

ผลกระทบของ SO₂ และ NO ต่ออัตราการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

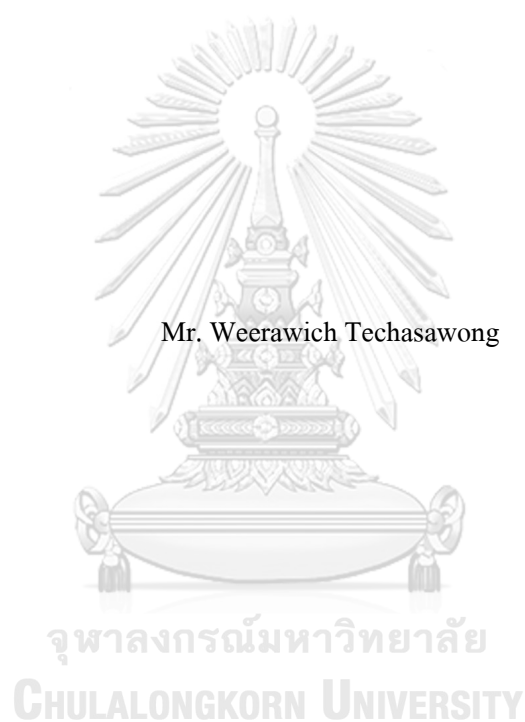
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2563

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Effect of SO₂ and NO on the oxidation rate of toluene over WO₃/TiO₂ catalyst



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

Department of Chemical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2020

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลกระทบของ SO ₂ และ NO ต่ออัตราการออกซิไดซ์โทลูอี นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂
โดย	นายวีรวิช เตชสังข์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพร คิม)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี)	
.....	กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)	

วีรวิช เตชส์วงษ์ : ผลกระทบของ SO₂ และ NO ต่ออัตราการออกซิไดซ์โทลูอินด้วย
ตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂. (Effect of SO₂ and NO on the oxidation rate of toluene
over WO₃/TiO₂ catalyst) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ชราธร มงคลศรี

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเพื่อประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM-EDX, Nitrogen Physisorption, XRD และ NH₃-TPD ทำการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂ ที่บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งปริมาณ 0.1 g ในการออกซิไดซ์โทลูอิน 800-1000 ppm ในช่วงอุณหภูมิ 150-450 °C โดยมีความเข้มข้นของ O₂ ที่ 3, 12 และ 21 vol% ความเข้มข้นของ SO₂ ที่ 0, 25 และ 50 ppm ความเข้มข้นของ NO ที่ 0 และ 100 ppm และปรับอัตราไหลรวมเป็น 200 mL/min โดยใช้ก๊าซไนโตรเจน จากการศึกษาพบว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้น O₂ ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น และเห็นได้เด่นชัดในช่วงอุณหภูมิสูง เมื่อมีค่าความเข้มข้นของ SO₂ เข้ามาในระบบจะส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของการออกซิไดซ์โทลูอินดีขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อพิจารณาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ พบว่าในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินเมื่อความเข้มข้นของ O₂ เพิ่มขึ้นค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าลดลง โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่ความเข้มข้น O₂ 3 vol% อยู่ในช่วง 55-66 kJ/mol ที่ความเข้มข้น O₂ 12 vol% อยู่ในช่วง 55-56 kJ/mol และที่ความเข้มข้น O₂ 21 vol% อยู่ในช่วง 55-57 kJ/mol เมื่อเพิ่ม NO เข้าไปในระบบพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของโทลูอินเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากพบว่าไม่พบการเกิด CO₂ ขึ้นในระบบ จึงคาดว่าโทลูอินเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นสารอินทรีย์ที่มีจุดเดือดสูง นอกจากนี้ได้ทดลองใช้โปรแกรม GNU-Octave โดยใช้แบบจำลอง pseudo-homogeneous แบบหนึ่งมิติ เพื่อคำนวณผลของค่า WHSV ต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของการออกซิไดซ์โทลูอินในระบบ พบว่าเมื่อเพิ่มค่า WHSV จะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของการออกซิไดซ์โทลูอินมีค่าลดลง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิติ
.....

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
.....

6270268821 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD:

Weerawich Techasawong : Effect of SO₂ and NO on the oxidation rate of toluene over WO₃/TiO₂ catalyst. Advisor: Assoc. Prof. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.

This research was set up to estimate the kinetic parameters of the toluene oxidation reaction over a WO₃/TiO₂ catalyst. The catalyst was characterized using SEM-EDX, Nitrogen Physisorption, XRD, and NH₃-TPD techniques. The catalytic activity was evaluated in a fixed-bed reactor packed with 0.1 g of catalyst. Toluene concentrations were in the range 800-1000 ppm, while the reaction temperatures were in the range 150-450 C. The concentrations of oxygen were set at 3, 12, and 21 vol%. The concentrations of SO₂ used were 0, 25, and 50 ppm and the concentration of NO used were 0 and 100 ppm. Total volumetric gas flow rate was 200 ml/min (N₂ was used as balancing gas). The experimental results reveal that increasing O₂ concentration results in the increase of toluene conversions. This effect can be clearly seen in the high temperature range. The presence of SO₂ in the feed gas slightly increases the conversion of toluene. It is found that the activation energy for the toluene oxidation reaction slightly decreases with the increase of O₂ concentration. The activation energies at oxygen concentrations 3, 12, and 21 vol% were found to be 55-66, 55-56, and 55-57 kJ/mol, respectively. The presence of NO shows more pronounce effect. Since no CO₂ was observed in the effluent gas, the oxidation products are likely high boiling point organic compounds. The effects of WHSV were evaluated using 1-dimensional pseudo-homogeneous model and GNU-Octave software found that the conversion of toluene decreased with the increase of WHSV.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2020

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณครอบครัวของข้าพเจ้าที่คอยให้กำลังใจและการสนับสนุนข้าพเจ้าในด้านการศึกษา กิจกรรมต่าง ๆ และคำแนะนำในการดำเนินชีวิต อีกทั้งกำลังใจอันมีค่ายิ่งให้แก่ข้าพเจ้าเสมอมา วิทยานิพนธ์ ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยได้รับการช่วยเหลือและคำชี้แนะแนวทางการแก้ปัญหาจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ธารธร มงคลศรี ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ของข้าพเจ้า ตลอดจนให้ความรู้ในต่าง ๆ หมายมาทั้งในด้านวิชาการ และการดำเนินชีวิต

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ประกอบด้วย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพร คิม เป็นประธานในการสอบ ศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสสะบารุงรัตน์ เป็นกรรมการในการสอบ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ เป็นกรรมการภายนอก ที่ได้ให้คำแนะนำ และคำชี้แนะเพื่อให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายนี้ ข้าพเจ้าขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ รวมทั้งเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีที่คอยให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการดำเนินการต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

วีรวิษ เตชสว่างค์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูปภาพ	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา	2
1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยเทคนิคต่าง ๆ	2
1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	3
1.4 โครงสร้างวิทยานิพนธ์ที่นำเสนอ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 โทลูอิน.....	5
2.2 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation).....	6
2.2.1 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ (Toluene oxidation).....	6
2.2.2 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน (partial oxidation).....	7

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์: ทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนีย (WO ₃ /TiO ₂).....	7
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	9
2.3.1 การกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	10
2.3.2 ผลของความเข้มข้นของ O ₂ ต่อความสามารถในการออกซิไดส์สารโทลูอิน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	11
2.3.3 ผลของการออกซิไดส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เมื่อมีความเข้มข้นของก๊าซ SO ₂ และ NO เข้ามาเกี่ยวข้อง.....	11
2.3.4 พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดส์โทลูอิน	12
2.4 สรุปการทบทวนวรรณกรรม	13
บทที่ 3 เครื่องมือ อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และขั้นตอนวิธีการดำเนินงานวิจัย	14
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂	14
3.1.1 การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titania; TiO ₂ ชนิด P25).....	14
3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO ₃ /TiO ₂)	15
3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂	15
3.2.1 Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX)	15
3.2.2 Nitrogen Physisorption	15
3.2.3 X-ray Diffraction (XRD)	16
3.2.4 NH ₃ -Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD)	16
3.3 การดำเนินการทดลองการทำปฏิกิริยาการออกซิไดส์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา	17
3.3.1 เคมีภัณฑ์และก๊าซที่ใช้ในการทดลองการทำปฏิกิริยา	17
3.3.2 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดส์โทลูอิน.....	17

3.4 การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโทลูอินและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของ ปฏิกิริยาการออกซิดาซ์โทลูอิน.....	20
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	26
4.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	26
4.1.1 วิเคราะห์หาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา	26
4.1.2 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
4.1.3 ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
4.1.4 วิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวดังตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาออกซิดาซ์โทลูอินใน สถานะที่มี SO_2	29
4.3 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาออกซิดาซ์โทลูอินใน สถานะที่มี NO	39
4.4 เปรียบเทียบผลทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาออกซิดาซ์ โทลูอินในสถานะต่าง ๆ	45
4.5 ผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave (GUI) ในปฏิกิริยาออกซิดาซ์โทลูอิน	47
4.6 สรุปผลการทดลอง.....	50
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	51
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	51
5.2 ข้อเสนอแนะ	54
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	56
ภาคผนวก ข การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)	57
ข.1 กราฟมาตรฐานโทลูอิน (Calibration curve of toluene).....	57
ข.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ (Calibration curve of carbon dioxide)	58
ภาคผนวก ค การคำนวณอัตราการไหลของก๊าซ ที่ใช้ในการทดลอง	62
ค.1 การคำนวณเพื่อปรับอัตราการไหลของก๊าซเข้าเพื่อให้ได้ความเข้มข้นของ O_2 ที่ต้องการ	62

ค.2 การคำนวณหาอัตราการไหลของ SO ₂ และ NO ที่ต้องใช้ในระบบ.....	63
ค.3 การปรับเครื่องวัดอัตราการไหล (Flow meter) ของก๊าซ SO ₂ และ NO.....	64
ภาคผนวก ง การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM-EDX.....	65
ภาคผนวก จ การคำนวณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค NH ₃ - TPD.....	66
จ.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH ₃ - TPD.....	66
ภาคผนวก ฉ ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ ในระบบ SCR ที่สภาวะต่าง ๆ.....	68
ภาคผนวก ช การคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์.....	71
ภาคผนวก ซ การคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน.....	74
บรรณานุกรม.....	76
ประวัติผู้เขียน.....	80



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 เคมีภัณฑ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	14
ตารางที่ 2 เคมีภัณฑ์และก๊าซที่ใช้ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	17
ตารางที่ 3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
ตารางที่ 4 ผลของ SO_2 ต่อค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยา	38
ตารางที่ 5 ผลของ NO ต่อค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยา	44
ตารางที่ 6 ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)	57
ตารางที่ 7 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ที่ช่วงความเข้มข้นสูง.....	59
ตารางที่ 8 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ.....	61
ตารางที่ 9 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	68
ตารางที่ 10 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มีความเข้มข้นของ SO_2 25 ppm	69
ตารางที่ 11 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มีความเข้มข้นของ SO_2 50 ppm	69
ตารางที่ 12 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มีความเข้มข้นของ NO 100 ppm	70
ตารางที่ 13 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2	71
ตารางที่ 14 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มี ความเข้มข้นของ SO_2 25 ppm.....	72
ตารางที่ 15 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มี ความเข้มข้นของ SO_2 50 ppm.....	72

