอีกว่าการเติมแมกนีเซียมออกไซด์เพียงเล็กน้อยจะช่วยให้เพิ่มร้อยละผลได้ไปเป็น คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำอีกด้วย

บทที่ 3

ระเบียบวิธีวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งวิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ จากนั้นจะอธิบายในส่วนของการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเนื้อหาในบทนี้จะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

- 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.3 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 -MgO/TiO₂ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 -MgO/TiO₂

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
ไททานเนียมไดออกไซด์ Commercial grade (TiO ₂ , P25)	Aeroxide
แอมโมเนียมเมทาวานาเดท (NH ₄ VO ₃) 99.99%	Aldrich
แมกนีเซียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) ≥ 99.0%	Aldrich
กรดออกซาลิก (H ₂ C ₂ O ₄)	Fluka

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 -MgO/TiO₂

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 -MgO/TiO₂ จะใช้วิธีการเตรียมแบบเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยการเตรียมจะแบ่งออกเป็นสามขั้นตอน ได้แก่

- 1) เตรียมตัวรองรับไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO₂, P25)

เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่อาจปะปนมากับสารตั้งต้น ดังนั้นจำเป็นต้องนำตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ไปเผาในอากาศ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (Heating rate) 10°C/min และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ไม่ควรสูงกว่า 550°C เนื่องจากจะทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนแปลงจาก อะนาเทสเป็นรูไทล์ ซึ่งทำให้สูญเสียพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

2) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 / TiO_2

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 / TiO_2 เริ่มจากการละลายสารตั้งต้น (Precursor) ได้แก่ แอมโมเนียมเมทาวานาเดต (Ammonium metavanadate: NH_4VO_3) ด้วยน้ำกลั่น กรณีที่สารตั้งต้นละลายในน้ำกลั่นได้น้อยให้เติมกรดออกซาลิก ($H_2C_2O_4$) ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้สารตั้งต้นละลายได้ดียิ่งขึ้น จนได้สารละลายใส แล้วเติมตัวรองรับ TiO_2 (P25) ที่ได้จากขั้นตอนแรกลงไปปั่นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกันและให้ความร้อน (อุณหภูมิประมาณ 60°C) เพื่อให้น้ำระเหยออกอย่างช้าๆ จนสารละลายข้นหนืดไม่สามารถปั่นกวนได้อีก จากนั้นจึงนำสารละลายดังกล่าวไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วบดให้ละเอียดด้วยโม่ร่งบดสาร (Mortar and pestle) และนำไปเผาในอากาศอีกครั้งที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยปรับอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (Heating rate) เป็น 10°C/min ซึ่งการเผาในอากาศนี้จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ อีกทั้งยังช่วยกำจัดสารปนเปื้อนที่ไม่ต้องการออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

3) เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 คือการเคลือบฝัง MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่เตรียมไว้จากขั้นตอนที่สอง โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้น คือ แมกนีเซียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) มาละลายในน้ำกลั่น จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 / TiO_2 ที่ได้จากขั้นตอนที่สองลงไป พร้อมทั้งปั่นกวนและให้ความร้อน (อุณหภูมิประมาณ 60°C) จนได้สารละลายข้นหนืด จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง บดให้ละเอียดและเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 ใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ทั้งหมด 5 วิธี ได้แก่

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

การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV สารตัวอย่างถูกเตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MgO/TiO_2 มาละลายในสารละลายผสมระหว่างกรดกำมะถัน (H_2SO_4) เข้มข้น 99 % จำนวน 20 มิลลิลิตร และแอมโมเนียมซัลเฟต $((NH_4)_2SO_4)$ จำนวน 15 กรัม พร้อมทั้งปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ $150^\circ C$ จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสารละลายใส จากนั้นจึงปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 100 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้นของสารละลายประมาณ 10 ppm

3.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยหลักการ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT version 3.3 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น $CuK\alpha$ radiation (ความยาวคลื่น $\lambda = 0.154056$ nm) วิเคราะห์ที่มุม 2θ ระหว่าง $20-80^\circ$ โดยเพิ่มลำดับ $0.02^\circ C/min$

3.2.3 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำโดยตรวจวัดด้วยเครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2020 สารตัวอย่างจำนวน 1 กรัม ถูกบรรจุในหลอดแก้ว ซึ่งการตรวจวัดพื้นที่ผิวจะอาศัยหลักการ การดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $-196^\circ C$

3.2.4 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีน (Pyridine adsorption)

การวัดปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยการใช้เทคนิค การดูดซับไพริดีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม บรรจุในท่อรูปตัวยูที่ติดตั้งอยู่ในเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ด้วยอัตราการไหล 25 ml/min และใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นแก๊สเชื้อเพลิงสำหรับ FID โดยตั้งอุณหภูมิคอลัมน์ไว้ที่ $150^\circ C$ จากนั้นฉีดไพริดีน 0.2 μl เข้าเครื่องโครมาโตกราฟีไปเรื่อยๆ จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว (ปริมาณไพริดีนขาออกคงที่) ซึ่ง

ปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดสามารถคำนวณได้จากผลรวมของผลต่างของไพรีดินที่ดูดซับจนอิ่มตัว กับปริมาณไพรีดินที่เหลือจากการดูดซับแต่ละครั้ง

3.2.5 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD)

การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ในการวิเคราะห์ ซึ่งอาศัยหลักการ การดูดซับและการคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ เริ่มจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 กรัม ถูกบรรจุอยู่ในหลอดแก้วรูปตัวยู จากนั้นจะทำการไล่ก๊าซออก จากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 ml/min ที่อุณหภูมิ 220°C นาน 2 ชั่วโมง แล้ว ปรับลดอุณหภูมิลงเหลือ 120°C เพื่อทำการดูดซับแอมโมเนียที่อัตราการไหล 25 ml/min เป็นเวลา 30 นาที จนตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวไปด้วยแอมโมเนีย เมื่อครบกำหนดเวลาก็ทำการไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยแก๊สฮีเลียม จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 70 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการคายซับ แอมโมเนีย หลังจากนั้นก็ทำการปรับลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง โดยสัญญาณที่แสดงการคายซับ ของแอมโมเนียสามารถนำมาหาปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้

3.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบสมรรถภาพในการทำปฏิกิริยาของทั้ง 3 ระบบ จำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาทดสอบเสถียรภาพก่อน เนื่องจากในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือของสารประกอบโลหะที่เติมไปบนตัวรองรับนั้นอาจยังเปลี่ยนโครงสร้าง เป็นรูปโลหะออกไซด์ที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบเสถียรภาพก่อน ซึ่ง แบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

3.3.1 เผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศใหม่อีกครั้งก่อนทำการทดลอง โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าไปใน fixed bed reactor แล้วใช้แก๊สออกซิเจน ความเข้มข้น 15%vol ที่อัตราการไหล 30 ml/min และไนโตรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.3.2 ทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทดสอบความสามารถในการทำซ้ำด้วย ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation) โดยทำหลังจากผ่านขั้นตอนแรกแล้ว เริ่มทำ

การทดลองรอบแรกโดยใช้อุณหภูมิการทดลองที่ 120°C ไปจนถึง 450°C จากนั้นลดอุณหภูมิในระบบลงเหลือ 120°C และทำการทดลองซ้ำอีกครั้งโดยไม่เปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงเปรียบเทียบผลของการทดลองทั้งสองรอบ

3.4 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบสมรรถภาพในการกำจัดโพลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ด้วยกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction : SCR) แสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารเคมี/แก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

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

3.4.2 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Single SCR system)

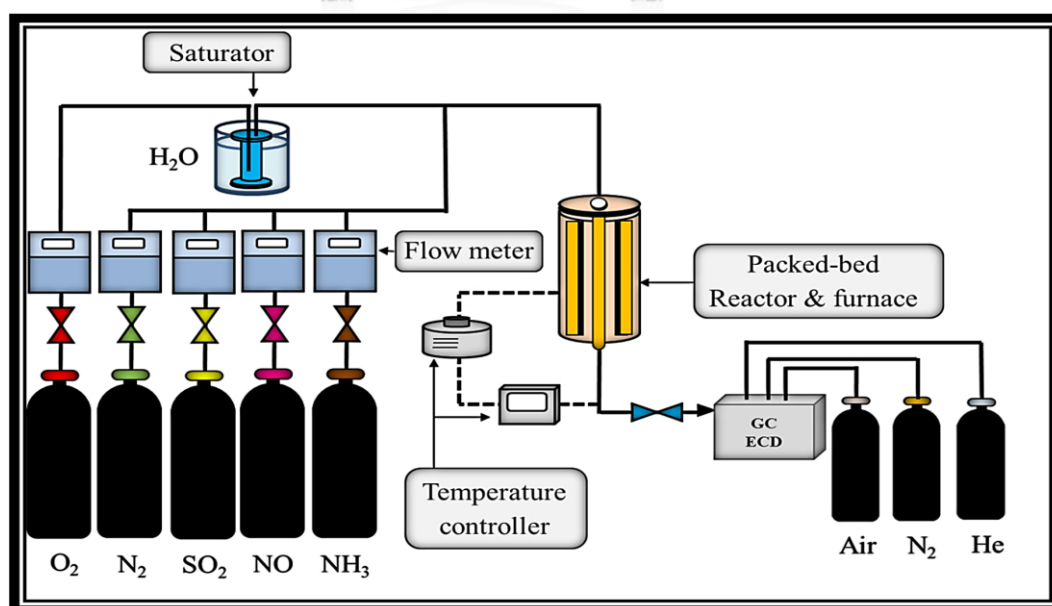
เริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 g. ลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Tubular fixed-bed reactor) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 3/8 นิ้ว ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless, SS 304) โดยช่วงอุณหภูมิของการทดลองที่ใช้ คือ 120 ถึง 450°C แก๊สผสมตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง มีอัตราการไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ประกอบไปด้วยแก๊สออกซิเจน 15 vol.%, แก๊สซัลเฟอร์ได

ออกไซด์ 30 ppm, แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ 120 ppm, แก๊สแอมโมเนีย 120 ppm, ไอน้ำ 15 vol.% และส่วนที่เหลือคือแก๊สไนโตรเจน

ไอน้ำมาจากน้ำที่ถูกร้อนอยู่ใน saturator โดยให้ความร้อนกับ saturator ผ่านน้ำ อุณหภูมิ 80°C เพื่อให้ไอน้ำระเหยกลายเป็นไอน้ำ โดยรักษาอุณหภูมิของน้ำให้คงที่ 80°C และใช้แก๊สออกซิเจนเป็น carrier gas ในการพาไอน้ำออกจาก saturator

ในการกำจัด NO นั้นจะใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 40°C อุณหภูมิตัวตรวจวัด (Detector) 200°C และใช้แก๊สไนโตรเจน เป็น carrier gas ความดันของแก๊สไนโตรเจนด้านขาเข้า detector 240 kPa การวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์หลังทำปฏิกิริยากับแก๊สแอมโมเนีย สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ โดยกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่ามาตรฐาน และที่สภาวะอุณหภูมิอื่นๆจะถูกนำมาเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งจะได้เป็นเปอร์เซ็นต์ NO conversion ที่อุณหภูมิการทดลองนั้นๆ ดังสมการที่ 3.1 โดยแผนผังกระบวนการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยา SCR แสดงดังรูปที่ 3.1

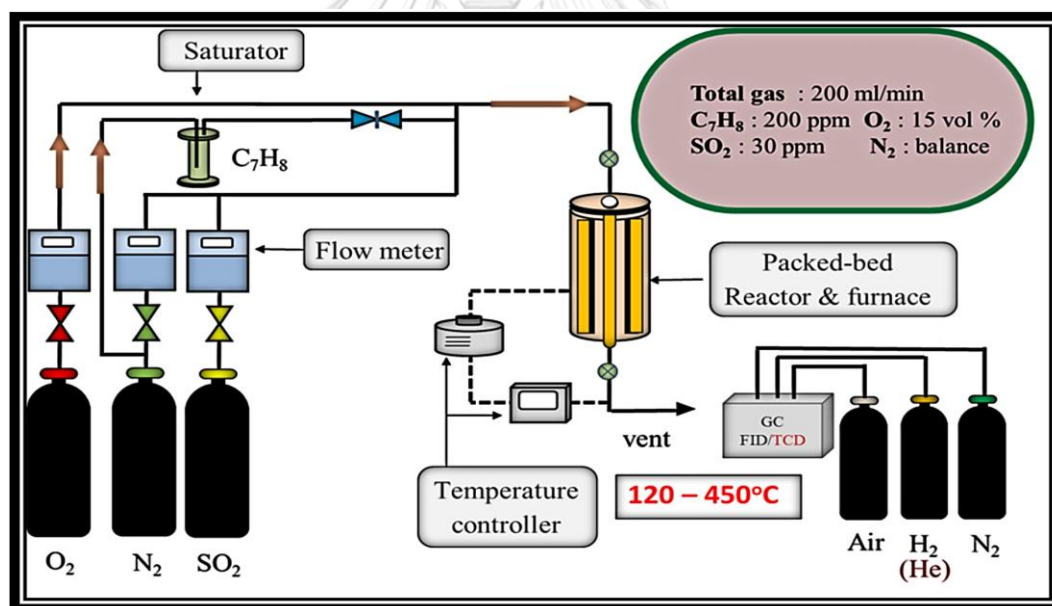
$$\% \text{NO conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{out}}} \times 100 \quad (3.1)$$



รูปที่ 3.1 แผนผังระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Single SCR system)

3.4.3 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation system)

เริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 ในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลอง มีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วยออกซิเจน 15 %vol. โทลูอีน 200 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm และที่เหลือเป็นไนโตรเจน อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา คือ 120–450 °C การทดสอบสมรรถภาพในการกำจัดโทลูอีนทำได้โดยการเก็บแก๊สผสมทั้งขาเข้าและออกเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร มาตรวจวัดความเข้มข้นของโทลูอีนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยการเก็บแก๊สผสมด้านขาออกปริมาตร 2 มิลลิลิตร ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) แผนผังกระบวนการกำจัดโทลูอีนแสดงดังรูปที่ 3.2

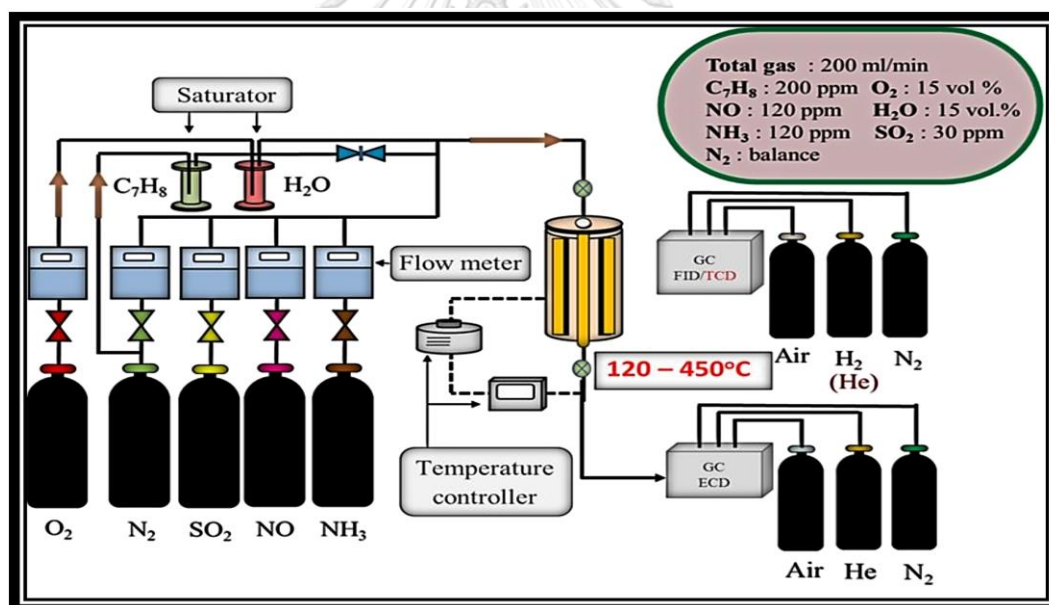


รูปที่ 3. 2 แผนผังระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation system)