ตารางที่ 16 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มีความเข้มข้นของ NO 100 ppm.....	73
--	----



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1 โครงสร้างของไททลูอิน	6
รูปที่ 2 รูปแบบโครงสร้างผลึก (a) อนาเทส (anatase) (b) รูไทล์ (rutile) และ (c) บรูคไคท์ (brookite) ตามลำดับ.....	8
รูปที่ 3 แผนผังระบบการทดลองปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไททลูอิน เมื่อใช้ก๊าซ SO ₂ เข้ามาในระบบ ..	19
รูปที่ 4 แผนผังระบบการทดลองปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไททลูอิน เมื่อใช้ก๊าซ NO เข้ามาในระบบ...	19
รูปที่ 5 รูปแบบอนุภาคที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂	27
รูปที่ 6 รูปแบบการกระจายตัวของโลหะ W และ Ti ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX	27
รูปที่ 7 ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂	28
รูปที่ 8 ผลของความเข้มข้น SO ₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O ₂ ที่ 3 vol%.....	30
รูปที่ 9 ผลของความเข้มข้น SO ₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O ₂ ที่ 12 vol%.....	30
รูปที่ 10 ผลของความเข้มข้น SO ₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O ₂ ที่ 21 vol%...31	
รูปที่ 11 ผลของความเข้มข้น O ₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ไม่มีความเข้มข้น SO ₂ เข้ามาเกี่ยวข้อง	32
รูปที่ 12 ผลของความเข้มข้น O ₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น SO ₂ มีค่า 25 ppm	32
รูปที่ 13 ผลของความเข้มข้น O ₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น SO ₂ มีค่า 50 ppm	33
รูปที่ 14 ผลของ E _a ที่ได้จากการนำค่า ln(k) เทียบกับค่า 1/T ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O ₂ 3 vol% โดยไม่มีความเข้มข้น SO ₂ เข้ามาเกี่ยวข้อง.....	34
รูปที่ 15 ผลของ E _a ที่ได้จากการนำค่า ln(k) เทียบกับค่า 1/T ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O ₂ 3 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO ₂ ที่ 0 ppm.....	34
รูปที่ 16 ผลของ E _a ที่ได้จากการนำค่า ln(k) เทียบกับค่า 1/T ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O ₂ 3 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO ₂ ที่ 50 ppm.....	35

รูปที่ 17 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 12 vol% โดยไม่มีความเข้มข้น SO_2 เข้ามาเกี่ยวข้อง.....35

รูปที่ 18 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 12 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 25 ppm.....36

รูปที่ 19 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 12 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 50 ppm.....36

รูปที่ 20 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 21 vol% โดยไม่มีความเข้มข้น SO_2 เข้ามาเกี่ยวข้อง.....37

รูปที่ 21 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 21 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 25 ppm.....37

รูปที่ 22 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 21 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 50 ppm.....38

รูปที่ 23 ผลของความเข้มข้น NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 3 vol%40

รูปที่ 24 ผลของความเข้มข้น NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 12 vol%40

รูปที่ 25 ผลของความเข้มข้น NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 21 vol%41

รูปที่ 26 ผลของความเข้มข้น O_2 เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น NO มีค่า 100 ppm42

รูปที่ 27 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 3 vol% และมีค่าความเข้มข้น NO ที่ 100 ppm.....43

รูปที่ 28 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 12 vol% และมีค่าความเข้มข้น NO ที่ 100 ppm.....43

รูปที่ 29 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 21 vol% และมีค่าความเข้มข้น NO ที่ 100 ppm.....44

รูปที่ 30 ผลของความเข้มข้น SO_2 และ NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 3 vol%45

รูปที่ 31 ผลของความเข้มข้น SO ₂ และ NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O ₂ ที่ 12 vol%	46
รูปที่ 32 ผลของความเข้มข้น SO ₂ และ NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O ₂ ที่ 21 vol%	46
รูปที่ 33 ผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในสถานะต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น O ₂ ที่ 3 vol% 48	
รูปที่ 34 ผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในสถานะต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น O ₂ ที่ 12 vol%	48
รูปที่ 35 ผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในสถานะต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น O ₂ ที่ 21 vol%	49
รูปที่ 36 กราฟมาตรฐานของโทลูอินที่มีความเข้มข้นในช่วง 30 - 1200 ppm.....	58
รูปที่ 37 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000 - 50000 ppm) TCD current 100 mA	59
รูปที่ 38 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180 - 620 ppm) TCD current 120 mA อุณหภูมิคอลัมน์ 230 °C อุณหภูมิ TCD 150 °C.....	60
รูปที่ 39 กราฟมาตรฐานของเครื่องวัดอัตราการไหลของ SO ₂ และ NO.....	64
รูปที่ 40 Calibration curve ของแอมโมเนีย.....	66
รูปที่ 41 ข้อมูล NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO ₃ /TiO ₂	67
รูปที่ 42 รูปแบบการเขียนโปรแกรม GNU-Octave ในการกำหนดตัวแปร และสมการที่ใช้ในการคำนวณ	75
รูปที่ 43 ตัวอย่างรูปผลลัพธ์ที่ได้จากการใช้โปรแกรม GNU-Octave ในการคำนวณ.....	75

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันเกิดการเติบโตทางเศรษฐกิจโดยเฉพาะในด้านอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาที่ตามมาคือปัญหาด้านมลพิษที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม จึงต้องมีกระบวนการในการกำจัดมลพิษที่เกิดขึ้น อย่างในอุตสาหกรรมโรงไฟฟ้าจะมีระบบปฏิบัติการรีดักชันแบบเจาะจงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (selective catalytic reaction ; SCR) เป็นระบบที่ใช้กันอย่างแพร่หลายเพื่อใช้ในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ที่เกิดขึ้น โดยใช้แอมโมเนีย (NH_3) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา [1] ซึ่งเป็นวิธีการที่ประหยัดค่าใช้จ่าย และดูแลบำรุงรักษาได้ง่าย โดยระบบ SCR สามารถดำเนินการกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ได้หลากหลายชนิดเช่น ทังสแตนออกไซด์ (WO_3) โมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) และวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) [2] ที่บนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม การเลือกใช้โลหะออกไซด์ขึ้นอยู่กับประเภท และอุณหภูมิของก๊าซเสีย

สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile organic compounds ; VOCs) จัดเป็นกลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถระเหยเป็นไอได้ง่าย อย่างสารจำพวกอัลคิลอะโรมาติกส์ (alkyl aromatics) เช่น โทลูอิน เมื่อก๊าซถูกปล่อยทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมจะจัดเป็นสารเคมีที่เป็นพิษมาก ซึ่งจาก พรบ. วัตถุอันตรายปี พ.ศ. 2535 จัดให้สารโทลูอินเป็นสารอันตรายชนิดที่ 3 ควบคุมโดยกรมโรงงานอุตสาหกรรม [3] ซึ่งมีคุณสมบัติที่สามารถกระจายตัวไปในอากาศในอุณหภูมิและความดันปกติ และเป็นปัญหาสำคัญต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพสิ่งมีชีวิต [4, 5] จึงต้องพิจารณาแนวทางในการกำจัดมลพิษทางอากาศที่เหมาะสมก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม

จากที่กล่าวมานั้นจึงต้องพิจารณาหาแนวทางที่เหมาะสมในการกำจัดโทลูอินที่ถูกโรงงานปล่อยทิ้ง โดยพบว่ามีแนวทางในการกำจัดโทลูอินมีหลายวิธี ซึ่งวิธีการหนึ่งคือกำจัดโทลูอินด้วยสารดูดซับเช่นผงถ่านกัมมันต์ [6] มาดูดซับสารโทลูอินไว้จนอิ่มตัวแต่จะเกิดปัญหาตามมาที่ว่าเมื่อคายซับแล้วสารโทลูอินที่ได้จะกำจัดอย่างไร แต่ถ้าเลือกใช้วิธีการกำจัดโดยนำไปควบแน่นแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ หรือนำไปโค่นเผาไหม้โดยตรงนั้น จะเป็นวิธีที่เหมาะสมได้ถ้ามีปริมาณสารที่มาก

เกินพอ แต่ถ้าสารมีปริมาณความเข้มข้นเพียงเล็กน้อยทางเลือกดังกล่าวจะไม่ใช้แนวทางการแก้ปัญหาที่ดีเมื่อคำนึงในเชิงเศรษฐกิจ

จากงานวิจัยของ Traikanmanmati J. และ Mongkhonsi T. [7] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ออกแบบมาเพื่อกำจัด NO ในเครื่องปฏิกรณ์ SCR สามารถกำจัดโทลูอินที่ปนอยู่ในก๊าซเสียแม้มีปริมาณต่ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำโทลูอินที่มาจากการคายขับ ไปผสมกับก๊าซเสียปล่อยทิ้งที่มี NO รวมอยู่ด้วย แล้วนำเข้าสู่ระบบ SCR เพื่อกำจัดโทลูอินและ NO ไปพร้อมกันในทีเดียว และเนื่องจากก๊าซเสียที่ปล่อยทิ้งจากโรงงานไฟฟ้านั้นจะมีก๊าซ SO_2 และ NO รวมอยู่ด้วย ในงานวิจัยนี้จึงจะเป็นการขยายขอบเขตงานวิจัยก่อนหน้านี้ด้วยการศึกษาผลของ SO_2 และ NO ต่ออัตราการออกซิไดซ์โทลูอิน

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาผลกระทบของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ในช่วงความเข้มข้น 0 - 50 ppm และไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO) ในช่วงความเข้มข้น 0 - 100 ppm ต่ออัตราการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation rate) ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 3, 12 และ 21 vol% โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2)

1.2.2 เพื่อประเมินค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ออกแบบมาสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด SCR

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา

ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ชนิด P25 ในเชิงพาณิชย์ ที่มีทั้งสแตนออกไซด์ประมาณ 8 wt% และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method)

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

1.3.2.1 Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2.2 Nitrogen Physisorption เพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.2.3 X-ray Diffraction (XRD) เพื่อใช้วิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.2.4 NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) เพื่อวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

ทำการศึกษาการปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 0.1 g ที่บรรจุอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแบบเบดนิ่ง ในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 450 °C โดยทำการจำลององค์ประกอบของก๊าซให้ใกล้เคียงกับก๊าซที่ออกจากกระบวนการ อัตราการไหลรวมของก๊าซผสมมีค่า 200 mL/min ซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซออกซิเจน 3 - 21 vol% ความเข้มข้นของโทลูอิน 800 - 1000 ppm ความเข้มข้นของ SO_2 มีค่า 0 - 50 ppm ความเข้มข้นของ NO มีค่า 0 - 100 ppm และองค์ประกอบที่เหลือเป็นก๊าซ N_2 โดยหลังจากเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน จะทำการวัดปริมาณความเข้มข้นขาเข้าและออกของโทลูอิน ที่ผ่านเครื่องปฏิกรณ์ SCR ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID และวัดความเข้มข้น CO_2 ในก๊าซขาออกด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD

1.4 โครงสร้างวิทยานิพนธ์ที่น่าเสนอ

เนื้อหาโครงสร้างวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ทำการแบ่งเนื้อหา ประกอบด้วย

- บทที่ 1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ และขอบเขตของงานวิจัย
- บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- บทที่ 3 เครื่องมือ อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และขั้นตอนวิธีการดำเนินงานวิจัย
- บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอินในสถานะต่าง ๆ พร้อมทั้งเปรียบเทียบความว่องไว และผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave (ที่เป็น freeware) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน
- บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ
- ภาคผนวก ประกอบด้วย การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การสร้างกราฟมาตรฐาน การคำนวณอัตราการไหลของก๊าซที่ใช้ในการทดลอง การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ การคำนวณความเป็นกรดของพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อมูลการทดสอบตัวเร่ง

ปฏิบัติการที่สภาวะต่าง ๆ พร้อมค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ และแสดงการคำนวณด้วย
โปรแกรม GNU-Octave ในปฏิบัติการออกซีไดซ์โทลูอิน



บทที่ 2

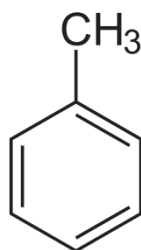
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทนี้จะอธิบายทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยจะประกอบไปด้วย การอธิบายปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (metal oxide) ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; TiO_2) และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในปฏิกิริยา

2.1 โทลูอิน

โทลูอิน หรือเมทิลเบนซีน หรือฟีนิลมีเทน มีสูตรเคมี C_7H_8 (สูตรโครงสร้าง $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ แสดงดังรูปที่ 1 เป็นสารอินทรีย์ระเหยได้ จัดอยู่ในกลุ่มอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Aromatic Hydrocarbons) เป็นของเหลวใสไม่มีสีที่ไม่ละลายในน้ำ ระเหยเป็นไอและสามารถติดไฟได้ที่มีความดันบรรยากาศและอุณหภูมิปกติ มีจุดเดือดที่ 110.6°C และจุดหลอมเหลวที่ -93°C เป็นสารประกอบอะโรมาติกที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม เป็นสารตั้งต้นและเป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมสี กาว เรซิน ทินเนอร์ สารทำความสะอาด และยังเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารเคมีอื่น ๆ [8]

โทลูอิน จัดเป็นสารอันตรายอยู่ในชนิดที่ 3 ของ พ.ร.บ. วัตถุอันตราย พ.ศ. 2535 โดยค่ามาตรฐานในการปล่อยโทลูอินออกสู่บรรยากาศเฉลี่ยต้องไม่เกิน 200 ppm [3] โทลูอินเมื่อสูดดมเข้าสู่ร่างกาย จะทำให้เกิดอาการเวียนหัว มึนงง อ่อนเพลีย คลื่นไส้ เบื่ออาหารได้ โดยอาการเหล่านี้จะหายไปเมื่อหยุดสัมผัส แต่ถ้าปริมาณโทลูอินที่สูดดมเข้าไปอยู่ในระดับสูงในระยะเวลาสั้น จะก่อให้เกิดอาการ คลื่นไส้ ล้ม หรือหมดสติ อาจถึงตายได้ และถ้าสูดดมไอสารเข้าไปเป็นเวลานาน อาจทำให้เซลล์เม็ดเลือดผิดปกติ และมีผลต่อไขกระดูกและโลหิต



รูปที่ 1 โครงสร้างของโทลูอิน[8]

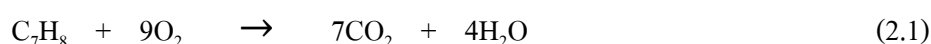
2.2 ปฏิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation)

ปฏิริยาการออกซิเดชัน (oxidation) คือ ปฏิริยาที่อะตอมหรือโมเลกุลเกิดการให้อิเล็กตรอนกับโมเลกุลที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนเพื่อทำให้เกิดความเสถียรให้โมเลกุล ซึ่งปฏิริยาออกซิเดชันจะเกิดควบคู่กันกับปฏิริยารีดักชัน (reduction) โดยสารที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนจะเรียกว่า ตัวรีดิวซ์ (reducing agent) และสารที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจะเรียกว่า ตัวออกซิไดส์ (oxidizing agent) โดยปฏิริยาออกซิเดชัน มักเกี่ยวข้องกับออกซิเจน [9]

ปฏิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินจัดเป็นปฏิริยาการออกซิไดส์สารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน โดยในปฏิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินจะสามารถเกิดการออกซิไดซ์ได้ในตำแหน่งหมู่เมทิล (methyl group; $-CH_3$) และในตำแหน่งของวงแหวนอะโรมาติก โดยตำแหน่งการออกซิไดซ์หมู่เมทิลจะเกิดได้ง่ายกว่าตำแหน่งวงแหวนอะโรมาติก โดยสามารถแบ่งปฏิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินได้เป็น 2 รูปแบบ คือ ปฏิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ (Toluene oxidation) และปฏิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน (partial oxidation)

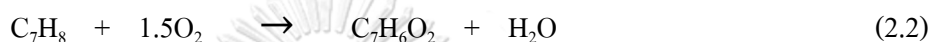
2.2.1 ปฏิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ (Toluene oxidation)

ปฏิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ เป็นปฏิริยาการออกซิไดส์สารอินทรีย์ร่วมกับออกซิเจน โดยการออกซิไดซ์โทลูอินในตำแหน่งวงแหวน เพื่อสลายโทลูอินกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำ แสดงดังสมการที่ 2.1



2.2.2 ปฏิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน (partial oxidation)

ปฏิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน เป็นปฏิริยาที่ทำให้สารอินทรีย์เกิดการเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบประเภทอื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งคือสารประกอบออกซิเจน (oxygenates compound) ที่มีโมเลกุลของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะจำนวนอะตอมของคาร์บอนเท่าเดิม โดยจะออกซิไดซ์โทลูอินในตำแหน่งหมู่เมทิล (-CH₃) เนื่องจากตำแหน่งหมู่เมทิลนี้มีเสถียรภาพต่ำกว่าตำแหน่งวงแหวนของวงอะโรมาติก จากปฏิริยาดังกล่าวจึงเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เป็นกรดเบนโซอิก (benzoic acid) และน้ำ [10] แสดงดังสมการที่ 2.2

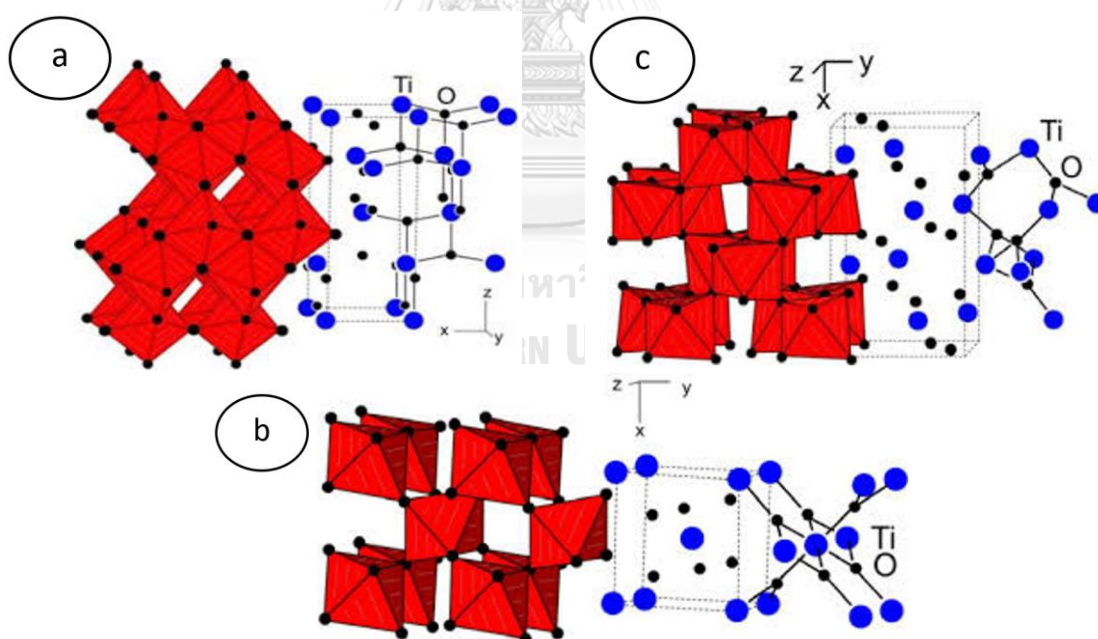


2.3 ตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์: ทังสเทนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนีย (WO₃/TiO₂)

ตัวเร่งปฏิริยาที่มักใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยง่ายมีอยู่ด้วยกัน 2 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์ (transition metals based oxide) ตัวอย่างเช่น วาเนเนียม (V), ทังสเทน (W), โมลิบดีนัม (Mo) เป็นต้น และตัวเร่งปฏิริยาโลหะมีตระกูล (noble metals based) เช่น โรเดียม (Rh), แพลทินัม (Pt), แพลเลเดียม (Pd) เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิริยาโลหะมีตระกูลสามารถกำจัดสารประกอบอะโรมาติกได้ดีกว่าแม้ในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของราคาที่สูงและไม่เหมาะที่จะใช้ในบรรยากาศที่มีออกซิเจนเข้มข้นสูง จากที่กล่าวมางานวิจัยที่ต้องการทำการศึกษาในสภาวะที่มีออกซิเจนเข้มข้น จึงเหมาะกับการใช้ตัวเร่งปฏิริยาโลหะออกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิริยาโลหะมีตระกูล [11]

ตัวเร่งปฏิริยาที่ทังสเทนออกไซด์ (WO₃) มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ควบคู่กับการกำจัดโทลูอิน โดยประสิทธิภาพจะขึ้นอยู่กับความแรงของตำแหน่งและปริมาณที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิริยา (acid strength and acid sites) ของโลหะออกไซด์รวมทั้งช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินปฏิริยา โดยตัวเร่งปฏิริยาทังสเทนออกไซด์ จะเหมาะต่อการดำเนินปฏิริยาในช่วงอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิริยาทังสเทนออกไซด์ยังสามารถดำเนินปฏิริยาได้ดีในสภาวะที่มีก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) และก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO) ปนอยู่ [12]