3.4.4 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม (Combined system)

คือ การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอินโดยจะทำการเก็บสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 120 - 450°C แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลอง เช่นเดียวกันกับการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) คือมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) และมีโทลูอิน 200 ppm รวมอยู่ด้วย

โทลูอิน (ของเหลว) จะถูกบรรจุอยู่ใน saturator ซึ่งถูกควบคุมอัตราการระเหยกลายเป็นไอของโทลูอิน โดยการรักษาอุณหภูมิของ saturator ให้คงที่ (อุณหภูมิประมาณ 35°C) โดยจะใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ ในการพาไอโทลูอินออกจาก saturator ซึ่งจะใช้เวลาเข็ม (Needle valve) ในการควบคุมอัตราการไหลของโทลูอินก่อนเข้าสู่ท่อปฏิกิริยา โดยมีแผนผังกระบวนการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโทลูอินแสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนผังระบบปฏิกิริยารวม (Combined system)

การทดสอบสมรรถภาพในการกำจัดโทลูอินทำได้โดยการเก็บแก๊สตัวอย่างทั้งด้านขาเข้าและขาออกจากท่อปฏิกิริยาปริมาตร 1 มิลลิลิตร ฉีดเข้าเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 130°C และใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ความดันของแก๊สไนโตรเจนด้านขาเข้าคอลัมน์ 75 kPa แก๊สไฮโดรเจนและอากาศจะใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับจุดติดเปลวไฟ โดยความดันขาเข้าคอลัมน์ของไฮโดรเจนและอากาศเท่ากับ 50 และ 100 kPa

ตามลำดับ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ Toluene conversion ดังสมการที่ 3.2

$$\% \text{toluene conversion} = \frac{[\text{toluene}]_{\text{in}} - [\text{toluene}]_{\text{out}}}{[\text{toluene}]_{\text{out}}} \times 100 \quad (3.2)$$

นอกจากนี้ยังมีการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการเก็บสารตัวอย่างทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ปริมาตร 2 มิลลิลิตร มาฉีดเข้าเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C ใช้แก๊สฮีเลียมเป็น carrier gas ด้วยอัตราการไหล 40 ml/min พื้นที่ใต้กราฟที่ได้สามารถแปลงเป็นความเข้มข้นของ CO₂ ได้โดยใช้โปรแกรม fityk ช่วยในการประมวลผลและนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โทลูอินที่เปลี่ยนไปเป็น CO₂ ได้ดังสมการที่ 3.3

$$\% \text{CO}_2 \text{ yield} = \frac{\text{concentration of CO}_2}{7 \times \text{inlet concentration of toluene}} \times 100 \quad (3.3)$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะเป็นการอธิบายผลการทดลองโดยเนื้อหาจะแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ได้แก่ ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการกำจัด NO และโทลูอิน และผลเปรียบเทียบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังการรวมระบบ

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

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

ผลการตรวจวัดหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค ICP แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัวนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถนำมาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์และโทลูอินได้

ตารางที่ 4.1 ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค ICP

ตัวเร่งปฏิกิริยา	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
V ₂ O ₅	3.05	3.03	2.83	2.95
MgO	-	0.64	1.06	3.39

4.1.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวรองรับไทเทเนีย แสดงในตารางที่ 4.2 จากตารางพบว่าพื้นที่ผิวของ TiO₂ อยู่ในช่วงระหว่าง 53.66 m²/g แต่เมื่อมีการเติมโลหะออกไซด์ของ V₂O₅ ลงไปบนตัวรองรับ TiO₂ พบว่าพื้นที่ผิวมีค่าลดลง เนื่องจากการเติมโลหะออกไซด์อาจเข้าไปบดบัง หรือ อุดตันรูพรุนบางส่วนของตัวรองรับ TiO₂ ทำให้ตัวรองรับสูญเสียพื้นที่ผิวบางส่วนไป และยิ่งเมื่อมีการเติมโลหะออกไซด์ของ MgO ลงไปบนตัวรองรับ TiO₂ ที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย V₂O₅ แล้ว ยิ่งทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงตามปริมาณของ MgO ที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตรวจวัดด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (m ² /g)
TiO ₂	53.66
3V	43.20
3V0.5Mg	40.14
3V1Mg	39.17
3V3Mg	34.22

4.1.3 การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ก. เทคนิคการดูดซับไพริดีน (Pyridine adsorption)

การวัดปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Total amount of acidic sites) โดยคำนวณได้จากผลรวมของผลต่างของไพริดีนที่ดูดซับจนอิ่มตัวกับปริมาณไพริดีนที่เหลือจากการดูดซับแต่ละครั้ง แสดงในตาราง 4.3

ข. เทคนิค NH₃ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD)

ความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid strength) สามารถทดสอบด้วยเทคนิค NH₃-TPD โดยคำนวณจากปริมาณแอมโมเนียที่พื้นผิวคายซับออกมาจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการวิเคราะห์ข้อจำกัดในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH₃-TPD นั่นคือ การจำกัดอุณหภูมิในการวิเคราะห์ได้สูงสุดเพียง 500 °C เพื่อไม่ทำให้ตัวรองรับ TiO₂ เกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอนาเทสไปเป็นเฟสรูไทล์ได้ ดังนั้นการวัดความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดด้วยเทคนิค NH₃-TPD จึงบอกได้เพียงปริมาณแอมโมเนียที่พื้นผิวคายซับออกมาจนถึงอุณหภูมิ 500 °C เท่านั้น ส่วนปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่แรงกว่านี้ (อุณหภูมิมากกว่า 500 °C) สามารถคำนวณจากผลต่างระหว่างปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดที่ได้จากการดูดซับไพริดีนลบด้วยการคายซับของแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C

ตารางที่ 4.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	จำนวนตำแหน่งที่เป็นกรด ($\mu\text{mol H}^+/\text{g}$)		
	Pyridine adsorption	NH ₃ desorption	
		อุณหภูมิ ≤ 500 °C	อุณหภูมิ > 500 °C
TiO ₂	87.96	4.97	82.99
3V	76.73	28.76	47.97
3V0.5Mg	64.04	26.32	37.72
3V1Mg	62.23	23.19	39.04
3V3Mg	53.03	19.26	33.77

จากตารางที่ 4.3 พบว่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดที่ทดสอบได้จากเทคนิคการดูดซับไพริดีนของตัวรองรับ TiO₂ ที่ผ่านการเคลือบฝังโลหะออกไซด์จะมีความเป็นกรดน้อยกว่าตัวรองรับที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากวานาเดียมออกไซด์มีขนาดไอออนที่ใหญ่และมีสัดส่วนของออกซิเจนสูง ทำให้ไปดบังตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิว TiO₂ จึงทำให้เห็นปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวรองรับลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดจะลดลงตามปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ที่เติมเข้าไป เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์ซึ่งมีฤทธิ์เป็นเบสเข้าไปสะเทินตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ จึงเห็นปริมาณความเป็นกรดที่ลดลง

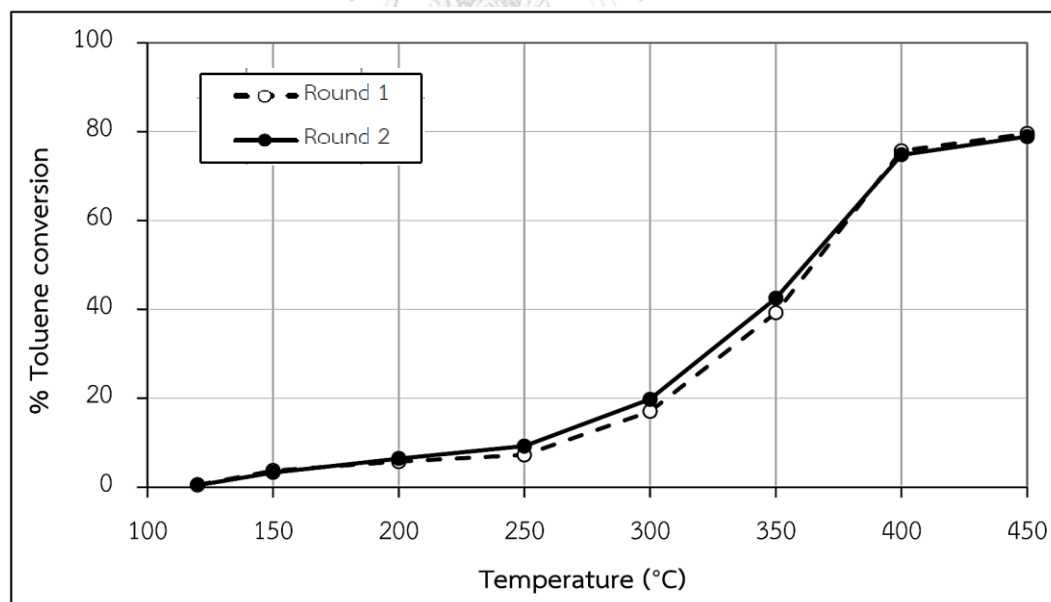
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2 ผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

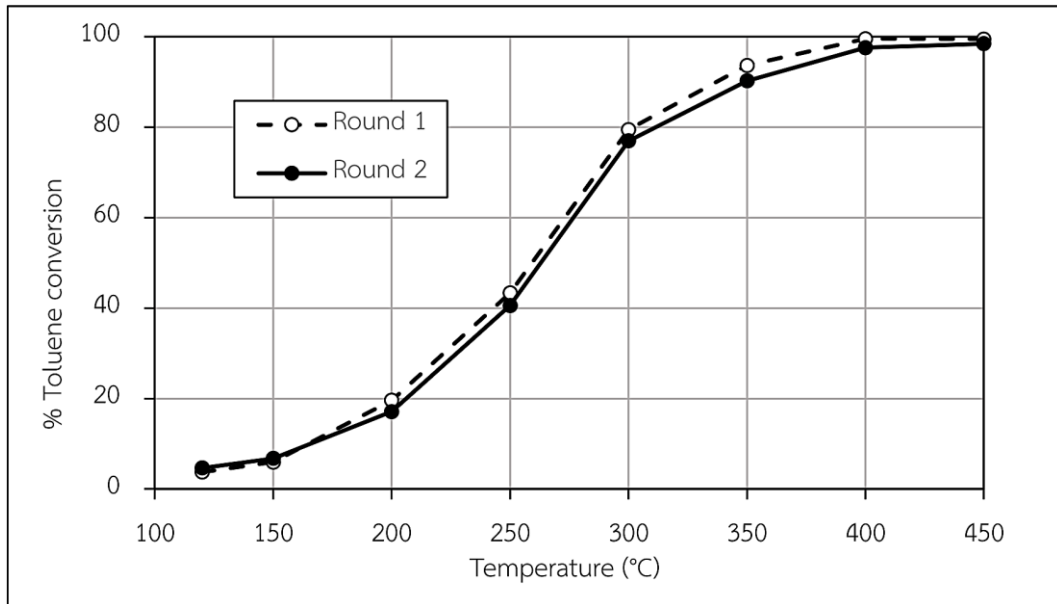
ก่อนการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปใช้ในขั้นตอนการทดสอบสมรรถภาพในระบบต่างๆ ต้องมีการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเสมอ เนื่องจากเกลือของสารประกอบโลหะที่เติมลงไปบนตัวรองรับนั้นอาจยังเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นโลหะออกไซด์ได้ไม่สมบูรณ์ โดยเฉพาะเกลือสารอินทรีย์ที่จำเป็นต้องใช้ออกซิเจนในการเผาไอออนส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ให้สลายตัวให้หมด ซึ่งการเผาในภาชนะเซรามิก (Boat) อาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้สัมผัสกับอากาศที่ไหลผ่านทั้งหมด เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้บางครั้งตัวรองรับ (Support) ที่เตรียมขึ้นมาอาจยังมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระหว่างการทำปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการทดสอบเสถียรภาพของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทางผู้วิจัยได้เลือกทดสอบความสามารถในการทำซ้ำของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน โดยเริ่มจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศ (Calcination) ใหม่อีกครั้งในท่อปฏิกรณ์ แล้วให้แก๊สที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบไหลผ่านที่อุณหภูมิสูงเพียงพอ ซึ่งการเผาในลักษณะนี้ทำให้มั่นใจได้ว่าจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเผาในอากาศได้สมบูรณ์มากกว่าในสถานะเซรามิก เนื่องจากทุกอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสัมผัสกับออกซิเจนจากแก๊สที่ไหลผ่านในท่อปฏิกรณ์ จากนั้นก็จะเริ่มทำการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองจากอุณหภูมิ 120 °C ไปจนถึง 450 °C จากนั้นก็จะลดอุณหภูมิของระบบลงเหลือ 120 °C ใหม่ก่อนเริ่มทำปฏิกิริยาซ้ำรอบสอง

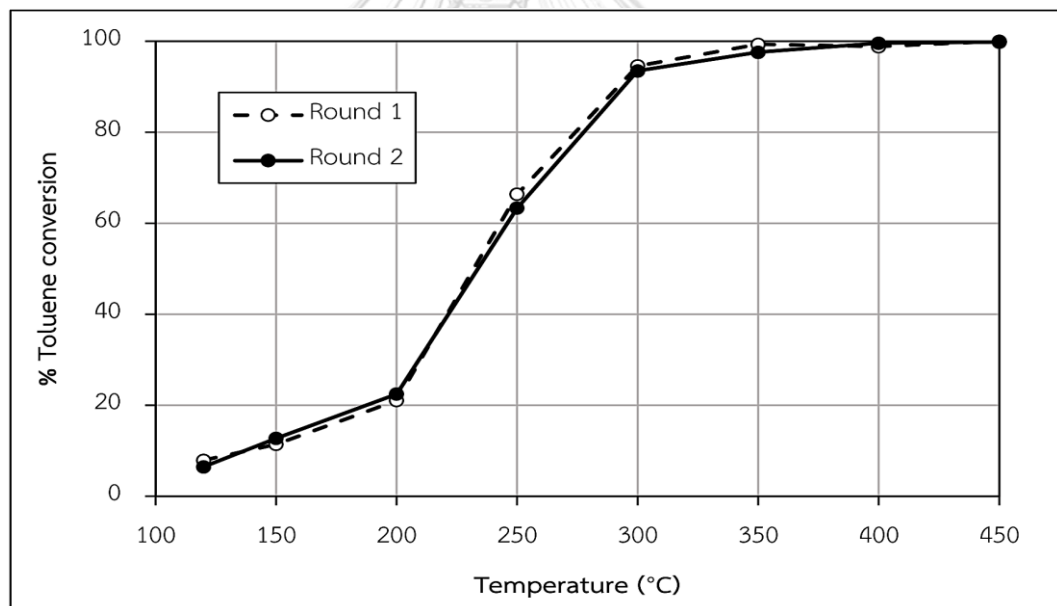
จากการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการออกซิไดซ์โทลูอิน ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 120 °C ถึง 450 °C ถูกแสดงอยู่ในรูปของ % Toluene conversion ดังรูปที่ 4.1 – 4.5 พบว่าเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ % Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และพบอีกว่าการทำปฏิกิริยาซ้ำรอบที่สองของทุกตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีค่า % Toluene conversion ที่ใกล้เคียงกันกับการทำปฏิกิริยาในรอบแรก ซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมนั้นมีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยาและเสถียรภาพทางความร้อน สามารถใช้ในการทดสอบสมรรถภาพในลำดับถัดไปได้