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรดสามารถทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์ได้ดีเมื่อใช้ตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) ชนิด P25 ซึ่งเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางและใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดได้ เนื่องจากตัวรองรับดังกล่าวสามารถทนต่อ SO_2 ได้ ซึ่งโดยส่วนใหญ่ไทเทเนียมออกไซด์ จะพบใน 2 รูปแบบหลัก ๆ และมักนำมาศึกษาคือรูปแบบอนาเทส (anatase phase) และรูไทล์ (rutile phase) ที่มีโครงสร้างแบบเทตระกอนอล และอีกหนึ่งรูปแบบที่พบไม่บ่อยคือแบบบรูคไลท์ (brookite phase) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก [13] แสดงดังรูปที่ 2 โดยที่อุณหภูมิสูงรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสจะสามารถเปลี่ยนรูปแบบโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์ได้ เช่น การเผาตัวรองรับ TiO_2 อากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 550°C จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากแบบอนาเทสไปเป็นแบบรูไทล์ได้ ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและในการดำเนินปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตัวรองรับที่มีรูปแบบผลึกเป็นแบบอนาเทสจึงควรหลีกเลี่ยงการใช้อุณหภูมิที่สูงเกินอุณหภูมิดังกล่าวเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2 รูปแบบโครงสร้างผลึก (a) อนาเทส (anatase) (b) รูไทล์ (rutile) และ (c) บรูคไลท์ (brookite) ตามลำดับ[13]

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนีย (WO_3/TiO_2) จะเลือกใช้เทคนิคการเคลือบผง ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่เป็นที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเทคนิคการเคลือบผงบนตัวรองรับโดยทั่วไปจะมีด้วยกัน 3 รูปแบบ ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารละลายเทียบกับปริมาณของรูพรุนของตัวรองรับซึ่งแบ่งรูปแบบได้แก่ การเคลือบผงแบบแห้ง (dry impregnation) การเคลือบผงแบบเปียกพอคิรูพรุน (incipient wetness) และการเคลือบผงแบบเปียก (wet impregnation) โดยวิธีการเคลือบผงแบบแห้งและวิธีการเคลือบผงแบบเปียกพอคิรูพรุนเป็นวิธีที่ต้องนำโลหะเติมใส่ลงไปบนตัวรองรับที่ละลายอยู่ในสารละลายที่ใช้เคลือบผง โดยโลหะที่เติมใส่ลงไปจะสามารถแทรกตัวเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้เกือบทั้งหมด เหลือตกค้างอยู่บนผิวภาชนะเพียงเล็กน้อย ด้วยเหตุนี้ทั้ง 2 วิธีนี้จึงเหมาะกับการใช้โลหะที่มีราคาสูงเช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) แต่ทั้ง 2 วิธีนี้มีข้อจำกัดในด้าน ถ้าความสามารถการละลายของเกลือโลหะที่ใช้มีความสามารถในการละลายต่ำ จะไม่สามารถละลายเกลือโลหะได้หมดในการละลายเพียงครั้งเดียว ต้องทำการเคลือบผงหลายครั้งโดยการใส่เกลือโลหะลงไปทีละเล็กน้อย สลับกับการนำไปอบแห้งหลายครั้งจนกว่าจะได้ปริมาณ โลหะในปริมาณที่ต้องการ ซึ่งวิธีการเตรียมลักษณะนี้จะใช้เวลานานและความยุ่งยากในการเตรียม ส่วนในอีกรูปแบบวิธีการเคลือบผงแบบเปียกเป็นวิธีการที่สามารถปรับปริมาตรของตัวทำละลายให้เหมาะสมกับค่าการละลายของเกลือโลหะที่เติมใส่ลงไปได้ จึงเป็นวิธีการที่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่ายกว่า วิธีการข้างต้น แต่วิธีการนี้ก็ยังมีข้อจำกัดในด้านของปริมาณโลหะที่เติมลงไปนั้นไม่สามารถเข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับจึงจะตกค้างอยู่บนผิวภาชนะ ด้วยเหตุนี้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะใส่ปริมาณของโลหะให้มากกว่าปริมาณของโลหะที่ต้องการเดิมเพื่อชดเชยปริมาณโลหะที่ตกค้างอยู่บนผิวภาชนะ จากที่กล่าวมาในงานวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบผงแบบเปียก [14]

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดำเนินงานในวิจัยนี้ และได้นำข้อมูลที่ได้มาสรุปโดยแบ่งได้เป็น 4 ส่วนได้แก่ ส่วนแรกอธิบายถึงการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของ O_2 ต่อความสามารถในการออกซิไดซ์สาร VOCs ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ส่วนที่สามจะศึกษาผลของการออกซิไดซ์สาร VOCs ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เมื่อมีความ

เข้มข้นของก๊าซ SO_2 และ NO เข้ามาเกี่ยวข้องเกี่ยวกับปฏิกิริยา และส่วนสุดท้ายเป็นการอธิบาย พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

2.3.1 การกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) โดยใช้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะออกไซด์

Guido B. และคณะ [15] ได้ทำการศึกษาดังกล่าวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ บนตัวรองรับ TiO_2 ในปฏิกิริยา SCR ในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) ในช่วงอุณหภูมิ 227-427 °C (500 - 700 °K) จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ VOCs ขึ้นอยู่กับปริมาณของวานาเดียมออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

Jin R. และคณะ [16] ได้ทำการศึกษาดังกล่าวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 บนตัวรองรับออกไซด์ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีซีโรเจล (xerogel) โดยศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเพนทีน (cyclopentene) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์หลักคือ กลูตารัลดีไฮด์ (glutaraldehyde) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ WO_3 ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากนี้เมื่อมีร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ WO_3 มากก็ยิ่งช่วยให้เกิดอัตราการสลายตัวของไซโคลเพนทีนไปเป็นกลูตารัลดีไฮด์มากยิ่งขึ้น (ให้ค่าสูงสุดที่ WO_3 ที่ 15 - 20 wt%) อุณหภูมิที่ทำให้เกิดอัตราการสลายตัวของไซโคลเพนทีน ไปเป็นกลูตารัลดีไฮด์มากที่สุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400 - 450 °C และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ลดลงเรื่อย ๆ จนมีประสิทธิภาพต่ำเมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่า 550 °C

Tsukamoto D. และคณะ [17] ได้ศึกษาดังกล่าวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 บนตัวรองรับ TiO_2 โดยทำการออกซิไดซ์โทลูอิน ไปเป็นเบนซอลดีไฮด์ (benzaldehyde) ด้วยปฏิกิริยา Selective side-chain oxidation ของโทลูอิน พบว่าโลหะออกไซด์ WO_3 มีความไวต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สูง และตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มีปริมาณโลหะออกไซด์ WO_3 ที่ 8-10 wt% จะให้ค่าความสามารถเลือกเกิดเป็นเบนซอลดีไฮด์ได้มากถึง 50 เปอร์เซ็นต์

2.3.2 ผลของความเข้มข้นของ O_2 ต่อความสามารถในการออกซิไดซ์สาร โทลูอิน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

Genty E. และคณะ [18] ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม ได้แก่ Co, Al และ Ce ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนำไปในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ของ โทลูอิน ที่ความเข้มข้น 500 - 2000 ppm ในสถานะที่มี O_2 ที่ 0.3 - 20 vol% โดยปรับความเข้มข้นด้วยก๊าซฮีเลียม (He) พบว่าการอัตราการเปลี่ยนไปโทลูอินที่มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ O_2 มีค่าสูงขึ้น จึงเป็นการแสดงให้เห็นว่าในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของ โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา จำเป็นต้องมี O_2 ในการดำเนินปฏิกิริยา จากการสังเกตนี้เป็นไปตามแบบจำลองของ Mars Van Krevelen หรือกลไกรีดอกซ์

Traikanmanmati J. และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ได้จากการเตรียมด้วยเทคนิคการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) และได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 mol/L บรรจุกตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง 0.1 กรัม อุณหภูมิคงที่ ดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 150 - 450 °C โดยใช้ อัตราการไหลรวมของก๊าซผสมมีค่า 200 mL/min ซึ่งทำการทดลองการออกซิไดซ์โทลูอินในช่วงก๊าซ O_2 3 - 21 vol% ที่ใช้ก๊าซ N_2 เป็นตัวปรับความเข้มข้น ความเข้มข้นของโทลูอิน 300 - 400 ppm และ โดยหาร้อยละการเปลี่ยนไปของโทลูอินพบว่าที่อุณหภูมิมากกว่า 350 °C พบร้อยละการเปลี่ยนไปของโทลูอินเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และในช่วงอุณหภูมิ 400 - 450 °C จะให้ค่ามากกว่า 70%, 80% และ 90% ที่ความเข้มข้น O_2 3 vol%, 12 vol%, และ 21 vol% ตามลำดับ และเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันจะยิ่งช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนไปของโทลูอินเพิ่มขึ้นอีก จึงสรุปได้ว่าที่ความเข้มข้นของ O_2 ยิ่งสูงยิ่งช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน เนื่องจากต้องมี O_2 ในการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินไปเป็นผลิตภัณฑ์

2.3.3 ผลของการออกซิไดซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เมื่อมีความเข้มข้นของก๊าซ SO_2 และ NO เข้ามาเกี่ยวข้อง

Dahlin S. และคณะ [19] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ในการออกซิไดซ์ไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ด้วยแอมโมเนีย (NH_3) ในระบบ SCR ที่สัมผัสกับไอเสียไปโอดีเซล โดยศึกษาผลของฟอสฟอรัส (P) และกำมะถัน (S) ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า P ส่งผล

ต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก P^- สามารถเข้าไปจับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้แย่มากในช่วง 200 - 500 °C ส่วน S^- จะไม่เข้าไปจับกับตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ในทางกลับกัน S^- ยังเข้าไปเสริมประสิทธิภาพให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์ NO อีกด้วย

Zhang Y. และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-9\%WO_3$ บนตัวรองรับ TiO_2-ZrO_2 ในปฏิกิริยา SCR ในการกำจัด NO_x ในสถานะที่มี O_2 5 vol%. โดยปรับความเข้มข้นด้วย N_2 และมีองค์ประกอบก๊าซผสม NO และ NH_3 ที่อุณหภูมิในช่วง 200 - 450 °C พบว่าได้ค่าอัตราการสลายตัวของ NO_x ที่มีค่าสูงสุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 300 - 450 °C และพบว่าการเคลือบฝังโลหะ WO_3 ที่ 9 wt% จะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ รวมทั้งช่วยเพิ่มความเป็นกรดในตำแหน่ง Brønsted acid site

Rauch D. และคณะ [21] ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3$ บนตัวรองรับ TiO_2 รูปแบบ honeycomb monolith ใช้ในการกำจัด NO_x ในสถานะที่มี O_2 7 vol% โดยปรับความเข้มข้นด้วย N_2 และมีองค์ประกอบก๊าซผสม NO และ NH_3 ที่อุณหภูมิในช่วง 150 - 450 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 300 °C ให้ค่าอัตราการสลายตัวของ NO_x มากถึง 90% แต่พบว่าจะลดลงเมื่อเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ NH_3 เพิ่มขึ้นแทน นอกจากนี้งานวิจัยของ Kong M. และคณะ [22] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ เมื่อมีความเข้มข้นของเมอร์คิวรี(II) คลอไรด์ ($HgCl_2$) เข้ามาเกี่ยวข้องและเมื่อมีความเข้มข้นของสูงมากขึ้น พบว่า $HgCl_2$ จะเข้าไปทำลายความสามารถในการกำจัด NO_x ทำให้ค่าอัตราการสลายตัวของ NO_x มีค่าลดลง

2.3.4 พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

Genty E. และคณะ [18] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินที่ความเข้มข้น 500 - 2000 ppm ในสถานะที่มี O_2 0.3 - 20 vol% โดยปรับความเข้มข้นด้วย He อัตราการไหลรวม 100 ml/min ช่วงอุณหภูมิใช้ในปฏิกิริยา 100 - 425°C พบว่าในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของโทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องมี O_2 ในการดำเนินปฏิกิริยา จากการสังเกตนี้เป็นไปตามแบบจำลองของ Mars Van Krevelen หรือกลไกรีดอกซ์ ซึ่งแบบจำลองนี้อธิบายถึงการเกิดออกซิเดชันของสารไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ และค่าโทลูอินออกซิเดชันมีค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) อยู่ในช่วง 80 - 110 kJ/mol

Choudhary V.R. และคณะ [23] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินและโพรเพน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา iron-doped ZrO_2 โดยมีองค์ประกอบของก๊าซในระบบโทลูอิน 0.3 %mol ในอากาศที่ความเข้มข้นของ O_2 ต่ำ และระบบโพรเพน 0.45 %mol ในอากาศที่ความเข้มข้นของ O_2 ต่ำ ที่ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา 325-425°C และได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ พบว่าปฏิกิริยานี้เหมาะกับโมเดล power-law และ Mars Van Krevelen (รีดออกซ์) ซึ่งทำงานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (350 °C) จากโมเดล power-law ทำให้ได้อันดับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินเท่ากับ 0.77 และมีค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) เท่ากับ 109.12 kJ/mol และได้อันดับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพนเท่ากับ 0.96 และมีค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) เท่ากับ 88.53 kJ/mol

2.4 สรุปการทบทวนวรรณกรรม

ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 สามารถใช้ในการออกซิไดซ์ VOCs ควบคู่กับ NO ได้ โดยเมื่อใช้เทคนิคการเคลือบฝังโลหะ WO_3 ที่ 9 wt% บนตัวรองรับจะช่วยเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับได้ดีที่สุด อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความเป็นกรดในตำแหน่ง Brönsted acid site ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์จะไปเกาะบนตัวรองรับในตำแหน่งที่ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยา

นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถดำเนินปฏิกิริยาในสภาวะที่ใช้ความดันบรรยากาศที่มีก๊าซเสียประเภทอื่นเจือปนได้ เช่น SO_2 โดยพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปออกซิไดซ์โทลูอินจะได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปของโทลูอินที่สูง เมื่อดำเนินปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิสูง (350 - 450°C) และจะค่ามีค่าร้อยละการเปลี่ยนไปมากขึ้นเมื่อมีความเข้มข้นของ O_2 ที่มากขึ้น แต่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพลดลงเรื่อย ๆ จนมีประสิทธิภาพต่ำเมื่ออุณหภูมิสูงเกินกว่า 550 °C อันเนื่องจากตัวรองรับ TiO_2 ที่ใช้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากแบบอนาเทสไปเป็นแบบรูไทล์ซึ่งจะทำให้พื้นผิวที่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะลดลง จากที่กล่าวมาในการหาพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน พบว่าในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของโทลูอินไปเป็นผลิตภัณฑ์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องมี O_2 ในการดำเนินปฏิกิริยา จากการสังเกตนี้จึงคาดว่าปฏิกิริยาดำเนินไปตามแบบจำลองของ Mars Van Krevelen หรือกลไกรีดออกซ์

บทที่ 3

เครื่องมือ อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และขั้นตอนวิธีการดำเนินงานวิจัย

เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงเครื่องมือ อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย ตั้งแต่ขั้นตอนและวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณลักษณะและเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิโดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) ในสภาวะที่มีองค์ประกอบของก๊าซที่แตกต่างกัน

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) ทำการเตรียมโดยใช้เคมีภัณฑ์ ดังที่แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เคมีภัณฑ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

เคมีภัณฑ์	บริษัทผู้ผลิต
Titania (P25)	Aeroxide
Oxalic acid dihydrate ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Fluka
Ammonium (para) tungstate ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) > 99 wt%	Fluka

โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกเตรียม โดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) โดยจะแบ่งขั้นตอนออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

3.1.1 การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titania; TiO_2 ชนิด P25)

ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำได้โดยการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นผงละเอียดและฟุ้งกระจายง่ายไปทำให้เกิดการจับตัวกันโดยการทำให้เปียกด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปอบให้แห้งเพื่อทำการไล่ความชื้นและความชื้นออกที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการบดให้ละเอียด แล้วนำไปเผาในอากาศ (calcination) ที่อุณหภูมิ 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10°C ต่อนาที และเผาอยู่อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในสารตั้งต้น ทั้งนี้ไม่ควรใช้อุณหภูมิในการเผาตัวรองรับที่สูงเกิน 550°C เนื่องจากอาจทำ

ให้ไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟสออร์โธโรไทต์ได้ ซึ่งจะทำให้เกิดการสูญเสียพื้นผิวของตัวรองรับได้

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2)

นำตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับจากการผ่านการเผาในอากาศแล้ว มาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) โดยใช้วิธีเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) ที่ใช้ปริมาณของทั้งสแตนออกไซด์ที่เติมลงไปคิดเป็นสัดส่วนที่ 7 wt% โดยมีขั้นตอนการเตรียมโดยทำการละลายสารตั้งต้น แอมโมเนียมพาราทังสแตน ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ด้วยน้ำกลั่นหรือกรดออกซาลิก ในกรณีที่สารตั้งต้นละลายในน้ำกลั่นได้น้อยให้เติมกรดออกซาลิกลงไปทีละเล็กละน้อย เพื่อช่วยให้สารตั้งต้นเกิดการละลายได้ดีขึ้น เมื่อสารตั้งต้นละลายจนหมดจะสารละลายผสมใส จากนั้นนำตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการเตรียมในหัวข้อ 3.3.1 มาใส่ลงในสารละลายผสมที่ได้ แล้วนำไปปั่นกวนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิ 60 °C เพื่อค่อย ๆ ระบายน้ำออกทีละเล็กละน้อย จนได้สารละลายที่ข้นหนืดเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำสารละลายผสมนี้ไปอบแห้งเพื่อทำการไล่น้ำและความชื้นออกที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปบดให้ละเอียด และนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 10 °C ต่อนาที และเผาอยู่อุณหภูมิกึ่งที่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในสารตั้งต้น และช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ด้วย

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 โดยใช้เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์ทั้งหมด 2 วิธี เพื่อวิเคราะห์คุณลักษณะดังต่อไปนี้

3.2.1 Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX)

ใช้เทคนิคการวิเคราะห์ SEM-EDX รุ่น Hitachi S3400N ในการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อทำการตรวจหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.2 Nitrogen Physisorption

ใช้เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง Micromeritics Smart VacPrep โดยอาศัยการดูดซับของ N_2 ที่อุณหภูมิ -

196 °C การวิเคราะห์เริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่ง ปฏิกริยาปริมาณ 0.1 g ในหลอดแก้วบรรจุตัวอย่าง (sample cell) ตามด้วยการไล่ก๊าซที่ไม่ใช่ N_2 ออกจากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกริยาด้วยการให้ความร้อน และทำสุญญากาศที่อุณหภูมิ 200 °C จนกระทั่งอยู่ในระดับที่เป็นสถานะสุญญากาศ โดยจะใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง จึงเริ่มวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยเครื่องจะเติมก๊าซ N_2 ไปยังตัวอย่าง เพื่อให้ตัวอย่างดูดซับก๊าซไว้จนอิ่มตัว จากนั้นจะทำการดูดเอาก๊าซออก และคำนวณพื้นที่ผิวจากปริมาตรก๊าซที่ตัวอย่างดูดซับไว้

3.2.3 X-ray Diffraction (XRD)

ใช้เทคนิค XRD ในการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกริยาด้วยวิธีการอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray Diffractometer ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT Version 3.3 โดยนำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกริยามาวิเคราะห์ 0.1 g ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น $CuK\alpha$ radiation ที่มีความยาวคลื่น (λ) เท่ากับ 1.54 Å ช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 20° จนถึง 80° ที่มีอัตราการเพิ่มครั้งละ $0.02^\circ/\text{min}$ ความกว้างของช่องสลิต (Slit width) เท่ากับ 0.6 มิลลิเมตร

3.2.4 NH_3 -Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD)

ใช้เทคนิค NH_3 -TPD ในการวิเคราะห์ตำแหน่งความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยา โดยใช้เครื่องมือ Micromeritics Chemisorb 2750 ซึ่งวิเคราะห์ผลจากการดูดซับและคายซับของ NH_3 โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) ทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์ประมาณ 0.1 g ลงในภาชนะรูปถ้วย ทำการไล่ก๊าซชนิดอื่นออกด้วยก๊าซฮีเลียม ออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยาที่อัตราการไหล 25 ml/min ที่อุณหภูมิ 220 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีอัตราการไหลของก๊าซ NH_3 เข้มข้น 0.15 % ในฮีเลียม ที่อัตราการไหล 25 mL/min ใช้อุณหภูมิ 30 °C ในการดูดซับแอมโมเนีย เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ในการดูดซับจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกริยาอิ่มตัวไปด้วยแอมโมเนีย เมื่อครบเวลาจึงทำการไล่ก๊าซ NH_3 ที่ไม่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกริยาออกด้วยก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 500 °C และคงอุณหภูมิไว้ 70 นาที เพื่อทำการคายซับ NH_3 แล้วจึงลดอุณหภูมิลงมาเป็นอุณหภูมิห้อง

3.3 การดำเนินการทดลองการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 เคมีภัณฑ์และก๊าซที่ใช้ในการทดลองการทำปฏิกิริยา

เคมีภัณฑ์และก๊าซที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation) แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 เคมีภัณฑ์และก๊าซที่ใช้ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

เคมีภัณฑ์และก๊าซ	บริษัทผู้ผลิต
Toluene (99.5%)	Aldrich
Air compressor	-
Nitrogen (99.99%)	Linde
Hydrogen (99.9%)	Linde
Helium (99.99%)	Linde
sulfur oxide (10000 ppm)	Linde
Nitrogen oxide (10000 ppm)	Linde