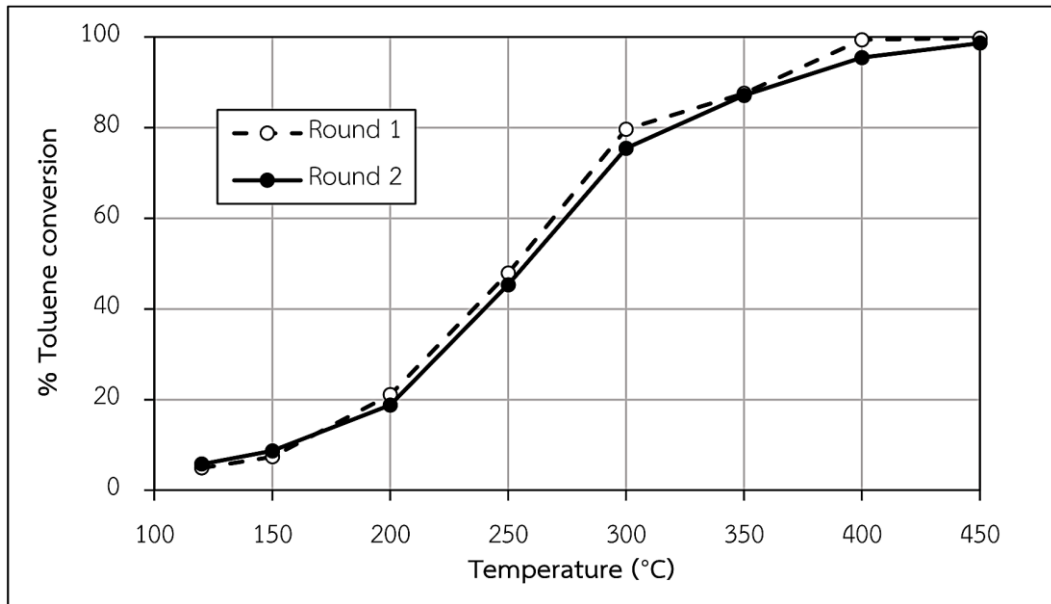
รูปที่ 4.1 ความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอินของตัวรองรับ TiO₂



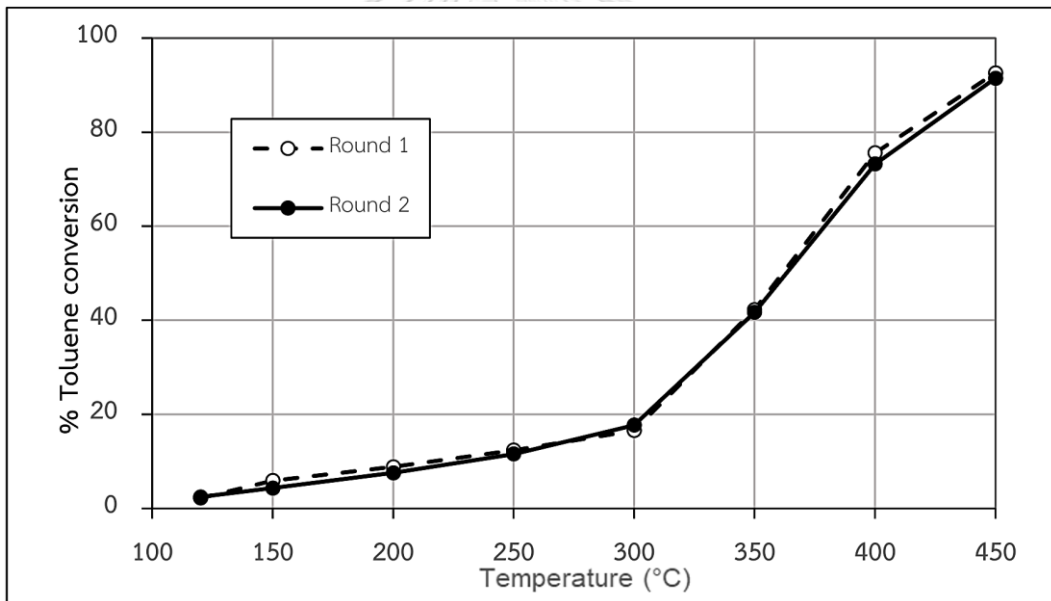
รูปที่ 4.2 ความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V



รูปที่ 4.3 ความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg



รูปที่ 4.4 ความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg



รูปที่ 4.5 ความสามารถในการทำซ้ำในการกำจัดโทลูอีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg

4.3 ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

4.2.1 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

4.2.2 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

4.2.3 การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม

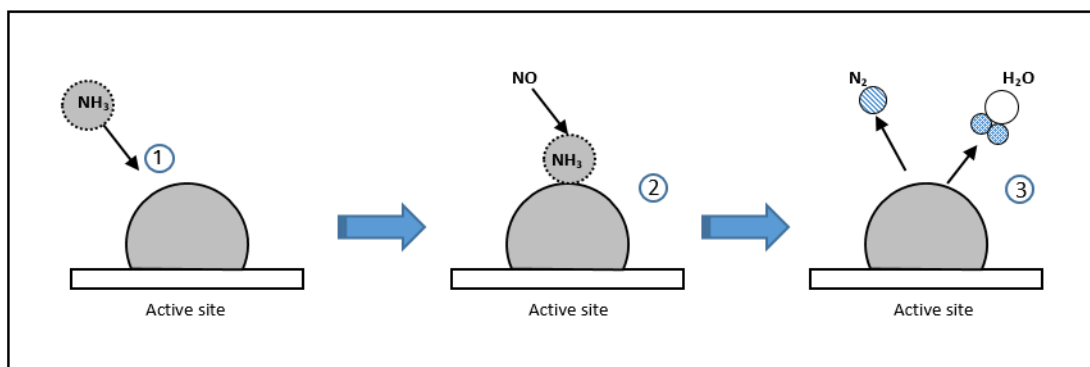
4.2.1 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

การทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงหรือ single SCR system ถูกแสดงในรูป %NO conversion ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

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

ในการทดลองแก๊สตัวอย่างขาออกจะถูกเก็บมาวิเคราะห์ปริมาณ NO โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) ในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 120°C ถึง 450°C โดยการคำนวณปริมาณความเข้มข้นของ NO สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ โดยกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่ามาตรฐาน และที่สภาวะอุณหภูมิอื่นๆจะถูกนำมาเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งจะได้เป็น %NO conversion ที่อุณหภูมิการทดลองนั้นๆ

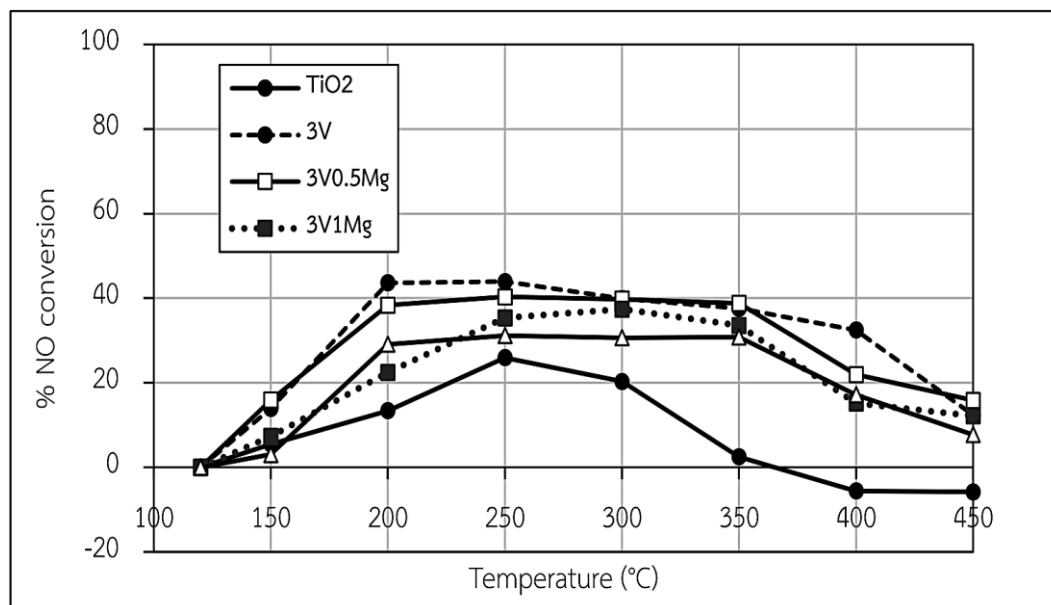
ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาถูกเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ %NO conversion เพิ่มขึ้นเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น จากนั้น %NO conversion จะลดลง ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงระดับหนึ่ง (300-450°C) โดยปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด NO ลดลง เนื่องจากสูญเสียแอมโมเนียส่วนหนึ่งไป [8] เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด NO ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V จะให้ค่า %NO conversion สูงสุด เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น โดยมีค่า %NO conversion ประมาณ 44% ในช่วงอุณหภูมิ 200-300°C ในขณะที่เมื่อเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากปฏิกิริยา SCR ต้องอาศัยตำแหน่งวงวอวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการจับกับสารตั้งต้นที่คือ NH₃ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเบส จากนั้น NO และ O₂ จากเฟสแก๊สจะเข้าทำปฏิกิริยากับ NH₃ ที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่อไป โดยแสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR)

แต่อย่างไรก็ตามหากพิจารณาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับตามตารางที่ 4.3 กลับพบว่าตัวรองรับ TiO_2 ซึ่งมีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดมากที่สุดแต่ให้ค่า %NO conversion น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นที่มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดต่ำกว่า จึงสันนิษฐานว่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา SCR คือตำแหน่งความเป็นกรดที่ไม่แรงเกินไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C (ตารางที่ 4.3) ซึ่งจะเห็นว่าความแรงของตำแหน่งความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ในช่วงนี้สูงกว่าตัวรองรับ TiO_2 ส่งผลให้มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา SCR ได้ดีกว่าตัวรองรับ TiO_2

ดังนั้นหากพิจารณาความแรงของตำแหน่งความเป็นกรดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V จะให้ค่า %NO conversion สูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของตำแหน่งความเป็นกรดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C ที่มีมากที่สุด เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ที่ผ่านการเคลือบฝังแมกนีเซียมจะให้ค่า %NO conversion ที่ต่ำกว่า สอดคล้องกับปริมาณของตำแหน่งความเป็นกรดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C ซึ่งมีน้อยกว่า ทั้งนี้เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์ที่เคลือบฝังลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V จะเข้าไปปะเทินตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดบางส่วนออกไป จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วยแมกนีเซียมออกไซด์มีสมรรถภาพในการกำจัด NO ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเดียวกัน



รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบ % NO ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจง

4.2.2 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่

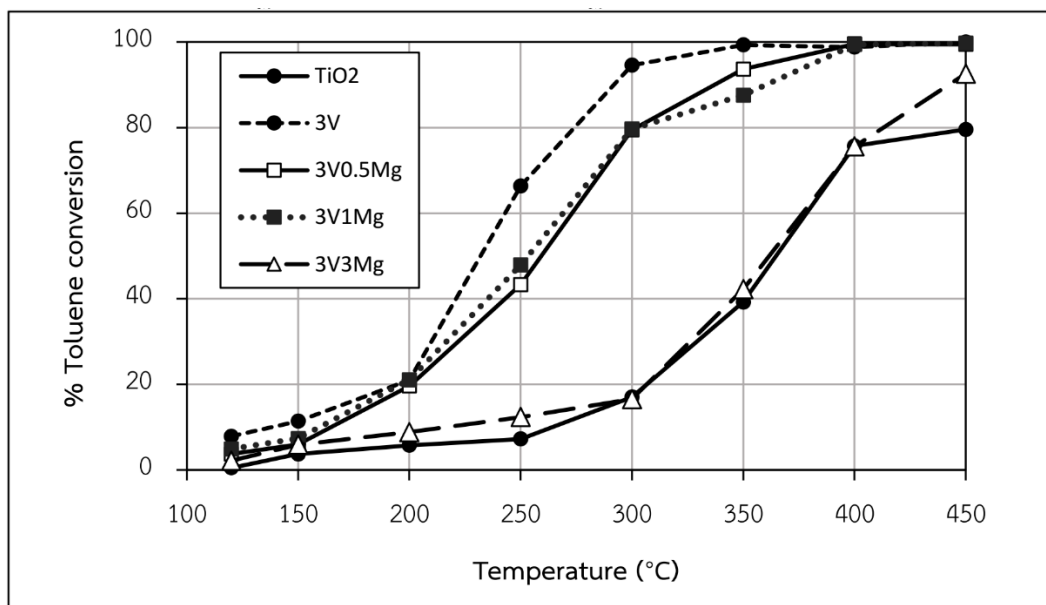
- สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน (% Toluene conversion)
- สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนโทลูอินเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%CO₂ yield)
- สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน (% Toluene conversion)

ในการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอินถูกแสดงในรูป % Toluene conversion ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการ

$$\% \text{toluene conversion} = \frac{[\text{toluene}]_{\text{in}} - [\text{toluene}]_{\text{out}}}{[\text{toluene}]_{\text{out}}} \times 100$$

ในการทดลองแก๊สตัวอย่างจำนวน 1 มิลลิลิตรจากขาเข้าและขาออกของท่อปฏิกิริยาจะถูกเก็บมาวิเคราะห์หองค์ประกอบของโทลูอินโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) โดยเริ่มที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 120°C จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาขึ้นเป็น 150°C เพื่อเก็บแก๊สตัวอย่างถัดไป และทำซ้ำเช่นเดิมโดยเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาขึ้นทีละ 50°C จนถึง 450°C ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอินของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่า เมื่อที่

อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาต่ำจะเห็น % Toluene conversion น้อยทั้งนี้เนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันต้องอาศัยพลังงานจำนวนหนึ่งในการเริ่มการเกิดปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นจะเห็น ค่า % Toluene conversion เพิ่มสูงขึ้น โดยค่า % Toluene conversion สูงสุดที่ 450°C ในทุกตัวตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่ใช้เป็นตัวรองรับจะสามารถกำจัดโทลูอินได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ลงไป จึงสรุปได้ว่าการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ลงบนตัวรองรับทำให้สมรรถภาพในการกำจัดโทลูอินดีกว่าตัวรองรับ TiO_2 เมื่อพิจารณาในแง่ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V จะให้ค่า % Toluene conversion สูงสุดที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเดียวกัน เนื่องมาจากปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอินต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งว่างไว้ที่เป็นกรด ในการจับกับสารตั้งต้นคือโทลูอินซึ่งมีวงแหวนเบนซีนที่ทำหน้าที่เป็นลิวอิสเบสก่อนเกิดการออกซิเดชันเป็นสารอื่นถัดไป [16] ดังนั้นในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ที่มีค่าปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด ดังแสดงในตาราง 4.3 จึงทำให้มีค่า % Toluene conversion สูงสุด จากนั้นเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 3V มาเคลือบฝังด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ปริมาณ ประมาณ 0.5 wt.%, 1 wt.% และ 3 wt.% ตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเดียวกันการเคลือบฝังด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ในปริมาณที่สูงขึ้น นำไปสู่สมรรถภาพในการทำปฏิกิริยาการออกซิเดชันที่ต่ำลง เนื่องจากตำแหน่งว่างไว้ที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ถูกทำลายไปบางส่วน ดังเห็นได้จากค่าปริมาณความเป็นกรดที่ลดลงเมื่อเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์ปริมาณมากขึ้น (ตารางที่ 4.3) นอกจากนี้หากพิจารณาพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาร่วมด้วย พบว่าหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ถูกเคลือบฝังด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้ % Toluene conversion ลดต่ำลง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg จะให้ค่า % Toluene conversion น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg, ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 การเปรียบเทียบ % Toluene conversion ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา
ในระบบปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีน

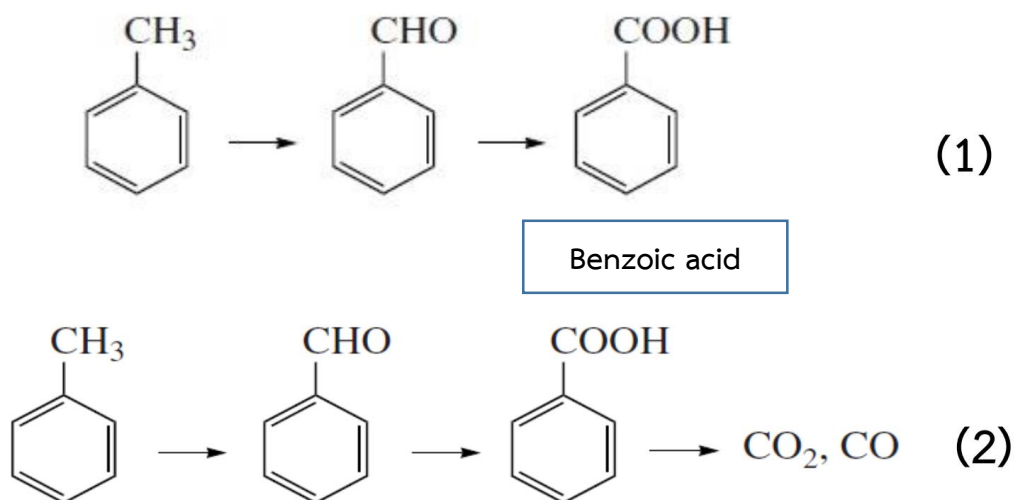
ข. สมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนโทลูอีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO₂ yield)

ความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็น CO₂ ถูกแสดงในรูปของ % CO₂ yield สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\%CO_2 \text{ yield} = \frac{\text{concentration of } CO_2}{7 \times \text{inlet concentration of toluene}} \times 100$$

แก๊สตัวอย่างปริมาตร 2 มิลลิตรจากขาออกจากท่อปฏิกรณ์ถูกนำมาวิเคราะห์ปริมาณ CO₂ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD)

ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนโทลูอีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำจะไม่เห็นการเกิดของ CO₂ เนื่องจากความสามารถในการกำจัดโทลูอีนที่อุณหภูมิต่ำนั้นมีค่าน้อย (รูปที่ 4.8) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยามากกว่า 250°C ค่า % Toluene conversion จะเพิ่มสูงขึ้น ในขณะเดียวกันจะเริ่มเห็นการเกิดขึ้นของ CO₂ และจะเห็นมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยเมื่อพิจารณาเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของโทลูอีน พบว่าสามารถเกิดได้ 2 รูปแบบ แสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของโทลูอีน [13]

โดยจากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องบ่งชี้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูล V_2O_5/TiO_2 มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดได้ดี (Selective oxidation) คือจะเกิดปฏิกิริยาตามเส้นทางแรก (รูปที่ 4.9) โดยชอบที่จะออกซิเดชันโทลูอีนให้กลายเป็นสารประกอบออกซิเจน (Oxygenate compound) ในที่นี้คือ กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) มากกว่าทำให้สลายตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำตามเส้นทางที่สอง (รูปที่ 4.9) เนื่องจากการสลายตัวเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำต้องอาศัยการแตกพันธะของวงแหวนเบนซีนที่เสถียรทำให้ยากต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยการออกซิเดชันที่หมู่เมทิล ($-CH_3$) ของโทลูอีนเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนหมู่ดังกล่าวเป็นหมู่คาร์บอกซิล ($-COOH$) ที่มีฤทธิ์เป็นกรด กล่าวคือเป็นการออกซิเดชันโทลูอีนเป็นกรดเบนโซอิก (ตามเส้นทางที่ 1 รูปที่ 4.9) นอกจากนี้กรดเบนโซอิกมีความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ได้น้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 มีตำแหน่งว่างไว้เป็นกรด จึงทำให้กรดเบนโซอิกซึ่งมีความเป็นกรดเหมือนกันดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยและทำให้ไม่ถูกออกซิเดชันต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ [6]

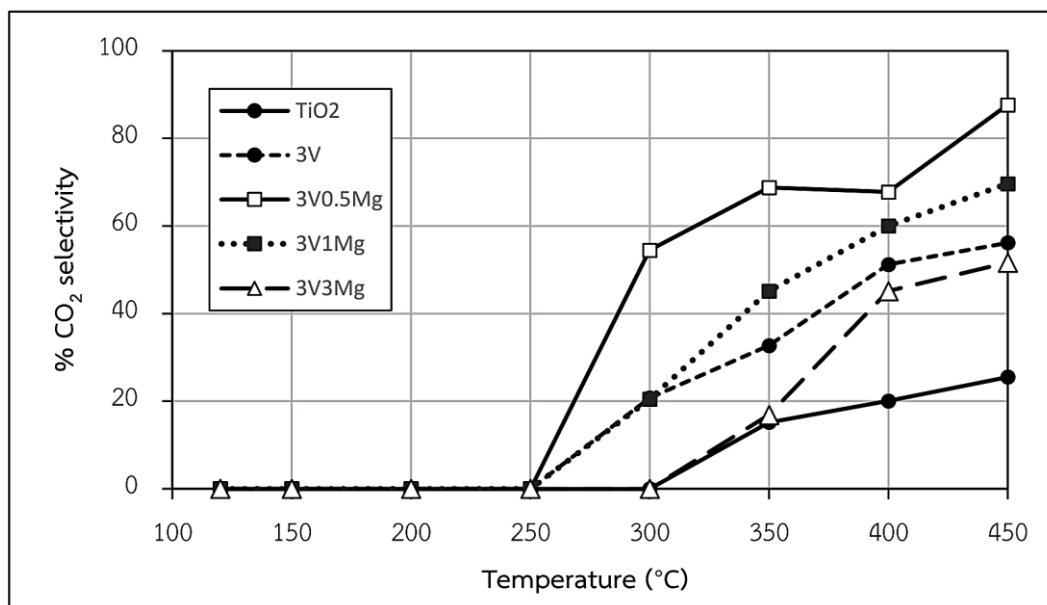
จากตาราง 4.3 พบว่าเมื่อทำการเคลือบฝังแมกนีเซียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 ทำให้ปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์เข้าไปสะเทิน (Neutralize) ตำแหน่งว่างไว้ที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 จึงเห็นปริมาณความเป็นกรดที่ลดลง

เมื่อพิจารณาในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg จะให้ค่า % CO_2 yield สูงสุด คือ 87.65 % ที่อุณหภูมิ 450 °C รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg (รูปที่ 4.10) ซึ่งให้ค่า % CO_2 yield คือ 69.66 % ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเดียวกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 wt.% และ 1 wt.% ตามลำดับ สามารถช่วยลด

ปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V อย่างเหมาะสมจึงทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมสำหรับการดูดซับของกรดเบนโซอิก เมื่อปริมาณของกรดเบนโซอิกที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้สามารถถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ Mongkhonsi และคณะ ที่ว่าการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ช่วยในการออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ (Combustion) ของสารประกอบอินทรีย์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg จะให้ค่า % CO₂ yield ต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ทั้งนี้จำเป็นต้องพิจารณา % Toluene conversion ร่วมด้วย (รูปที่ 4.10) ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg มีสมรรถภาพในการกำจัดโทลูอีน (% Toluene conversion) ต่ำที่สุด จึงทำให้ร้อยละผลได้ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ต่ำลงด้วย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์ที่มากเกินไปจนไปทำลายตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา สังเกตจากค่าปริมาณความเป็นกรดที่ลดลง (ตารางที่ 4.3) จึงทำให้เห็นค่า % Toluene conversion ต่ำลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ และส่งผลถึง % CO₂ yield ที่ต่ำลงด้วย

ดังนั้นจากผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบออกซิไดซ์โทลูอีน โดยพิจารณาสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน (% Toluene conversion) ร่วมกับสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนโทลูอีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (% CO₂ yield) พบว่าเมื่อทำการเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ทำให้ความสามารถในการกำจัดโทลูอีนลดลง โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V จะให้ % Toluene conversion สูงที่สุด และลดลงเล็กน้อยเมื่อทำการเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์ 0.5 wt.% และ 1 wt.% ตามลำดับ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg จะให้ค่า % Toluene conversion ที่ต่ำที่สุด สำหรับความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนโทลูอีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าเมื่อทำการเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ทำให้ความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg จะให้ค่า % CO₂ yield มากที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมรรถภาพมากที่สุดในระบบการออกซิไดซ์โทลูอีน เนื่องจากให้ค่า % Toluene conversion ที่สูง และ % CO₂ yield มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น



รูปที่ 4.10 การเปรียบเทียบ % CO₂ yield ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา
ในระบบปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีน

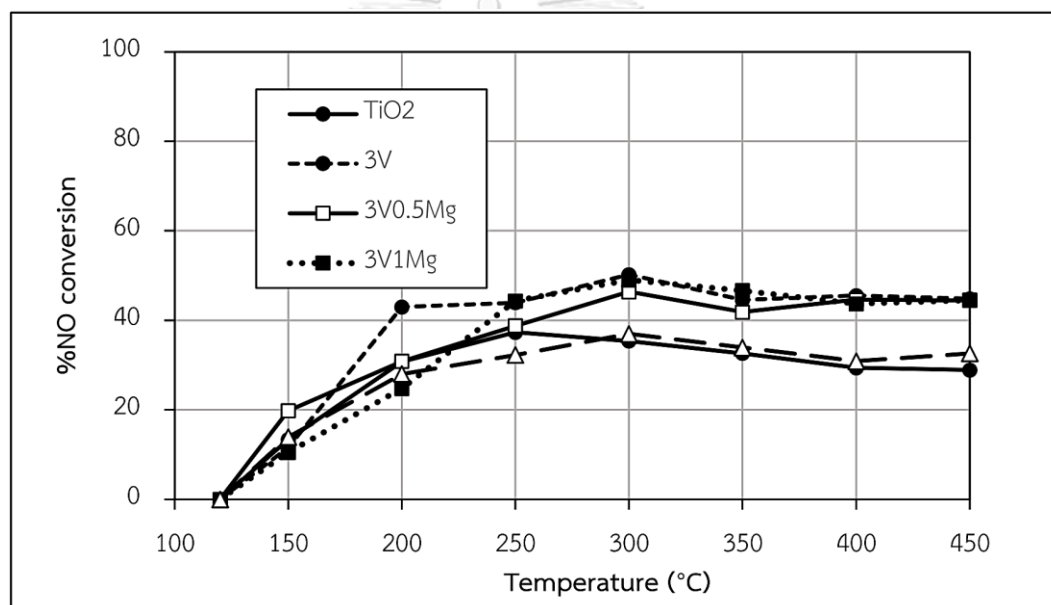
4.2.3 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบในระบบปฏิกิริยารวม (Combined system)

ในการศึกษาการทดสอบสมรรถภาพของตัวปฏิกิริยาในระบบรวม จะพิจารณาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาใน 3 ส่วนร่วมกัน ได้แก่ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ความสามารถในการกำจัดโทลูอีน และความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

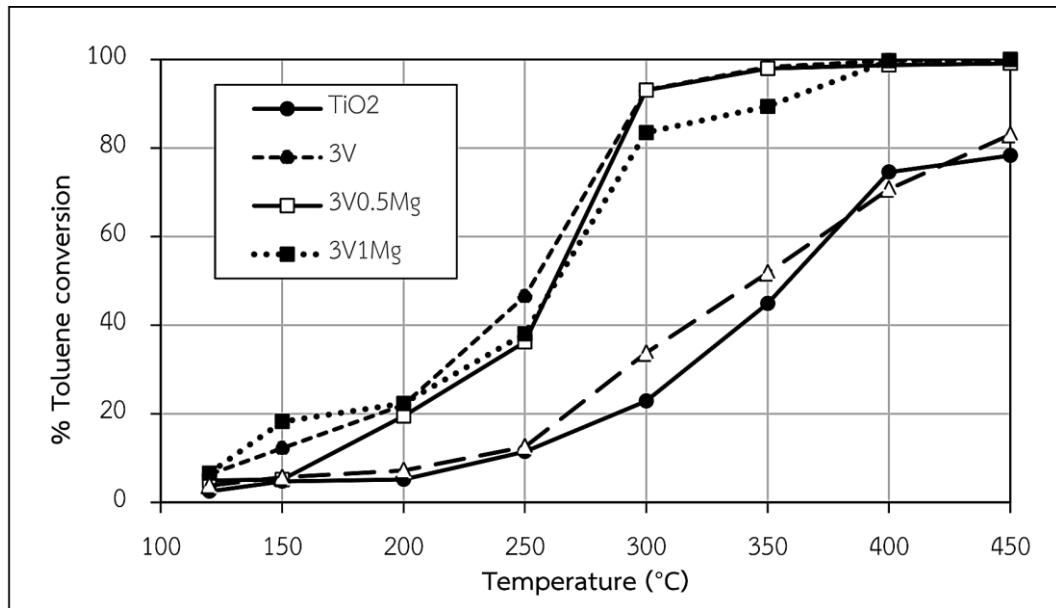
ในระบบปฏิกิริยารวมเป็นการกำจัดโทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR แล้วทำการวิเคราะห์ผลของการรวมระบบว่าส่งผลต่อสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด NO และการกำจัดโทลูอีนอย่างไร โดยจะเปรียบเทียบ ค่า % NO conversion, ค่า % Toluene conversion และ % CO₂ yield ก่อนและหลังการรวมระบบ

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

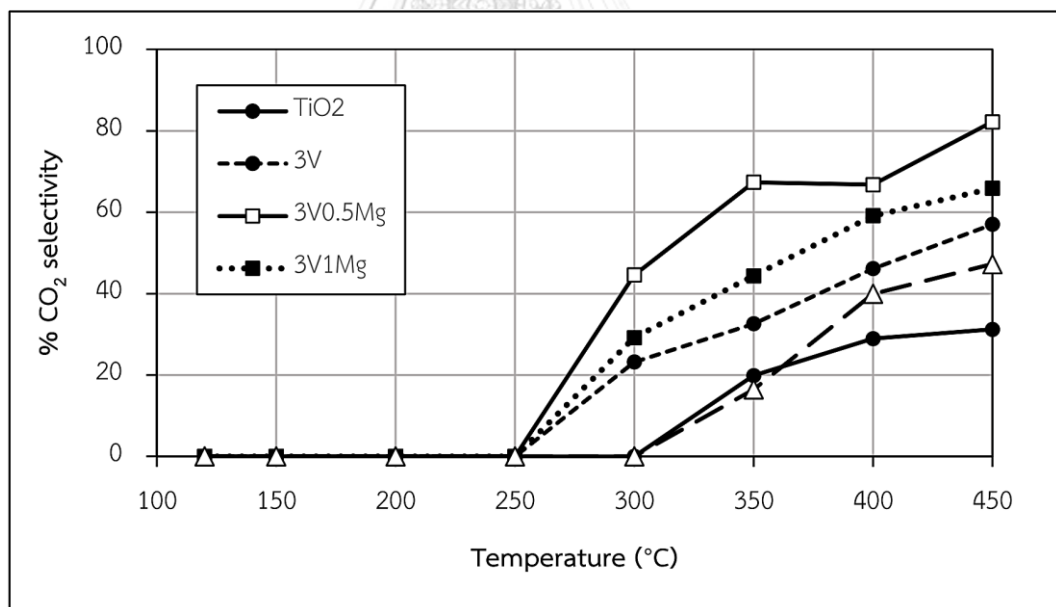
หากพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR พบว่าช่วงอุณหภูมิที่กำจัด NO ได้ดีที่สุดเป็นคนละช่วงกับอุณหภูมิที่ใช้ในการกำจัดโทลูอีนได้มากที่สุด โดยในงานวิจัยนี้จะพิจารณาจะใช้ปฏิกิริยา SCR เป็นเกณฑ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg จะให้ค่า % NO conversion ที่ใกล้เคียงกัน (รูปที่ 4.11) ซึ่งพบว่าช่วงอุณหภูมิที่กำจัด NO ได้ดีคือ 200-300°C แต่ในขณะเดียวกันในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีนและการเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg ซึ่งให้ค่า % CO₂ yield มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ให้ค่า % CO₂ yield เพียง 44.56 % ที่อุณหภูมิ 300°C ในขณะที่หากเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาถึง 450 °C ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg จะให้ค่า % CO₂ yield ถึง 82.19 % (รูปที่ 4.13)



รูปที่ 4.11 การเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบปฏิกิริยารวม



รูปที่ 4.12 การเปรียบเทียบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา
ในระบบปฏิกิริยารวม



รูปที่ 4.13 การเปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์
ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม

4.2.4 ผลการเปรียบเทียบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการรวบระบบและหลังการรวมระบบ

ในการเปรียบเทียบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการรวมระบบ (Single SCR system และ Toluene oxidation system) และหลังการรวมระบบ (Combined system) ถูกแบ่งพิจารณาเป็น 2 กรณี ได้แก่