3.3.2 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

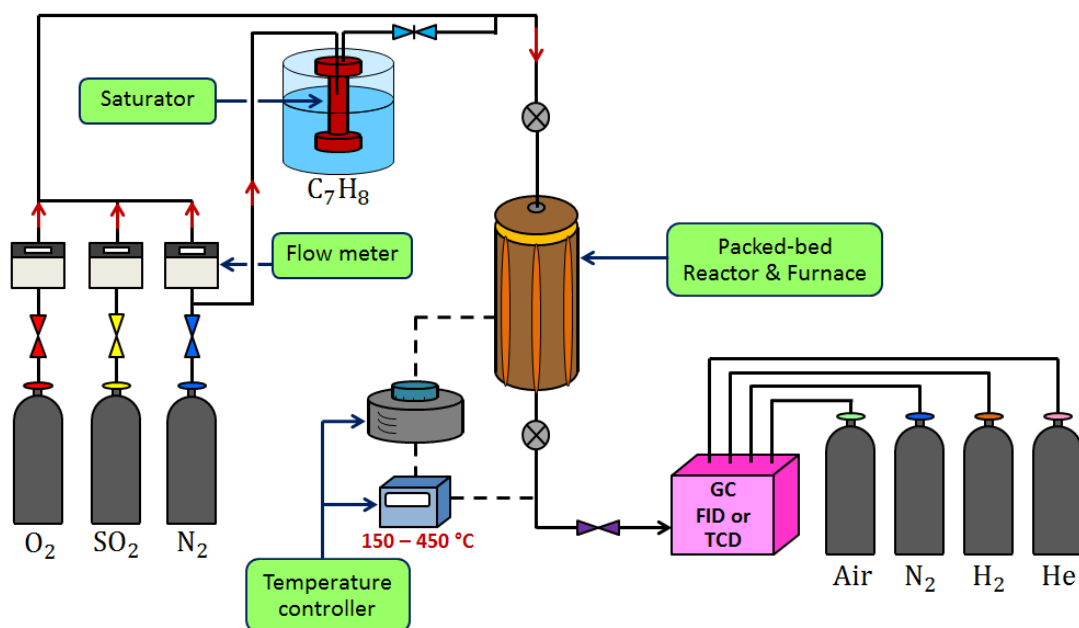
ทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ปริมาณ 0.1 กรัม ลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (packed-bed reactor) ที่มีขนาดท่อปฏิกรณ์ 3/8 นิ้ว เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 7 เซนติเมตร และมีความยาวประมาณ 50 เซนติเมตร ผลิตจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless ; SS304) จากนั้นนำท่อปฏิกรณ์ใส่ลงในท่อเตาเผาและเผาในอากาศที่อุณหภูมิ $450^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงอีกครั้งเพื่อยืนยันว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ที่คงตัวแล้ว

ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง $450^{\circ}C$ ที่ความดันบรรยากาศ มีอัตราการไหลรวมของก๊าซประมาณ 200 ml/min โดยขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์มีองค์ประกอบของก๊าซประกอบด้วย โทลูอิน (99.5 % ของ Aldrich) ที่ความเข้มข้น 800 - 1000 ppm อัดอากาศเข้าด้วยเครื่องอัดอากาศโดยมีความเข้มข้นของออกซิเจน 3 - 21 vol% ที่ได้รับการปรับความเข้มข้นออกซิเจนโดยใช้ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ (99.99 % ของ Linde) ผสมเข้าไป นอกจากนี้ยังมีการเติมก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2 10000 ppm ของ Linde) ที่ความเข้มข้น 0 - 50 ppm และ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO 10000 ppm ของ Linde) ที่ความเข้มข้น 0 - 100 ppm เพื่อทดสอบผลของค่าการเปลี่ยนไปของโทลูอินในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินในสภาวะต่าง ๆ ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ก๊าซไนโตรเจน เป็นก๊าซที่ใช้ใน

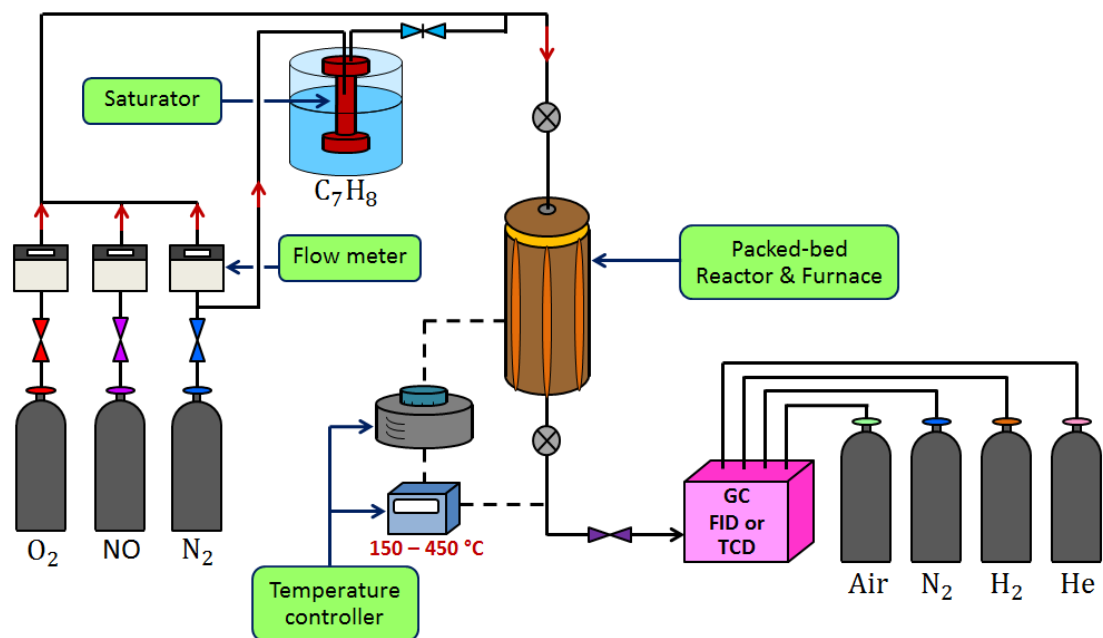
การนำพาไอโทลูอินที่บรรจุอยู่ใน saturator เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยมี needle valve เป็นตัวควบคุมอัตราการไหล

เริ่มการทดลองโดยทำการวัดความเข้มข้นของโทลูอินด้วยวิธีการเก็บก๊าซตัวอย่างที่ปริมาตร 2 mL ที่ตำแหน่งขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ที่ช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ แล้วนำไปก๊าซตัวอย่างที่เก็บมาไปวัดค่าความเข้มข้นโทลูอินด้วยเทคนิค Gas Chromatograph โดยใช้เครื่อง Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และคอลัมน์ชนิด Chromosorb WAW โดยคอลัมน์มีอุณหภูมิที่ 130 °C ใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซนำพา โดยให้ความดันด้านขาเข้าคอลัมน์ที่ 200 kPa นอกจากนี้ใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่ความดัน 50 kPa และเครื่องอัดอากาศป้อนอากาศเข้าไปที่ความดัน 100 kPa ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการจุดติดไฟ

ทำการตรวจวัดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยการเก็บตัวอย่างที่ตำแหน่งขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ปริมาตร 2 mL แล้วนำก๊าซตัวอย่างที่เก็บมาไปวัดค่าความเข้มข้น ด้วยเทคนิค gas chromatograph โดยใช้เครื่อง Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด molecular sieve 5A ที่อุณหภูมิคอลัมน์ 110 °C ที่มีก๊าซฮีเลียมไหลผ่านที่อัตราการไหล 30 mL/min ทำหน้าที่เป็นก๊าซนำพา และใช้กระแสตัวตรวจวัด (detector current) ที่ 80 mA รูปแผนผังการทดลองเมื่อมีการใช้ก๊าซซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_2) 25 - 50 ppm และก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO) 100 ppm ในขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ แสดงไว้ดังรูปที่ 3 และ 4 ตามลำดับ



รูปที่ 3 แผนผังระบบการทดลองปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน เมื่อใช้ก๊าซ SO_2 เข้ามาในระบบ



รูปที่ 4 แผนผังระบบการทดลองปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน เมื่อใช้ก๊าซ NO เข้ามาในระบบ

3.4 การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโทลูอินและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

การคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง (%conversion) ของโทลูอิน สามารถคำนวณได้จากพื้นที่นำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการทำ gas chromatography ชนิดตัวตรวจวัด FID โดยใช้ความเข้มข้นจากการนำ calibration curve ที่เป็นของโทลูอิน จากนั้นนำค่าความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณเป็นค่า %Toluene conversion แสดงดังสมการที่ 3.1

$$\% \text{ Toluene conversion} = \frac{[\text{Toluene}]_{\text{in}} - [\text{Toluene}]_{\text{out}}}{[\text{Toluene}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3.1)$$

นอกจากนี้ทำการตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ที่เกิดขึ้นได้ด้วยการเก็บตัวอย่างที่ตำแหน่งขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 2 ml ไปทำ gas chromatography โดยฉีดเข้าเครื่อง Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด molecular sieve 5A อุณหภูมิคอลัมน์ 110 °C มีก๊าซฮีเลียมเป็น carrier gas ด้วยอัตราการไหล 30 ml/min พื้นที่ใต้กราฟที่ได้สามารถแปลงความเข้มข้น CO₂ ด้วยโปรแกรม fityk แล้วนำไปคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น CO₂ แสดงดังสมการที่ 3.2

$$\% \text{ CO}_2 \text{ Selectivity} = \frac{[\text{Concentration of CO}_2]_{\text{out}} / 7}{[\text{Toluene}]_{\text{In}} - [\text{Toluene}]_{\text{Out}}} \times 100 \quad (3.2)$$

การคำนวณหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน จากการใช้สมมติฐานว่าปฏิกิริยาเกิดในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่งอุณหภูมิคงที่ (isothermal fixed-bed reactor) จะมีสมการการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่งแสดงดังสมการที่ 3.3 และค่าความเข้มข้นของโทลูอินเมื่อเทียบกับออกซิเจนมีน้อยมาก จึงสามารถประมาณค่าความเข้มข้นของออกซิเจนเป็นค่าคงที่ได้ จากสมมติฐานที่กล่าวมาปฏิกิริยาจึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตรงตามค่าความเข้มข้นของโทลูอิน ดังนั้นสมการของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง แสดงดังสมการที่ 3.4

$$-r_T = FC_{T0} \frac{dX}{dW} \quad (3.3)$$

$$-r_T = kC_T = kC_{T0}(1-X)$$

$$-FC_{T0} \frac{dX}{dW} = -kC_{T0}(1-X) \quad (3.4)$$

โดย r_T คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (ml/min-g)

F คือ อัตราการไหลของก๊าซรวม (ml/min)

C_{T0} คือ ค่าความเข้มข้นของโทลูอินขาเข้า

X คือ ค่า conversion ของโทลูอิน ที่อุณหภูมิที่สนใจ

W คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (g)

k คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิที่สนใจ (kinetics parameters; ml/min-g)

เมื่อทราบค่า conversion ของโทลูอินที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากการทดลอง สามารถนำมาหาค่า k ของแต่ละอุณหภูมิโดยนำสมการที่ 3.4 มาอินทิเกรตได้ดังสมการที่ 3.5

$$k = -\frac{F \cdot \ln(1-X)}{W} \quad (3.5)$$

จากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ทำให้ทราบว่า $k = k_0 e^{-E_a/RT}$ ดังนั้นตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ k_0 (pre-exponential factor) จะสามารถหาได้จากจุดตัดแกน y และค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy ; E_a) จะสามารถหาได้จากความชันของกราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ดังสมการที่ 3.6

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(k_0) \quad (3.6)$$

โดย T คือ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง (°K)