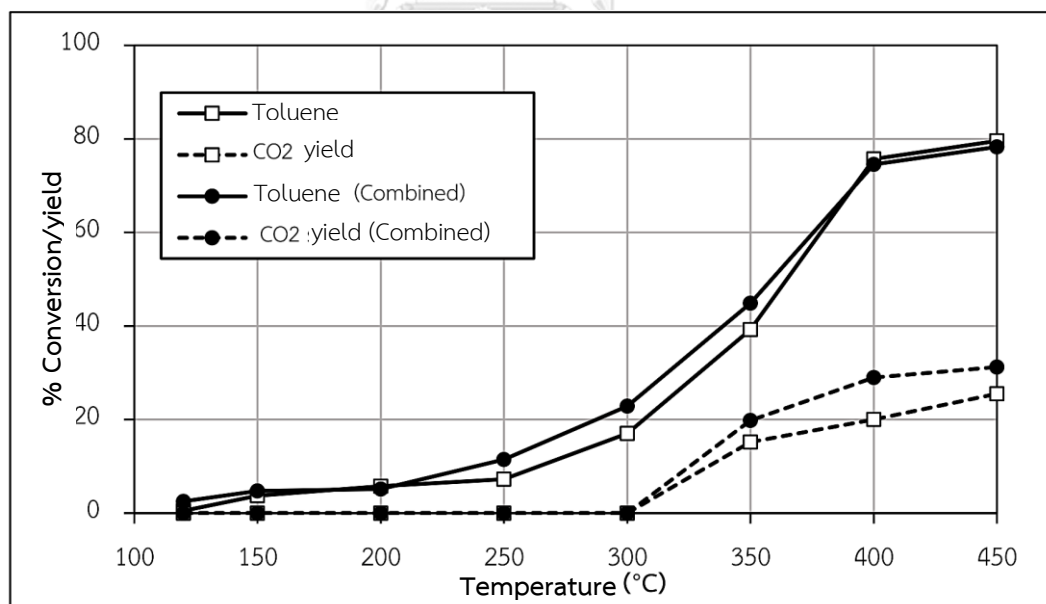
ก. ผลของ NO และแอมโมเนียต่อสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน

ข. ผลของโทลูอีนต่อสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา SCR

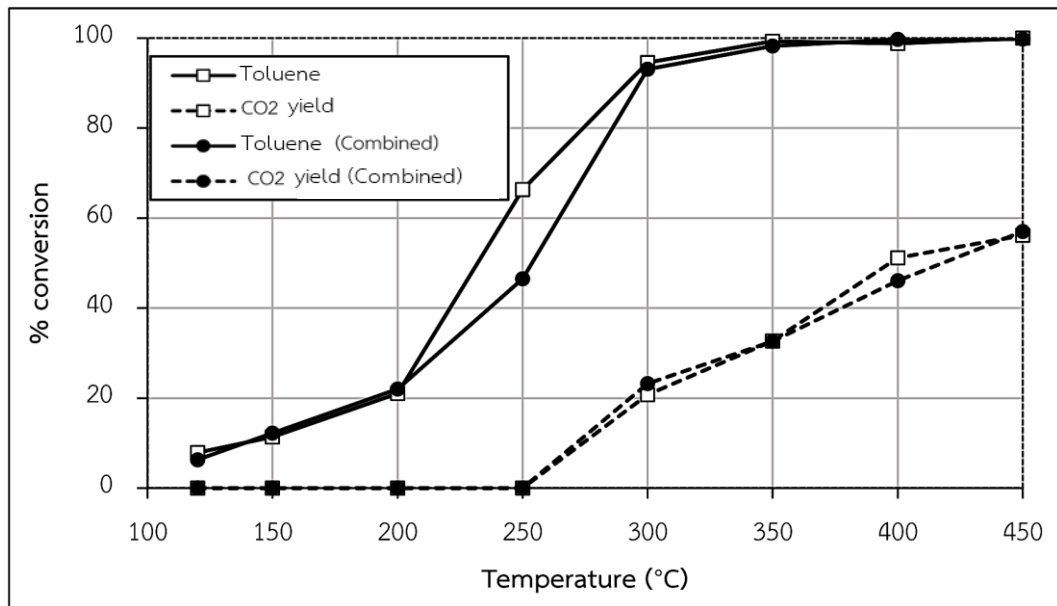
ก. ผลของ NO และแอมโมเนียต่อสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน

เมื่อมีการรวมระบบการกำจัด NO ร่วมกับการกำจัดโทลูอีนทำให้สารตั้งต้นที่ใช้ป้อนเข้าสู่ท่อปฏิกรณ์ มี NO และแอมโมเนียเพิ่มเข้ามาจากระบบการออกซิไดซ์โทลูอีนเดิม ดังนั้นการเปรียบเทียบค่า % Toluene conversion และ % CO₂ yield ก่อนและหลังการรวมระบบจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีน

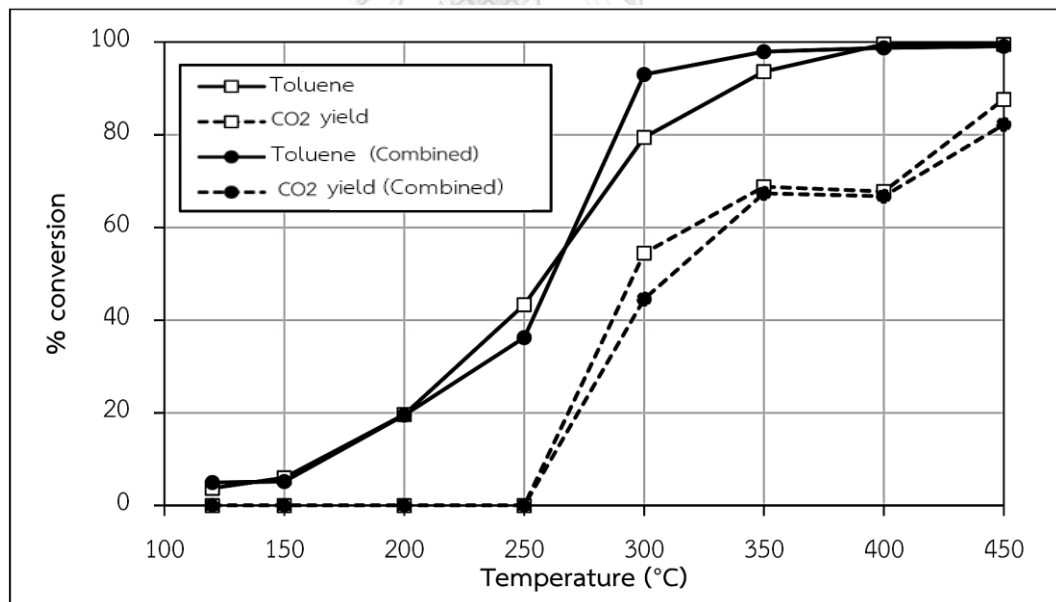
ผลการเปรียบเทียบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีนแสดงดังรูปที่ 14.14-14.18 พบว่า % Toluene conversion และ % CO₂ yield มีค่าใกล้เคียงกันกับก่อนการรวมระบบ % Toluene conversion และ % CO₂ yield จะมีค่าลดลงเล็กน้อย



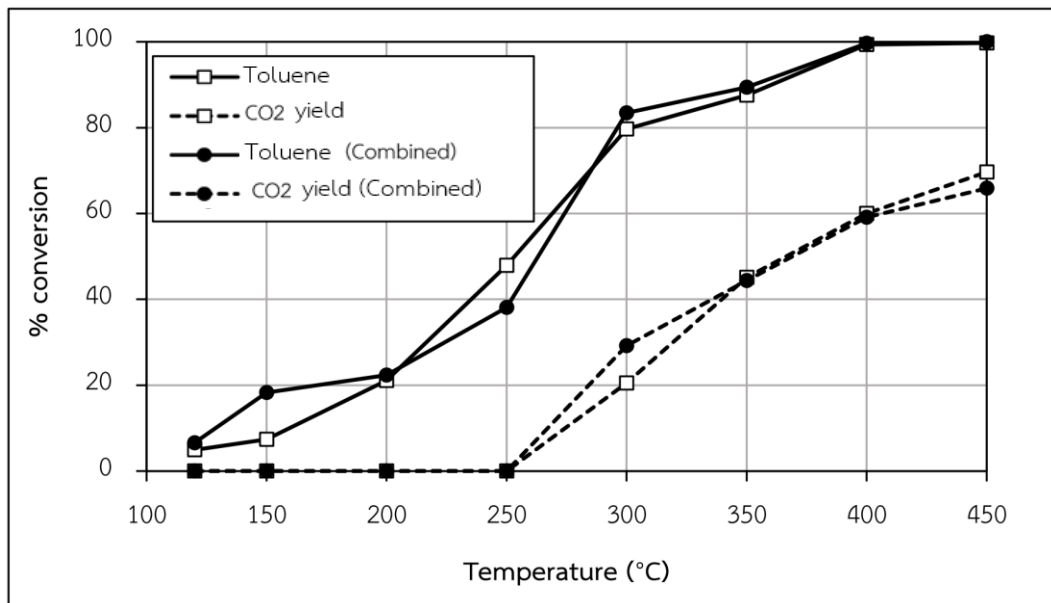
รูปที่ 4.14 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวรองรับ TiO₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีนก่อนและหลังการรวมระบบ



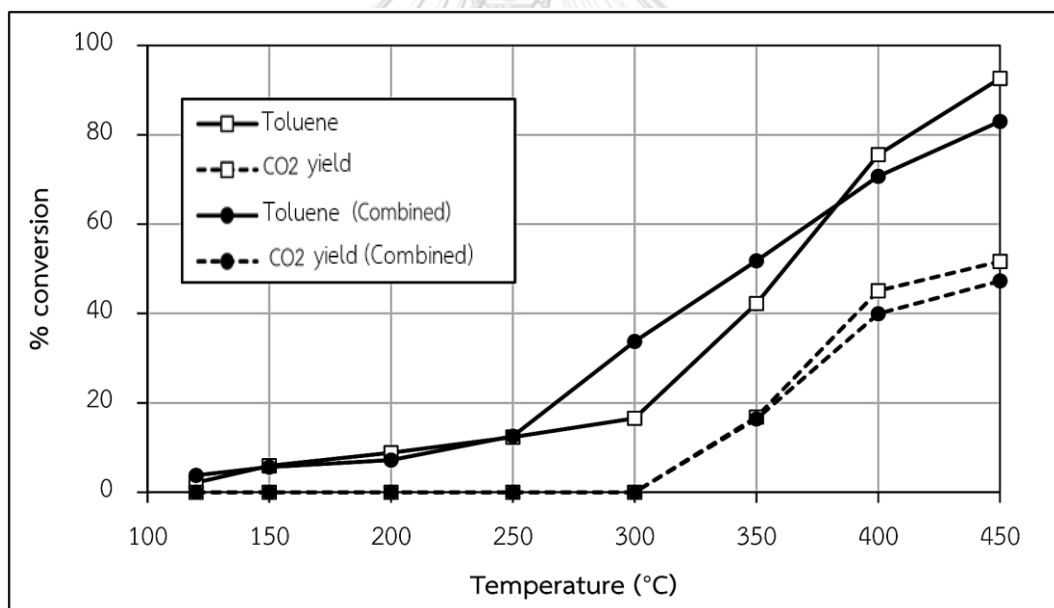
รูปที่ 4.15 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน ก่อนและหลังการรวมระบบ



รูปที่ 4.16 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V 0.5Mg ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน ก่อนและหลังการรวมระบบ



รูปที่ 4.17 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg ในปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอิน ก่อนและหลังการรวมระบบ

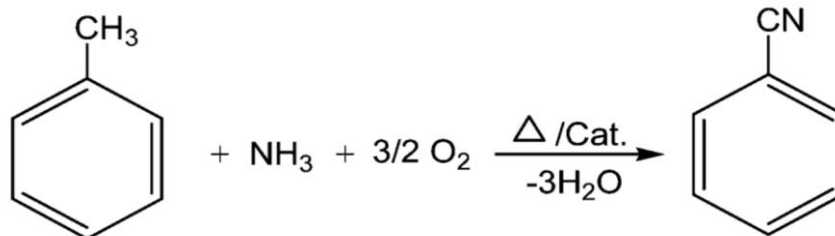


รูปที่ 4.18 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg ในปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอิน ก่อนและหลังการรวมระบบ

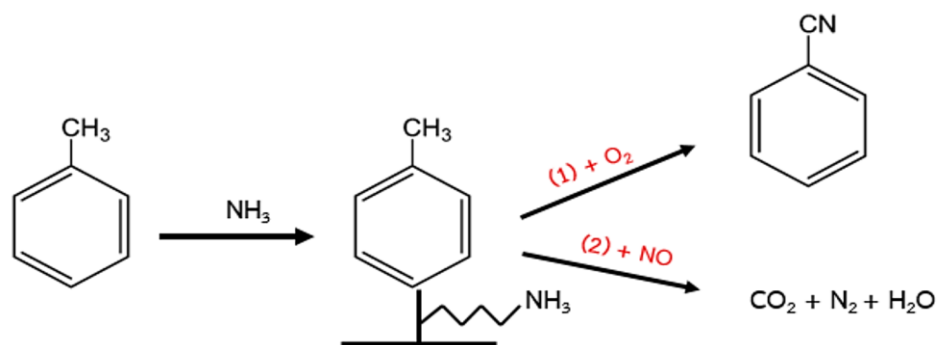
ข. ผลของโทลูอินต่อสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา SCR

ผลของโทลูอินต่อสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา SCR ถูกแสดงในรูป 14.21-14.25 พบว่าเมื่อมีโทลูอินในระบบส่งผลให้ค่า % NO conversion สูงกว่าก่อนการรวมระบบ เนื่องจากการมีโทลูอินอยู่ในระบบปฏิกิริยา SCR ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side-reaction) คือ ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) เกิดเป็นสารเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) [19] (ดูรูป

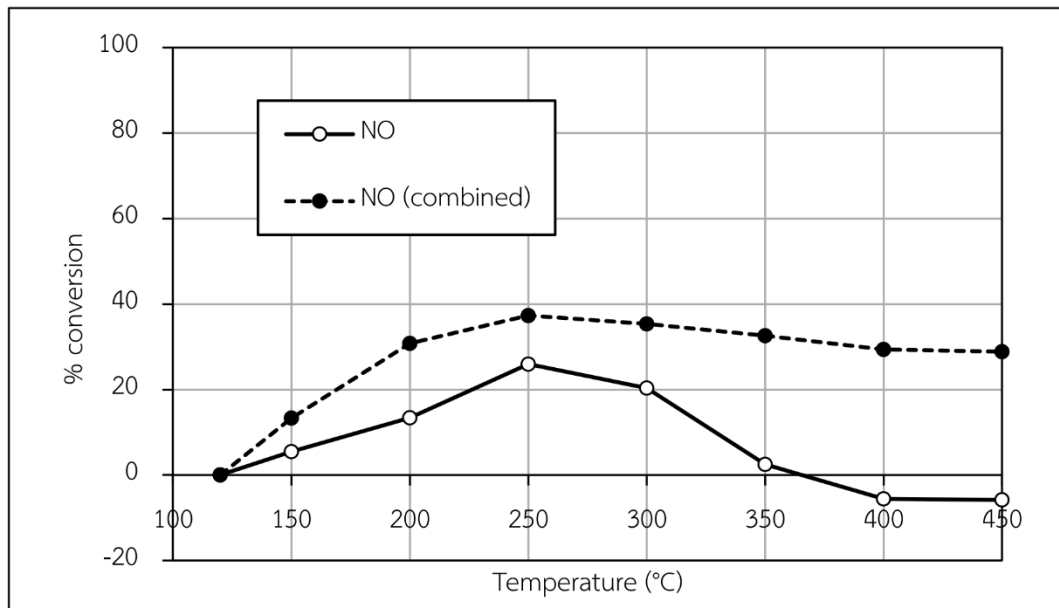
14.19) โดยปรกติปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินกับแอมโมเนีย ซึ่งปฏิกิริยานี้ทำให้สูญเสียแอมโมเนียที่ใช้รีดิวซ์ NO ส่วนหนึ่งไป จึงควรเห็น % NO conversion ในระบบปฏิกิริยารวมต่ำกว่าระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Single SCR system) แต่ผลการทดลองกลับตรงกันข้าม เมื่อพิจารณา % NO conversion จากระบบ Single SCR system (รูปที่ 4.7) พบว่า %NO conversion เพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น จากนั้น %NO conversion จะลดลง ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (สมการที่ 2.5) แต่ในระบบปฏิกิริยารวมเมื่อมีโทลูอินเข้าไปในระบบ โทลูอินจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียแทนที่ออกซิเจนเกิดเป็นโครงสร้างสารมัธยันตร์ (Intermediate) ในรูปที่ 4.20 ทำให้สามารถลดการเกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันได้ จึงทำให้เห็น %NO conversion ไม่ลดต่ำลงเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นไม่ได้นำไปสู่การเกิดสารเบนโซไนไตรล์ (ตารางที่ 4.4) เนื่องจาก NO จะเข้าทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์ (Intermediate) แทนตามแนวทางที่ 2 ดังรูปที่ 4.20 แทนที่ออกซิเจน นำไปสู่การออกซิไดซ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ในที่สุด เพราะฉะนั้นจึงเห็นค่า % Benzonitrile yield น้อยมากเมื่อเทียบกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น (รูปที่ 14.10) นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3VO.5Mg ให้ร้อยละผลได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุดอย่างเห็นได้ชัดทั้งก่อนรวมระบบและหลังรวมระบบ (รูปที่ 4.10,4.13)