3.5 การจำลองปฏิกิริยาด้วยแบบจำลอง Pseudo-homogeneous แบบ 1 มิติ

แบบจำลองชนิด pseudo-homogeneous เป็นแบบจำลองที่นำวัฏภาคของแข็งและของไหลรวมเข้าด้วยกันและใช้ค่าทางกายภาพ เช่นค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน มาเฉลี่ยในการคำนวณ ซึ่งแบบจำลองชนิดนี้มีข้อดีคือจำนวนสมการอนุพันธ์ของแบบจำลองมีน้อยกว่าแบบจำลองชนิด heterogeneous ทำให้การคำนวณหาคำตอบทำได้รวดเร็วกว่า แต่แบบจำลองชนิดนี้ก็ไม่สามารถทำนายปรากฏการณ์บางอย่างได้เช่นปรากฏการณ์ multiple steady state และเลือกแบบจำลองแบบ 1-มิติ เนื่องจากจัดเป็นแบบจำลองที่ใช้ได้ดีสำหรับปฏิกิริยาที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลง

ความร้อนมาก โดยกำหนดให้อุณหภูมิของพื้นที่หน้าตัดเบดมีอุณหภูมิสม่ำเสมอตลอดแม้ว่าในความเป็นจริงอาจมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตามแนวรัศมีบ้างเล็กน้อย

เมื่อพิจารณาสมดุลมวลสาร โดยกำหนดให้เกิดการแพร่ในทิศทางแกน z และเกิดขึ้นเฉพาะในวัฏจักรของไหลเท่านั้น รวมทั้งเกิดการพาในทิศทางแกน z ที่เกิดในวัฏภาคของไหลเท่านั้น เนื่องจากการเคลื่อนตัวของของแข็ง และปริมาณสารที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีน้อยจนไม่นำมาพิจารณา จึงได้สมการสมดุลมวลสารของระบบ แสดงได้ดังสมการที่ 3.7

$$\varepsilon A \Delta z \frac{\Delta c_T}{\Delta t} = \left[\left(-\varepsilon A D_{e,z} \frac{dc_T}{dz} \right)_z - \left(-\varepsilon A D_{e,z} \frac{dc_T}{dz} \right)_{z+\Delta z} \right] + \left[(\varepsilon u A c_T)_z - (\varepsilon u A c_T)_{z+\Delta z} \right] - \left[(A \Delta z) \rho_{b,cat} \text{Rate} \right] \quad (3.7)$$

นำ $\varepsilon A \Delta z$ หารตลอดทั้งสมการ

$$\frac{\Delta c_T}{\Delta t} = (D_{e,z}) \frac{\left[\left(\frac{dc_T}{dz} \right)_{z+\Delta z} - \left(\frac{dc_T}{dz} \right)_z \right]}{\Delta z} - (u) \frac{[(c_T)_{z+\Delta z} - (c_T)_z]}{\Delta z} - \frac{\rho_{b,cat}}{\varepsilon} \text{Rate} \quad (3.8)$$

นำสมการที่ 3.8 ไปหาค่าลิมิต เมื่อ $\Delta z \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$ และให้ $D_{e,z}$ และ u เป็นค่าคงที่ จะได้

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = D_{e,z} \frac{\partial^2 c_T}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_T}{\partial z} - \frac{\rho_{b,cat}}{\varepsilon} \text{Rate} \quad (3.9)$$

ในกรณีโดยกำหนดให้อัตราไหลของของไหลมีค่าสูง จนไม่คิดถึงผลปัจจัยการแพร่ และกำหนดให้ระบบเป็น Steady-state จากสมการที่ 3.9 จะลดรูปได้เป็นสมการที่ 3.10

$$0 = -u \frac{dc_T}{dz} - \frac{\rho_{b,cat}}{\varepsilon} \text{Rate} \quad (3.10)$$

จากสมการที่ 3.10 นำไปแทนค่าด้วยสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่สูงขึ้นกับความเข้มข้นของโทลูอินจะจัดรูปได้เป็นสมการที่ 3.11

$$\frac{dc_T}{dz} = \frac{\rho_{b,cat} k}{u \varepsilon} c_T \quad (3.11)$$

นำสมการที่ 3.11 ไปจัดให้อยู่ในรูปของ Weight hourly space velocity (WHSV) ได้เป็นสมการที่ 3.12

$$\frac{dc_T}{dz} = \frac{\rho_{b,cat} \rho_{fluid} A_{bed} k}{(WHSV) \varepsilon W} c_T \quad (3.12)$$

กำหนดให้	C_T	คือ ความเข้มข้นของโทลูอีน (mol/m^3)
	Z	คือ ความยาวของเบด (m)
	$\rho_{b,cat}$	คือ ความหนาแน่นของเบด (kg/m^3)
	ρ_{fluid}	คือ ความหนาแน่นของของไหล (kg/m^3)
	W	คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุลงในเบด (kg)
	k	คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิค่าหนึ่ง ที่ได้จากการทดลอง ($\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{kg}$)
	A_{bed}	คือ พื้นที่หน้าตัดของเบด (m^2)
	WHSV	คือ อัตราการไหลเชิงมวลของของไหล ต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ($1/\text{s}$)
	ε	คือ Void Fraction กำหนดให้มามีค่าเป็น 0.5

เมื่อพิจารณาสมดุลความร้อน โดยกำหนดให้เกิดการนำและพาความร้อนเกิดในทิศทางแกน z และเกิดเฉพาะในวัฏภาคของไหล เนื่องจากไม่มีการเคลื่อนตัวของของแข็ง และมีการเกิดความร้อนจากปฏิกิริยาเคมี การสะสมความร้อน รวมทั้งเกิดการสูญเสียความร้อนผ่านผนัง จึงได้สมการสมดุลความร้อนของระบบ แสดงได้ดังสมการที่ 3.13

$$\begin{aligned} (A\Delta z) \left(\varepsilon \rho_g c_{p,g} + \rho_{b,cat} c_{p,cat} \right) \frac{\Delta T}{\Delta t} = & (\lambda_{eff,z} A) \left[\left(\frac{dt}{dz} \right)_{z+\Delta z} - \left(\frac{dt}{dz} \right)_z \right] - (\varepsilon \rho_g c_{p,g} A) \\ & \cdot [(T)_{z+\Delta z} - (T)_z] + (\rho_{b,cat} A \Delta z) \text{Rate}(-\Delta HR) - U(\pi d_t \Delta z)(T - T_w) \end{aligned} \quad (3.13)$$

จากสมการที่ 3.13 ไปหาค่าลิมิต เมื่อ $\Delta z \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$ และให้ $\lambda_{\text{eff},z}$, $C_{p,g}$ และ ρ_g เป็นค่าคงที่ ซึ่งโดยทั่วไป ปริมาณความร้อนสะสมในวัฏภาคก๊าซถือว่ามีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ ปริมาณความร้อนสะสมในวัฏภาคของแข็ง จึงสามารถละพจน์ $\epsilon \rho_g C_{p,g}$ ได้ จึงได้เป็นสมการที่ 3.14

$$\left(\rho_{b,\text{cat}} c_{p,\text{cat}}\right) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\text{eff},z} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \left(\epsilon u \rho_g C_{p,g}\right) \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_{b,\text{cat}} \text{Rate}(-\Delta H_R) - \frac{4U}{d_t} (T - T_W) \quad (3.14)$$

ในกรณีที่อัตราการไหลของของไหลมีค่าสูงมาก แต่อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในเบด ไม่สูงมากนัก จะนิยมให้พจน์การนำความร้อนผ่านของแข็งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพจน์การส่งผ่านพลังงานความร้อนด้วยการไหลของการไหล ดังนั้นจึงสามารถละค่าการนำความร้อนได้

$$\left(\rho_{b,\text{cat}} c_{p,\text{cat}}\right) \frac{\partial T}{\partial t} = \left(\epsilon u \rho_g C_{p,g}\right) \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_{b,\text{cat}} \text{Rate}(-\Delta H_R) - \frac{4U}{d_t} (T - T_W) \quad (3.15)$$

และกำหนดให้อยู่ในสถานะที่เป็นระบบเป็น Steady-state จะลดรูปสมการที่ 3.16 ได้ดังนี้

$$0 = \left(\epsilon u \rho_g C_{p,g}\right) \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_{b,\text{cat}} \text{Rate}(-\Delta H_R) - \frac{4U}{d_t} (T - T_W) \quad (3.16)$$

จากสมการที่ 3.16 นำไปแทนค่าด้วยสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่ขึ้นกับความเข้มข้นของ โทลูอินจะจัดรูปได้เป็นสมการที่ 3.17

$$0 = - \frac{\rho_{b,\text{cat}} k A_{\text{bed}} (-\Delta H_R)}{\epsilon u \rho_g C_{p,g}} C_T - \frac{4U}{d_t \epsilon u \rho_g C_{p,g}} (T - T_W) \quad (3.17)$$

นำสมการที่ 3.17 ไปจัดให้อยู่รูปของ Weight hourly space velocity (WHSV) ได้เป็นสมการที่ 3.18

$$0 = - \frac{\rho_{b,\text{cat}} k A_{\text{bed}} (-\Delta H_R)}{(\text{WHSV}) \epsilon W C_{p,g}} C_T - \frac{4U A_{\text{bed}}}{(\text{WHSV}) W d_t \epsilon C_{p,g}} (T - T_W) \quad (3.18)$$

กำหนดให้ $C_{p,g}$ คือ ค่าความจุความร้อนของของไหล (kJ/kg-°K)

$-\Delta H_R$ คือ ค่าความร้อนของปฏิกิริยา (kJ/mol)

U คือ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวมของระบบ ($W/m^2\text{-}^\circ K$)

d_t คือ เส้นผ่านศูนย์กลางท่อ (m)

T คือ อุณหภูมิของสาร ณ พื้นที่หน้าตัดใด ๆ ($^\circ K$)

T_w คือ อุณหภูมิของผนังท่อ ($^\circ K$)

นำค่า k ที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิที่เราสนใจ พร้อมกับค่าตัวแปรต่าง ๆ แทนลงในสมการสมดุลมวลสาร (3.12) และสมการสมดุลความร้อน (3.18) โดยคำนวณโดยใช้โปรแกรม Octave (GUI) ver. 5.2.0 ในการแก้สมการอนุพันธ์สองตัวแปรด้วยระเบียบวิธี ODE45s เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า $WHSV$ กับค่าการเปลี่ยนแปลงไปของโทลูอิน



บทที่ 4

ผลการทดลอง

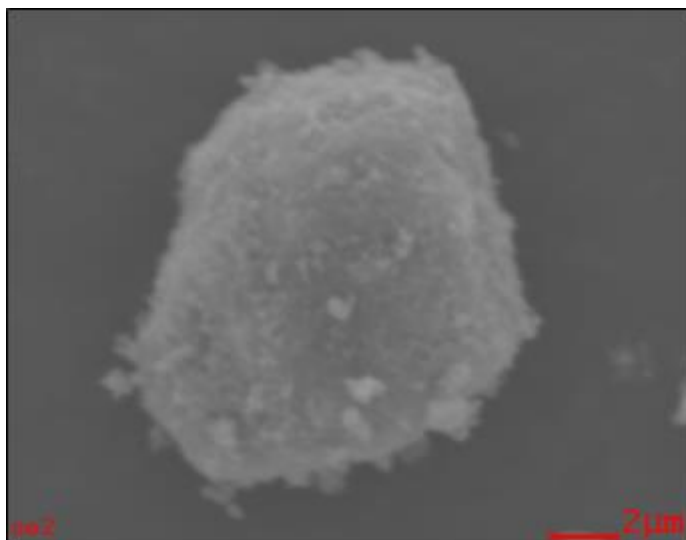
เนื้อหาในบทนี้จะกล่าวถึงผลการวิเคราะห์คุณสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) รวมทั้งผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลินที่สภาวะต่าง ๆ ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด SCR เพื่อวิเคราะห์ผลของร้อยละการเปลี่ยนไปของโทลูอิน รวมทั้งวิเคราะห์ค่าพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a)