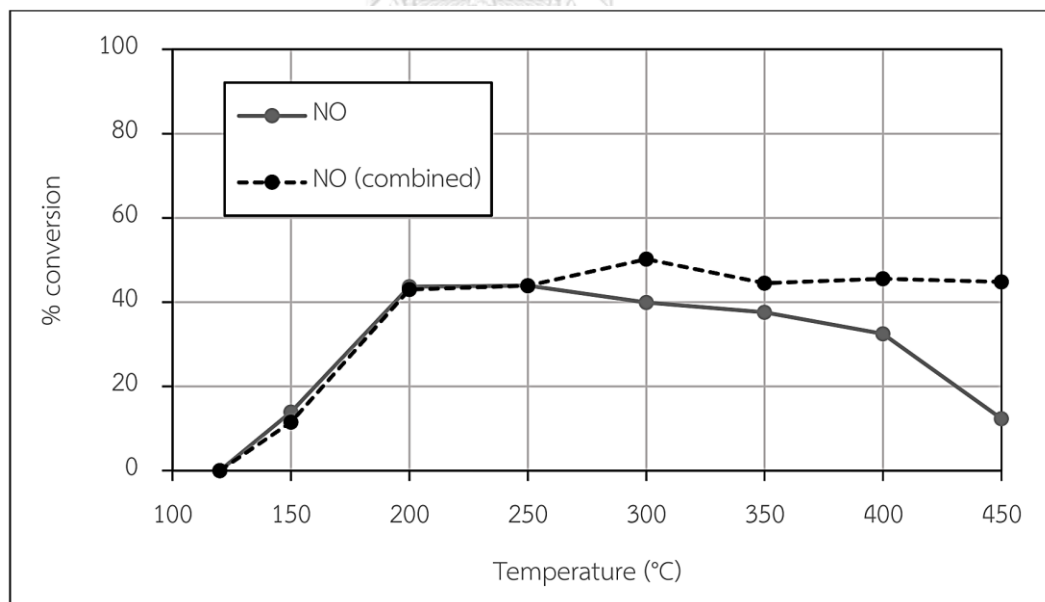
รูปที่ 4.19 ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation)



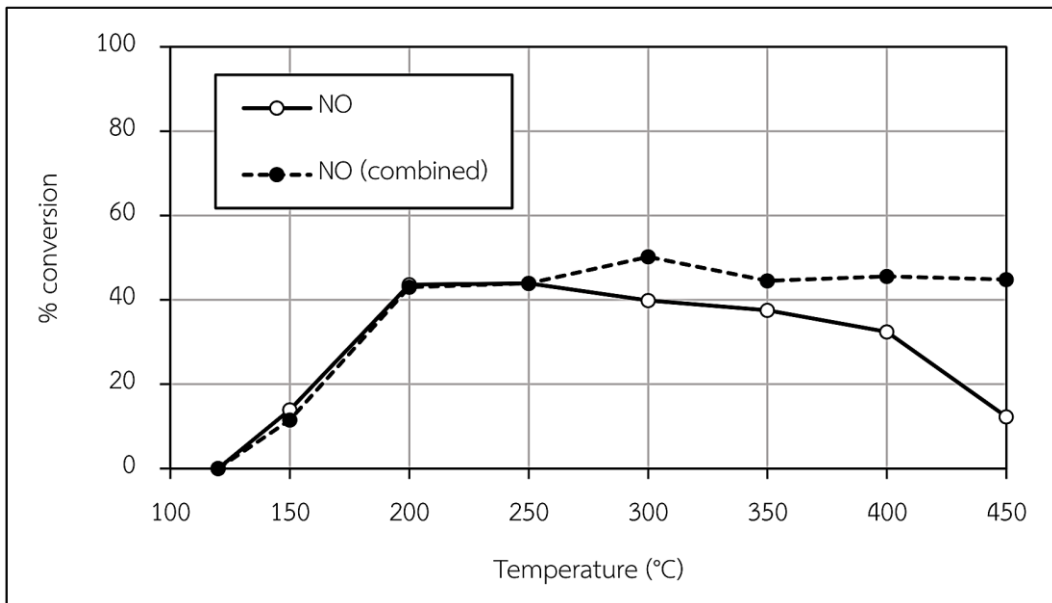
รูปที่ 4.20 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวม (Combined system)



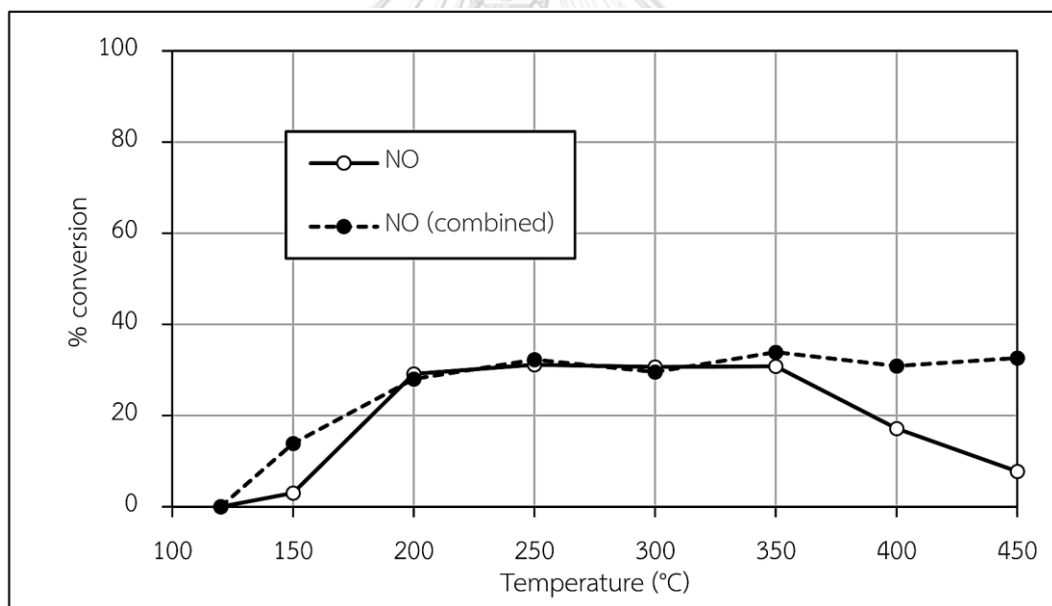
รูปที่ 4.21 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวรองรับ TiO_2 ในปฏิกิริยา SCR ก่อนและหลังการรวมระบบ



รูปที่ 4.22 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ในปฏิกิริยา SCR ก่อนและหลังการรวมระบบ



รูปที่ 4.23 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg ในปฏิกิริยา SCR ก่อนและหลังการรวมระบบ



รูปที่ 4.24 การเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg ในปฏิกิริยา SCR ก่อนและหลังการรวมระบบ

ตารางที่ 4.4 % Benzonitrile yield ในระบบปฏิกิริยารวม

Temp (°C) Catalyst	% Benzonitrile yield			
	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
120	0	0	0	0
150	0	0	0	0
200	0	0	0	0
250	0.32	0.28	0	0
300	0.25	0.14	0.11	0
350	0.12	0.04	0.08	0.53
400	0.06	0.03	0.04	0.75
450	0.04	0.02	0.02	0.69



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ตารางที่ 5. 1 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในแต่ละระบบ

Catalysts	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
ก่อนรวมระบบ				
SCR	ดีมาก	ดี	ดี	แย่
Toluene conversion	ดีมาก	ดีมาก	ดีมาก	แย่
CO ₂ yield	ปานกลาง	ดีมาก	ดี	แย่
หลังรวมระบบ				
SCR	ดีมาก	ดี	ดี	แย่
Toluene conversion	ดีมาก	ดีมาก	ดีมาก	แย่
CO ₂ yield	ปานกลาง	ดีมาก	ดี	แย่
Bezonitrile formation	ดี	แย่	แย่	ดีมาก

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลและปริมาณที่เหมาะสมของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาอานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (V₂O₅/TiO₂) ในการกำจัดโทลูอีโนร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction : SCR) ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 120-450°C สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5.1

โดยก่อนการรวมระบบพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมรรถภาพดีที่สุดในการทำปฏิกิริยา SCR ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 200-300°C รองลงมาคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าค่า %NO conversion ลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อทำการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงไป (0.5 wt.% และ 1 wt.%) ทั้งนี้เนื่องมาจากแมกนีเซียมออกไซด์ที่เติมเข้าไปปะทะตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ซึ่งจำเป็นต้องใช้ในการทำปฏิกิริยา SCR จึงเห็นค่า %NO conversion ลดลงจากของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V สำหรับการกำจัดโทลูอีโนพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V จะให้ค่า Toluene conversion มากที่สุดแต่ให้ร้อยละผลได้ไปเป็น CO₂ (CO₂ yield) น้อย แต่เมื่อเติมแมกนีเซียมออกไซด์ทำให้ร้อยละผลได้ไปเป็น CO₂ เพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเติมแมกนีเซียมออกไซด์เข้าไปลดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V ทำให้เพิ่ม

ความสามารถของการดูดซับของกรดเบนโซอิกนำไปสู่การสลายวงแหวนเบนซีนกลายเป็น CO_2 ในที่สุด โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}0.5\text{Mg}$ จะให้ค่า CO_2 yield มากที่สุดที่อุณหภูมิการทำงานปฏิกิริยา 450°C

หลังจากรวมระบบพบว่า การที่มีโพลูอินรวมอยู่ด้วยทำให้ตรวจพบสารเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammonoxidation) ที่อุณหภูมิในการทำงานสูงกว่า 250°C โดยที่การเติมแมกนีเซียมออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมไดออกไซด์ ทำให้ลดปริมาณการเกิดเบนโซไนไตรล์ได้ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับก่อนรวมระบบ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V , ตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}0.5\text{Mg}$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}1\text{Mg}$ จะมีสมรรถภาพในการกำจัด NO ได้ใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาสมรรถภาพในการออกซิไดซ์โพลูอิน พบว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}0.5\text{Mg}$ ให้ร้อยละผลได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด อีกทั้งยังเกิดสารเบนโซไนไตรล์น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}0.5\text{Mg}$ จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัด NO และโพลูอิน

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้น เพื่อให้ทราบแน่ชัดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมออกไซด์เลือกเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์ตัวใด
2. ศึกษาปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมออกไซด์เพิ่มเติมเพื่อหาปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ที่ดีที่สุดในการเพิ่มร้อยละผลได้ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์

รายการอ้างอิง

- [1] Elliott, M.A., Nebel, G.J., and Rounds, F.G. The composition of exhaust gases from diesel, gasoline and propane powered motor coaches. Journal of the Air Pollution Control Association 5(2) (1955): 103-108.
- [2] เสือดี, ร. Volatile Organic Compounds (VOCs) Management Guideline. (2012).
- [3] Kamal, M.S., Razzak, S.A., and Hossain, M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. Atmospheric Environment 140 (2016): 117-134.
- [4] Chary, K.V., Kishan, G., Sri Lakshmi, K., and Ramesh, K. Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on titania. Langmuir 16(18) (2000): 7192-7199.
- [5] Bautista, F., Campelo, J., Luna, D., Luque, J., and Marinas, J. Gas-phase selective oxidation of toluene on TiO₂-sepiolite supported vanadium oxides Influence of vanadium loading on conversion and product selectivities. Catalysis Today 128(3-4) (2007): 183-190.
- [6] Mongkhonsi Th., U.S., and Thongsang P., <Oxidation-of-Anhydrides-Over-MgO-Promoted-Cobalt-and-Vanadium-Oxide-Catalysts.pdf>. J.Chin.Inst.Chem.Eng. (2002).
- [7] Ge, H., Chen, G., Yuan, Q., and Li, H. Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. Catalysis Today 110(1) (2005): 171-178.
- [8] Heck, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides–stationary applications. Catalysis Today 53(4) (1999): 519-523.
- [9] Cho, C.-H. and Ihm, S.-K. Development of new vanadium-based oxide catalysts for decomposition of chlorinated aromatic pollutants. Environmental science & technology 36(7) (2002): 1600-1606.
- [10] Gaurav, R., Maninder, K., and Meenakshi, S. CO to CO₂ Using Magnesium Based Catalysts: An Overview. (2015): 1-22.
- [11] OLAF DEUTSCHMANN, H.K., KARL KOCHLOEFL, THOMAS TUREK., Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. (2009): 8-10.
- [12] Fushun, T., 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 33(4) (2012): 933-940.

- [13] Huang, X., Zhang, S., Chen, H., and Zhong, Q. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅ supported on TiO₂ and Al₂O₃: A comparative study. Journal of Molecular Structure 1098 (2015): 289-297.
- [14] Martín, J.A., Yates, M., Ávila, P., Suárez, S., and Blanco, J. Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V₂O₅/TiO₂ catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 70(1-4) (2007): 330-334.
- [15] dos Santos, A.A., Lima, K.M.N., Figueiredo, R.T., Egues, S.M.d.S., and Ramos, A.L.D. Toluene deep oxidation over noble metals, Copper and Vanadium Oxides. Catalysis Letters 114(1-2) (2007): 59-63.
- [16] Tomskii, I., Vishnetskaya, M., and Kokorin, A. The partial catalytic oxidation of toluene on vanadium and molybdenum oxides. Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics 2(4) (2008): 562-567.
- [17] Cho, S.H., Park, J.S., Choi, S.H., Lee, S.K., and Kim, S.H. Effect of Water Vapor on Carbon Monoxide Oxidation over Promoted Platinum Catalysts. Catalysis Letters 103(3-4) (2005): 257-261.
- [18] Mongkhonsi Th., P.P., and Piyasan P., <Selective oxidation of ethanol and 1-propanol over V-Mg-O-TiO₂ catalyst.pdf>. J.Chin.Inst.Chem.Eng (2000).
- [19] GUIDO Busca, F.C., FERRUCCIO TRIFIRB. Oxidation and Ammoxidation of Toluene over Vanadium-Titanium Oxide Catalysts: A Fourier Transform Infrared and Flow Reactor Study. JOURNAL OF CATALYSIS 106 (1987): 471-482.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก.

การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ก.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3V

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่มีปริมาณโลหะออกไซด์ V_2O_5 3 wt.% โดยใช้สารตั้งต้น NH_4VO_3 และใช้ตัวรองรับ TiO_2 ปริมาณ 2 กรัม จะได้

$$\frac{x}{x+2} = 0.03 \text{ เมื่อ } x \text{ คือ ปริมาณ } V_2O_5$$

$$x = 0.015 \text{ กรัม}$$

ถ้าต้องการ V_2O_5 หนัก 181.88 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $NH_3VO_3 = 2 \times 116.98 = 233.86$ กรัม

ถ้าต้องการ V_2O_5 หนัก 0.015 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $NH_3VO_3 = 0.02$ กรัม

ดังนั้นต้องใช้ NH_3VO_3 จำนวน 0.02 กรัม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 3 wt.% จำนวน 2 กรัม

ก.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 ที่มีปริมาณโลหะออกไซด์ MgO 1 wt.% บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 3 wt.% (จากข้อ ก.2.1) ปริมาณ 2 กรัม จะได้

$$\frac{x}{x+2} = 0.01 \text{ เมื่อ } x \text{ คือ ปริมาณ } MgO$$

$$x = 0.005 \text{ กรัม}$$

ถ้าต้องการ MgO หนัก 40.3044 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 256.41$ กรัม

ถ้าต้องการ MgO หนัก 0.005 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 0.032$ กรัม

ดังนั้นต้องใช้ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ จำนวน 0.032 กรัม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg จำนวน 2 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

การคำนวณการเตรียมสารละลาย ICP สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณ V_2O_5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 โดยใช้ standard V เข้มข้น 10 ppm (10 mg/L)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี V_2O_5 3 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 22.4 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)

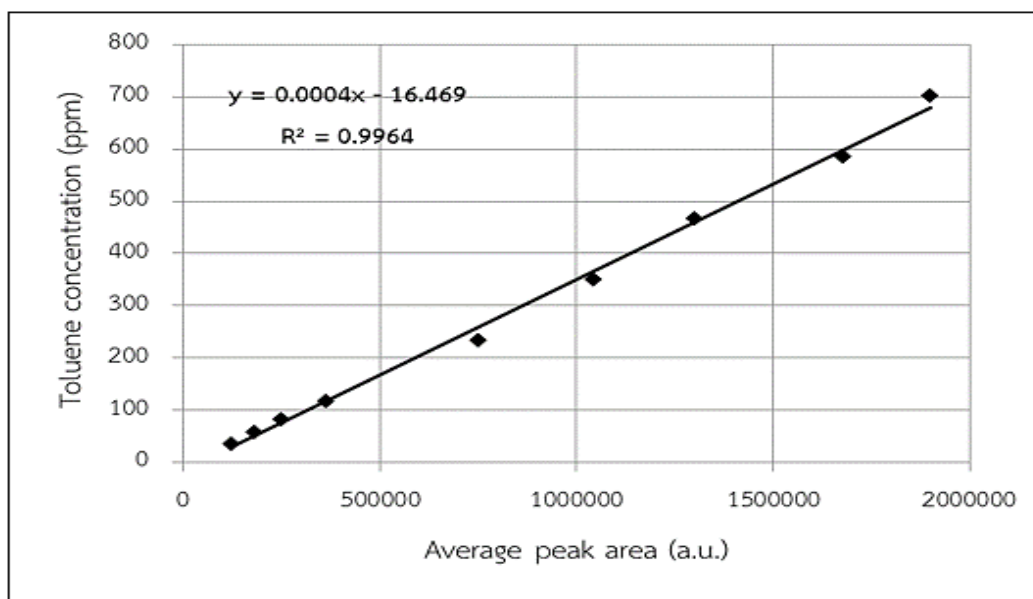
ค.1 กราฟมาตรฐานโทลูอิน

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอินทำได้โดยเริ่มจากการเตรียม ใน volumetric flask เติมโทลูอินปริมาณ 0.1204g แล้วเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอินละลายในน้ำ จากนั้นปรับปริมาตรสารละลายด้วยน้ำได้ตีสขึ้นกลั่นให้ได้ 250 ml ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในตารางที่ ค.1

ตาราง ค.1 การคำนวณค่ากราฟมาตรฐานโทลูอิน

Toluene (g)	Volume (ml)	C_{st} (mol/ml)	$V_{t_{inj}}$ (ml)	Mole total	N_T %	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

จากนั้นนำค่าพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC นำมาพล็อตกับความเข้มข้นต่างๆของโทลูอิน



รูปที่ ค.1 กราฟ calibration curve toluene ความเข้มข้นระหว่าง 30-700 ppm

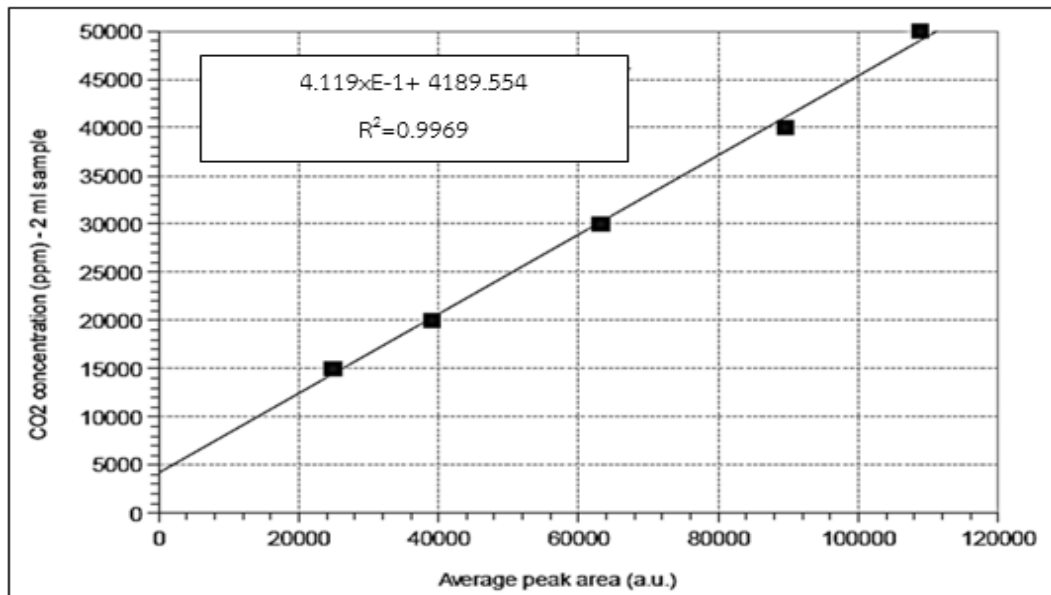
ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์

การทำ calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำโดยการฉีดแก๊ส CO_2 (ความเข้มข้น 100%) ที่ปริมาตรต่าง ๆ โดยใช้เข็มขนาด 100 μl แล้วคำนวณว่าปริมาณ CO_2 ที่ฉีดไปเมื่อเทียบกับกรณีที่ฉีดด้วยเข็ม 2 ml จะเทียบความเข้มข้นเป็น ppm โดยค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นสูง แสดงในตารางที่ ค.2 และ กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และ ความเข้มข้นของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นสูงและต่ำ แสดงในรูปที่ ค.2 และ ค.3 ตามลำดับ

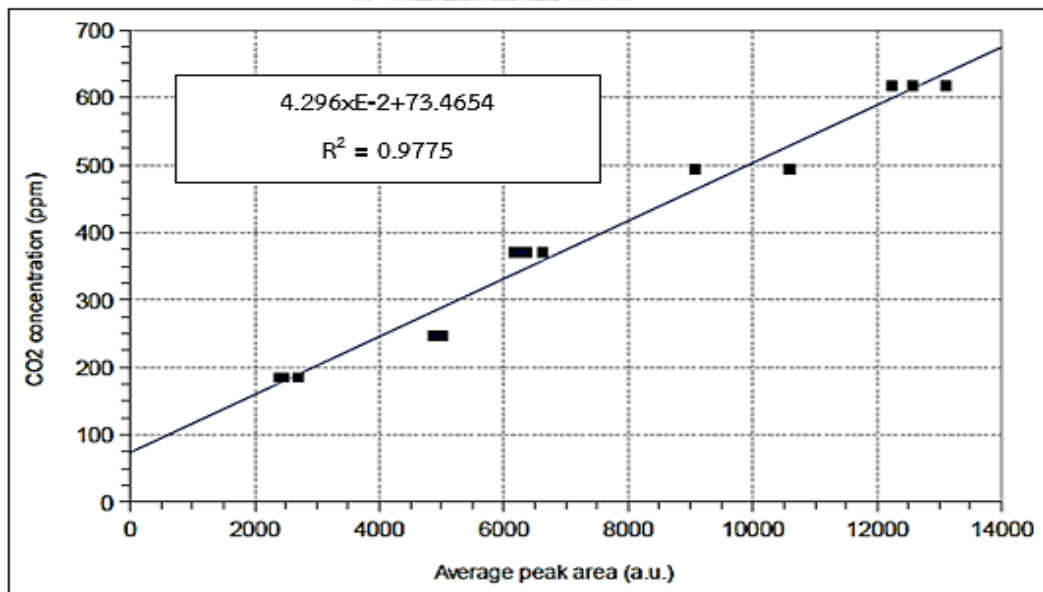
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ค.2 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นสูง

CO_2 concentration (ppm)	15000	20000	30000	40000	50000
Peak area (average)	26247	38387	62667	86947	111226

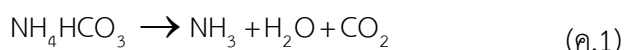


รูปที่ ค.2 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง



รูปที่ ค.3 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm)

จากรูปที่ ค.2 เป็นการสร้าง calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ ทำโดยการนำสารละลาย ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3 M.W. 79.056) ความเข้มข้น 0.1mol/L ฉีดเข้าไปในคอลัมน์ GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD ปริมาตร 0.3 – 1.0 μl เมื่อได้รับความร้อน (สูงกว่า 50°C) สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ ค.1 และผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ในช่วงความเข้มข้นต่ำ แสดงในตารางที่ ค.3



ตาราง ค.3 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ

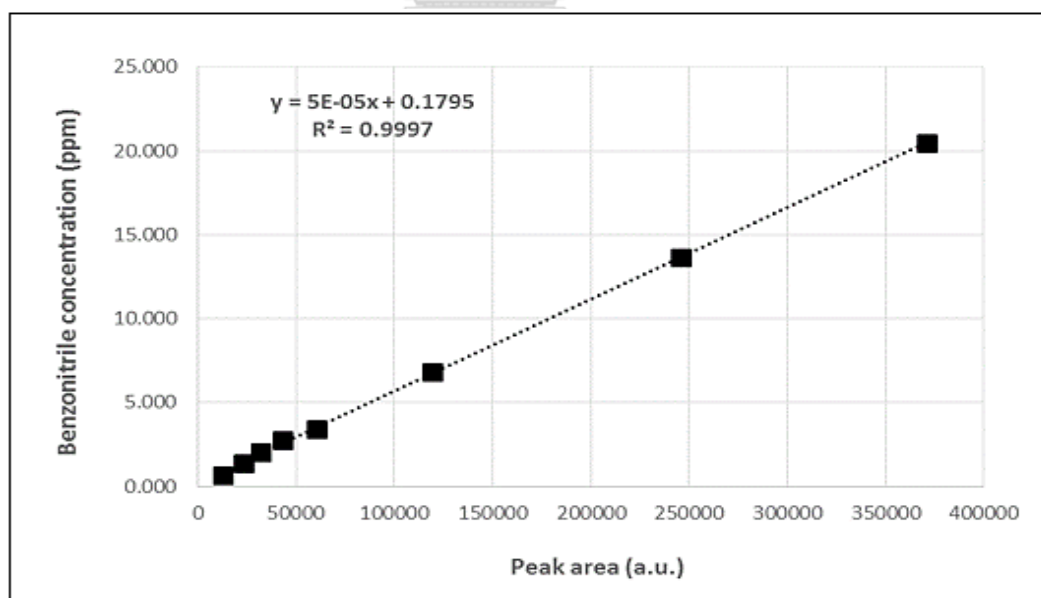
Peak area	CO ₂ concentration (ppm)				
	180	245	370	490	620
1	2302	4520	6243	9041	12234
2	2311	4496	6375	10563	12602
3	2524	4489	6532	10684	13129
average	2379	4502	6383	10096	12655

ค.3 กราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile)

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอินทำได้โดยเริ่มจากการเตรียม ใน volumetric flask เติมเบนโซไนไตรล์ ปริมาณ 0.0393g แล้วเติมกลั่นให้ได้ 100 ml ผลการคำนวณของเบนโซไนไตรล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในตารางที่ ค.3 โดยความเข้มข้นของโทลูอิน (ppm) คัดจาก

ตาราง ค.4 การคำนวณกราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์

Benzonitrile (g)	Volume (ml)	C_B (mol/ml)	VB_{inj} (ml)	Mole total	N_T %	ppm
0.0393	250	1.52444E-06	0.00002	3.04888E-11	6.83E-05	0.68
0.0393	250	1.52444E-06	0.00004	6.09775E-11	0.000137	1.37
0.0393	250	1.52444E-06	0.00006	9.14663E-11	0.000205	2.05
0.0393	250	1.52444E-06	0.00008	1.21955E-10	0.000273	2.73
0.0393	250	1.52444E-06	0.0001	1.52444E-10	0.000341	3.41
0.0393	250	1.52444E-06	0.0002	3.04888E-10	0.000683	6.83
0.0393	250	1.52444E-06	0.0004	6.09775E-10	0.001366	13.66
0.0393	250	1.52444E-06	0.0006	9.14663E-10	0.002049	20.49



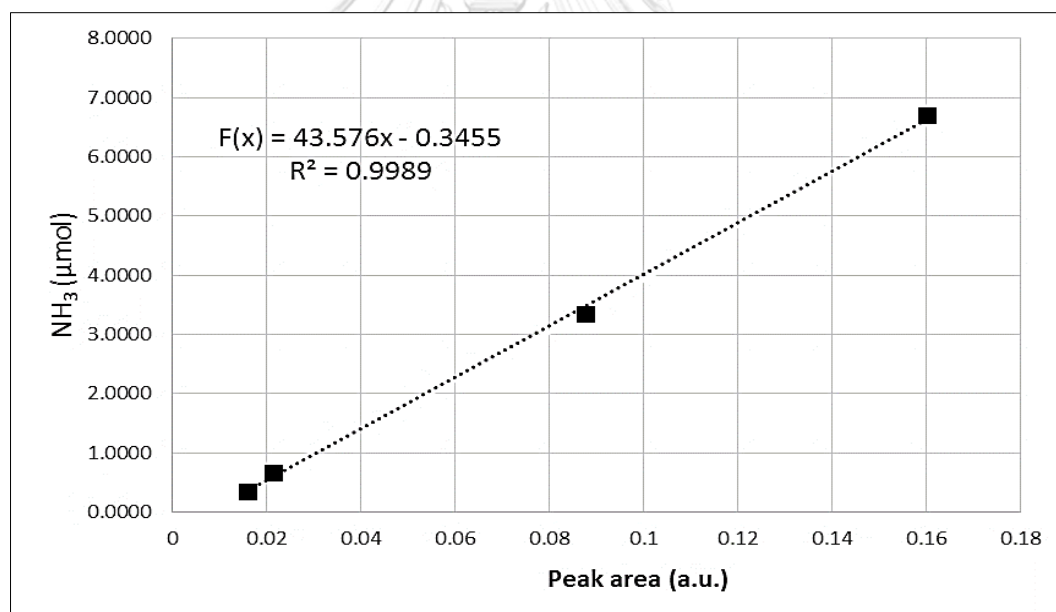
รูปที่ ค.4 Calibrate curve ของเบนโซไนไตรล์ที่ความเข้มข้นต่าง

ค.4 กราฟมาตรฐาน NH₃-TPD

กราฟ Calibration curve ของ NH₃ ใช้เพื่อหาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้มข้นของ NH₃ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ ค.4 และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้มข้นของ NH₃ แสดงในรูปที่ ค.4

ตาราง ค.5 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH₃ และความเข้มข้นของ NH₃ ที่ปริมาตรต่างๆ

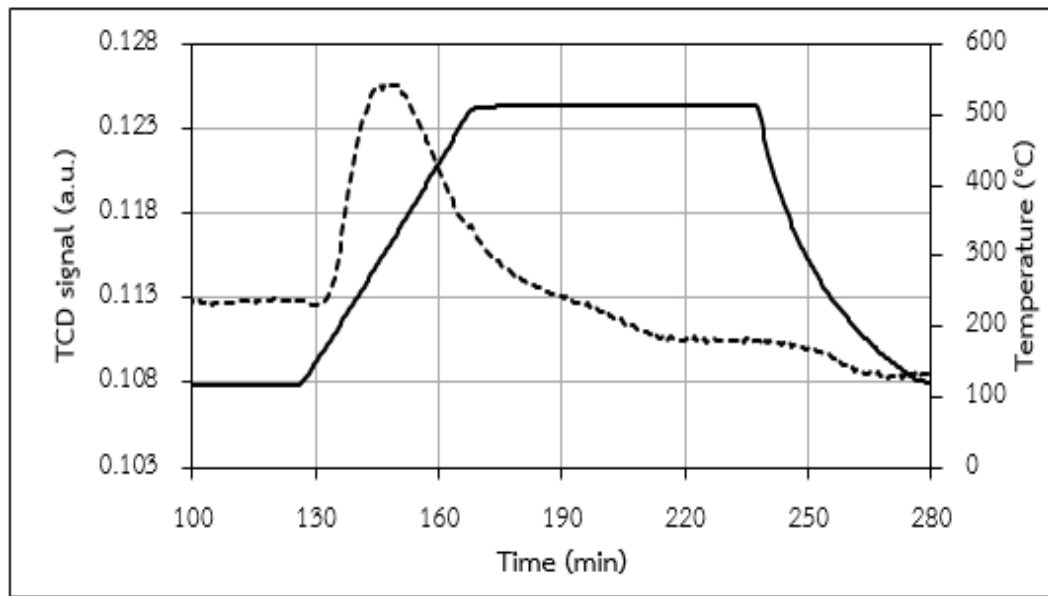
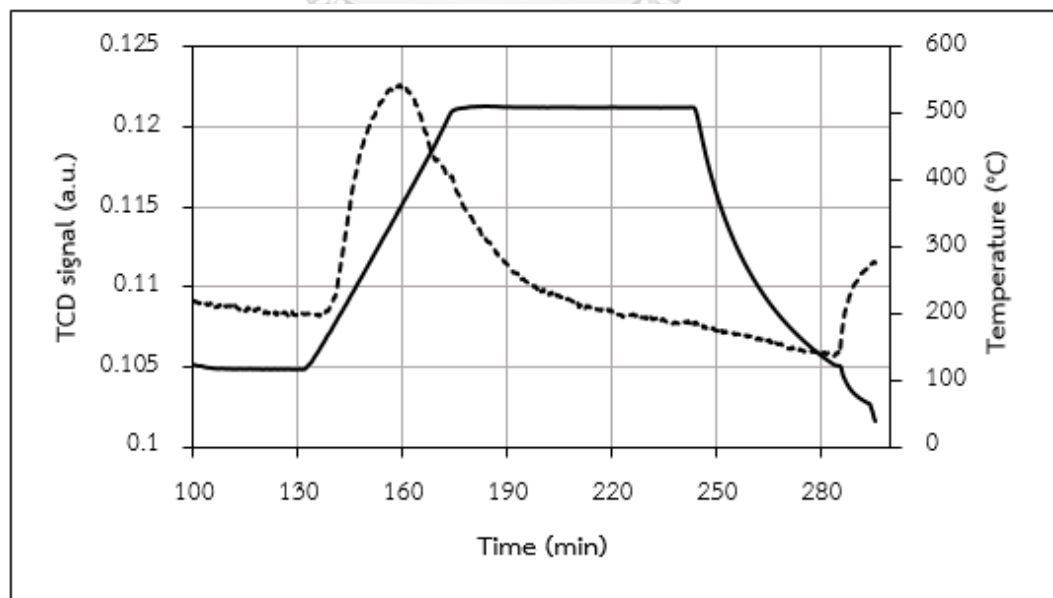
Peak area	NH ₃ Concentration (μmol)				
	0.2009	0.3348	0.6696	3.3482	6.6964
Volume (μl)	30	50	100	500	1000
Average area	0.014696	0.015901	0.021434	0.087758	0.160183



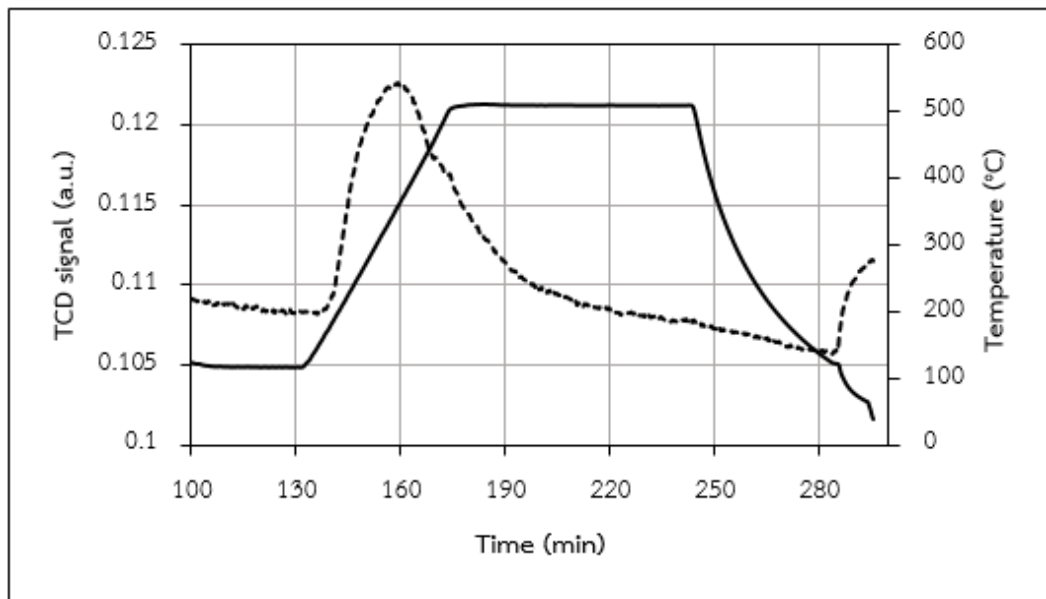
รูปที่ ค.5 Calibrate curve ของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ

ภาคผนวก ง

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

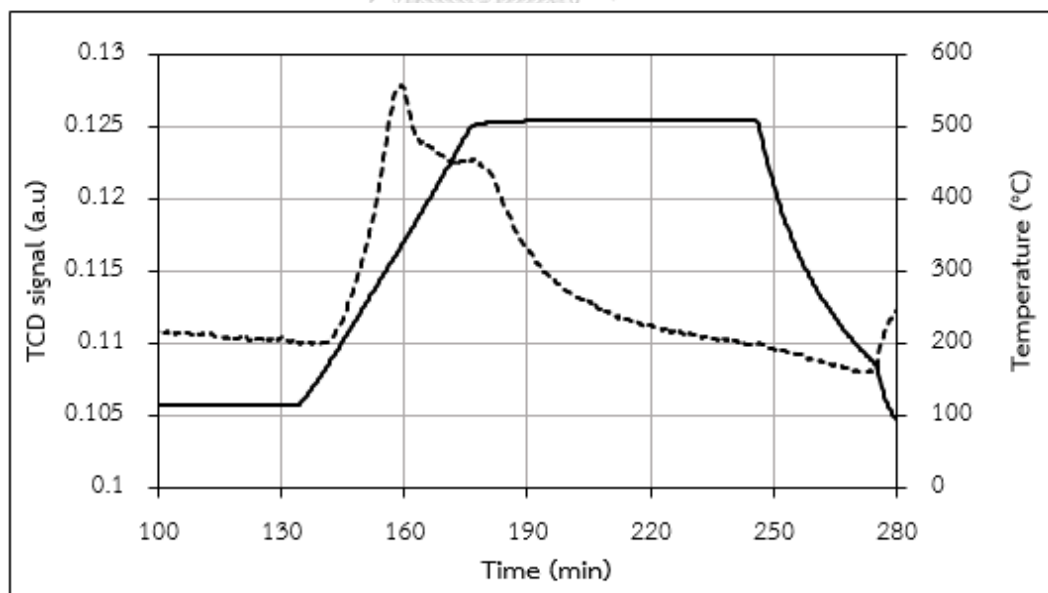
ง.1 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวรองรับ TiO₂รูปที่ ง.1 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวรองรับ TiO₂ง.2 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3Vรูปที่ ง.2 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V

ง.3 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg



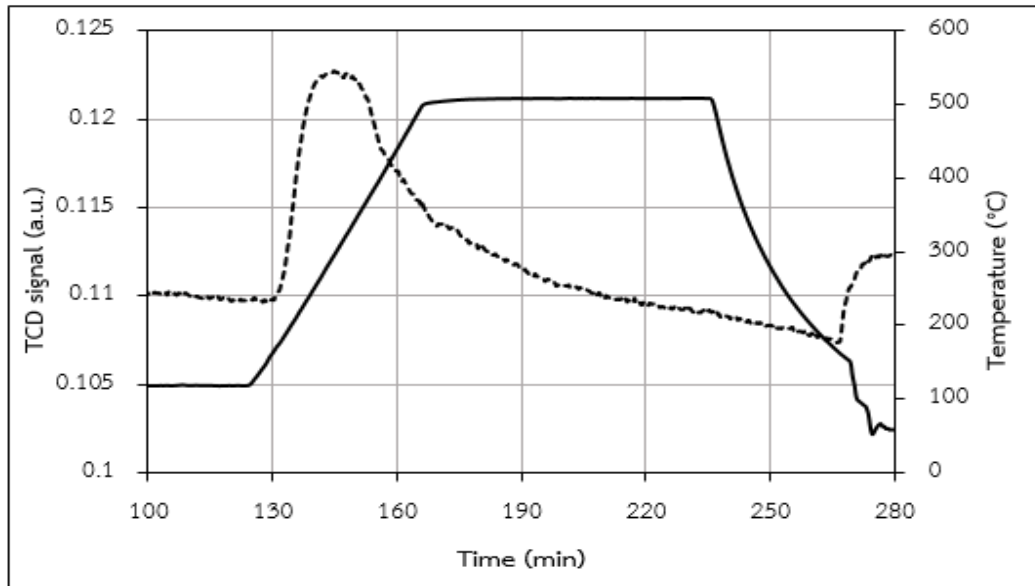
รูปที่ ง.3 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V0.5Mg

ง.4 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg



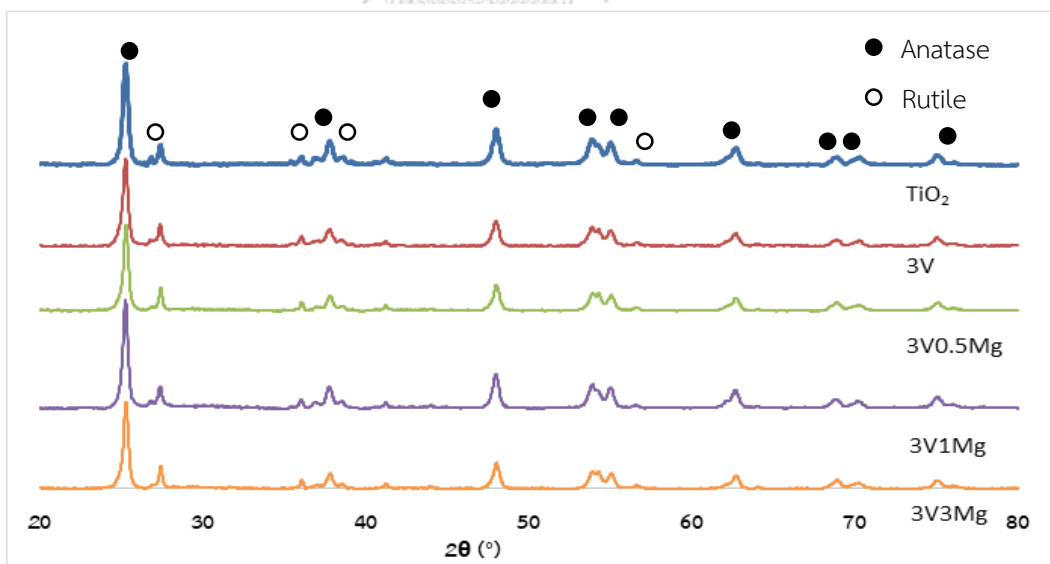
รูปที่ ง.4 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V1Mg

ง.5 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg



รูปที่ ง.5 กราฟ NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3Mg

ง.6 ข้อมูลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ ง.6 กราฟ XRD ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาคผนวก จ

ข้อมูลผลการทดลอง

ผลการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Single SCR system) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation system) และระบบปฏิกิริยารวม(Combined system) ถูกแสดงในรูปค %NO conversion, %Toluene conversion และ % CO₂ yield ตั้งแต่อุณหภูมิ 120-450°C โดยข้อมูลจะแสดงในตารางที่ จ.1-จ.6

ตาราง จ.1 ข้อมูล % NO conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

Temp	% NO conversion				
ตัวเร่งปฏิกิริยา	TiO ₂	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
120	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
150	5.51	13.92	15.89	7.29	3.05
200	13.40	43.63	38.33	22.44	29.11
250	25.95	43.91	40.31	35.33	31.16
300	20.32	39.88	39.76	37.39	30.65
350	2.47	37.56	38.77	33.52	30.84
400	-5.57	32.44	21.93	15.19	17.18
450	-5.82	12.30	15.84	12.19	7.73

ตาราง จ.2 ข้อมูล % Toluene conversion ในระบบระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

Temp	% Toluene conversion				
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	TiO ₂	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
120	0.50	7.87	3.74	4.92	2.17
150	3.71	11.38	5.96	7.37	5.90
200	5.76	21.00	19.61	21.07	8.83
250	7.24	66.37	43.32	47.89	12.35
300	17.03	94.55	79.45	79.67	16.53
350	39.23	99.30	93.63	87.55	42.24
400	75.70	98.80	99.53	99.38	75.58
450	79.57	100.00	99.47	99.73	92.60

ตาราง จ.3 ข้อมูล % CO₂ yield ในระบบระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

Temp	% CO ₂ yield				
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	TiO ₂	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
120	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0
300	0	20.75	54.46	20.46	0
350	15.18	32.69	68.76	45.13	16.87
400	20.05	51.19	67.78	60.00	45.13
450	25.51	56.16	87.65	69.66	51.65

ตาราง จ.4 ข้อมูล % NO conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารวม

Temp	% NO conversion				
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	TiO ₂	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
120	0	0.00	0.00	0.00	0.00
150	13.34	11.53	19.78	10.47	13.90
200	30.76	42.98	30.83	24.77	28.01
250	37.32	43.93	53.35	44.34	32.26
300	35.37	50.19	53.19	48.99	29.57
350	32.61	44.52	41.86	46.64	33.91
400	29.37	45.53	44.63	43.69	30.86
450	28.88	44.82	44.43	44.49	32.61

ตาราง จ.5 ข้อมูล % Toluene conversion ในระบบระบบปฏิกิริยารวม

Temp	% Toluene conversion				
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	TiO ₂	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
120	2.52	6.30	4.95	6.60	3.80
150	4.74	12.21	5.13	18.26	5.66
200	5.17	21.98	19.47	22.32	7.19
250	11.45	46.51	36.21	38.08	12.54
300	22.87	93.06	93.01	83.45	33.75
350	44.88	98.26	97.92	89.37	51.82
400	74.55	99.74	98.74	99.66	70.73
450	78.29	99.77	99.09	100.00	83.00

ตาราง จ.6 ข้อมูล % CO₂ yield ในระบบระบบปฏิกิริยาการรวม

Temp	% CO ₂ yield				
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	TiO ₂	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
120	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0
300	0	23.19	44.56	29.19	0
350	19.84	32.60	67.34	44.37	16.44
400	28.95	46.11	66.76	59.13	39.93
450	31.23	57.03	82.19	65.87	47.28

ตาราง จ.7 ข้อมูล % Benzonitrile yield ในระบบระบบปฏิกิริยาการรวม

Temp	% Benzonitrile yield				
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	TiO ₂	3V	3V0.5Mg	3V1Mg	3V3Mg
120	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0
250	0	0.32	0.28	0	0
300	0	0.25	0.14	0.11	0
350	0	0.12	0.04	0.08	0.53
400	0	0.06	0.03	0.04	0.75
450	0	0.04	0.02	0.02	0.69

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววิรวรรong ทองทวี เกิดเมื่อวันพฤหัสบดี ที่ 4 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2536 ภูมิลำเนาเดิม จังหวัดสงขลา จบชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนหาดใหญ่วิทยาลัย อำเภหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา ในปี พ.ศ. 2554 และได้สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นปริญญาตรีจาก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในปี พ.ศ. 2558 และได้เข้าศึกษาต่อในระดับชั้นปริญญาโทใน หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ. 2558-2560