4.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

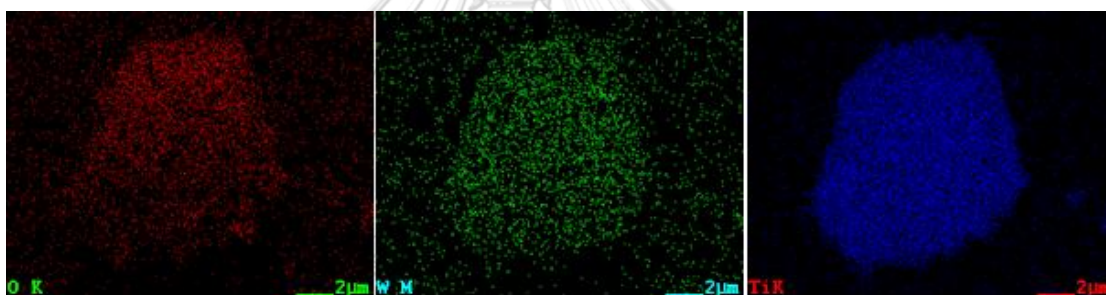
การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จะใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทั้งหมด 4 วิธีการ ประกอบด้วย การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-Ray Analysis หรือ SEM-EDX การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เทคนิค Nitrogen Physisorption การศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction หรือ XRD และการวัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเทคนิค Ammonia Temperature Programmed Desorption หรือ NH_3 -TPD

4.1.1 วิเคราะห์หาปริมาณ โลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยเทคนิค SEM-EDX เพื่อหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีปริมาณโลหะออกไซด์ WO_3 คิดเป็น 8.82 wt%



รูปที่ 5 รูปแบบอนุภาคที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2



รูปที่ 6 รูปแบบการกระจายตัวของโลหะ W และ Ti ในตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

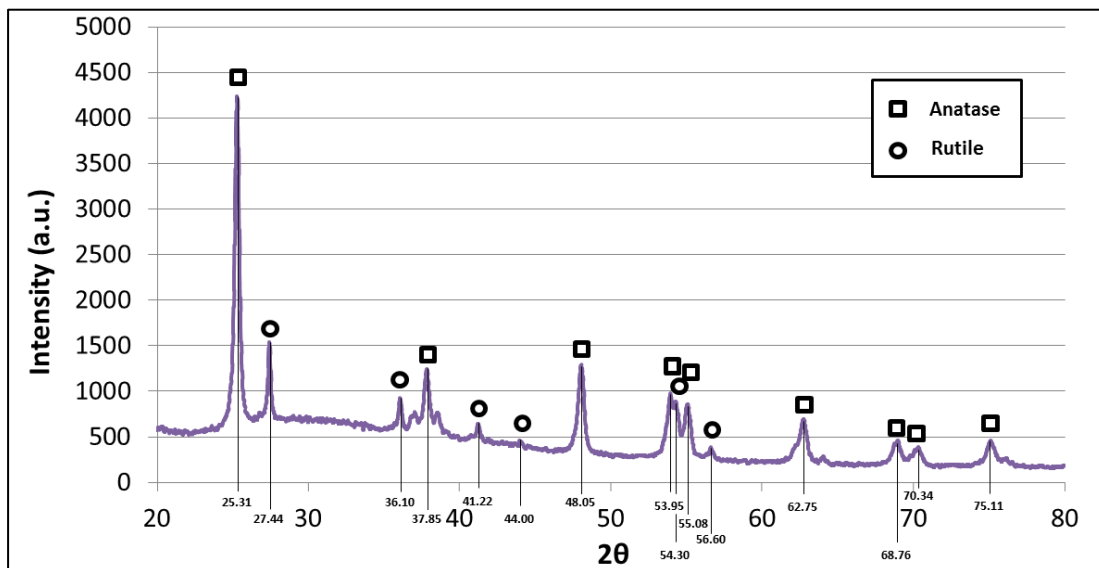
4.1.2 วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าอยู่ที่ 41.98 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.3 ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยเทคนิค XRD โดยการทำการวิเคราะห์ที่มุม 2θ ตั้งแต่ 20 ถึง 80 องศา แสดงดังรูปที่ 7 พบว่าโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ประกอบด้วยเฟสอนาเทส (Anatase phase) และเฟสรูไทล์ (Rutile phase) เป็น

หลัก โดยจะพบเฟสอนาเทสเป็นส่วนใหญ่ แต่จะพบเฟสรูไทล์ผสมเพียงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์จะไม่พบตำแหน่งพิกที่แสดงถึงทั้งสแตโนออกไซด์ (WO_3) เนื่องจาก WO_3 มีการกระจายตัวได้ดี ในการตรวจด้วยเทคนิค XRD



รูปที่ 7 ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

4.1.4 วิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD ที่ใช้วิธีการตรวจวัดการคายซับของแอมโมเนีย แสดงดังตารางที่ 3 โดยในการวิเคราะห์จะใช้อุณหภูมิสูงสุดที่ $500\text{ }^\circ\text{C}$ เนื่องจากถ้าเลือกใช้อุณหภูมิที่สูงมากเกินไป จะทำให้ตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้

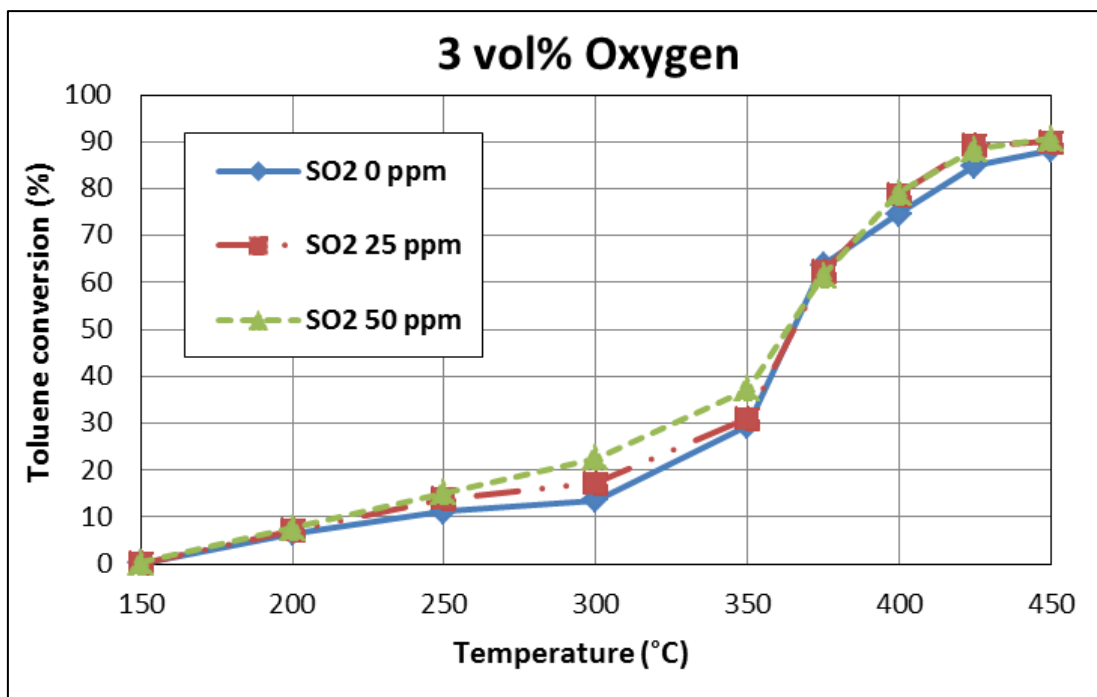
ตารางที่ 3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	NH_3 Desorption ($\mu\text{mol/g.cat}$)
TiO_2	41.85
WO_3/TiO_2	59.21

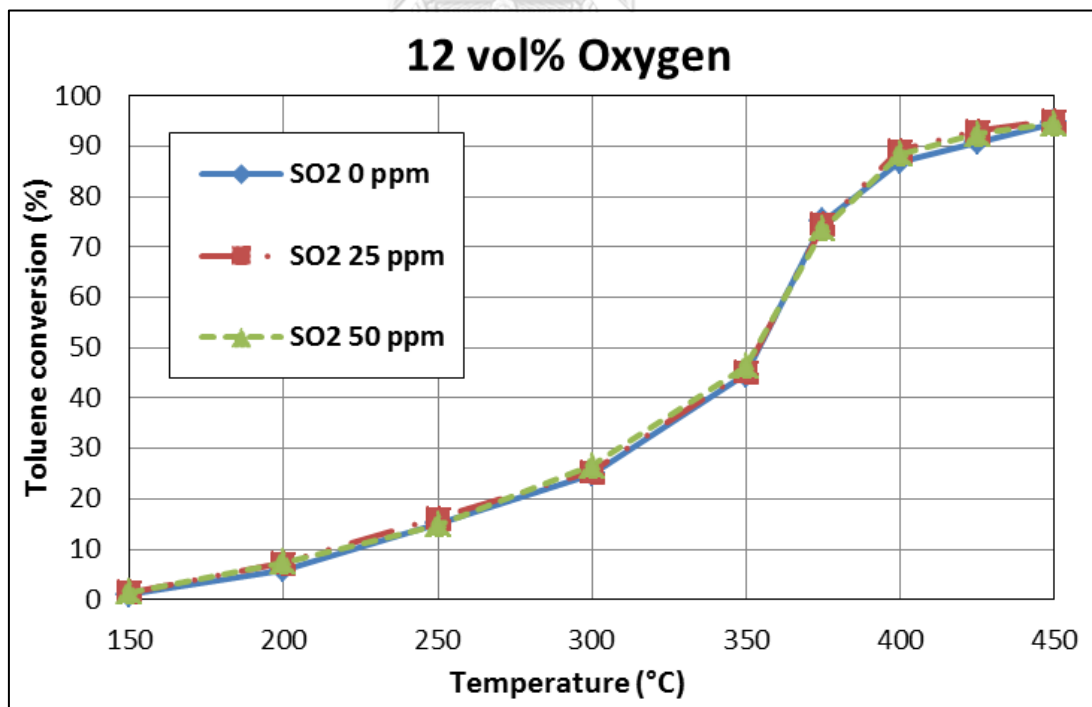
จากตารางที่ 3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดคิดเป็น 59.21 ไมโครโมลต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ($\mu\text{mol/g-cat}$) ซึ่งจะสังเกตได้ว่า มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดสูงกว่าตัวรองรับ TiO_2 จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 จะช่วยเพิ่มความเป็นกรด โดยความเป็นกรดจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ดีขึ้น

4.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินในสถานะที่มี SO_2

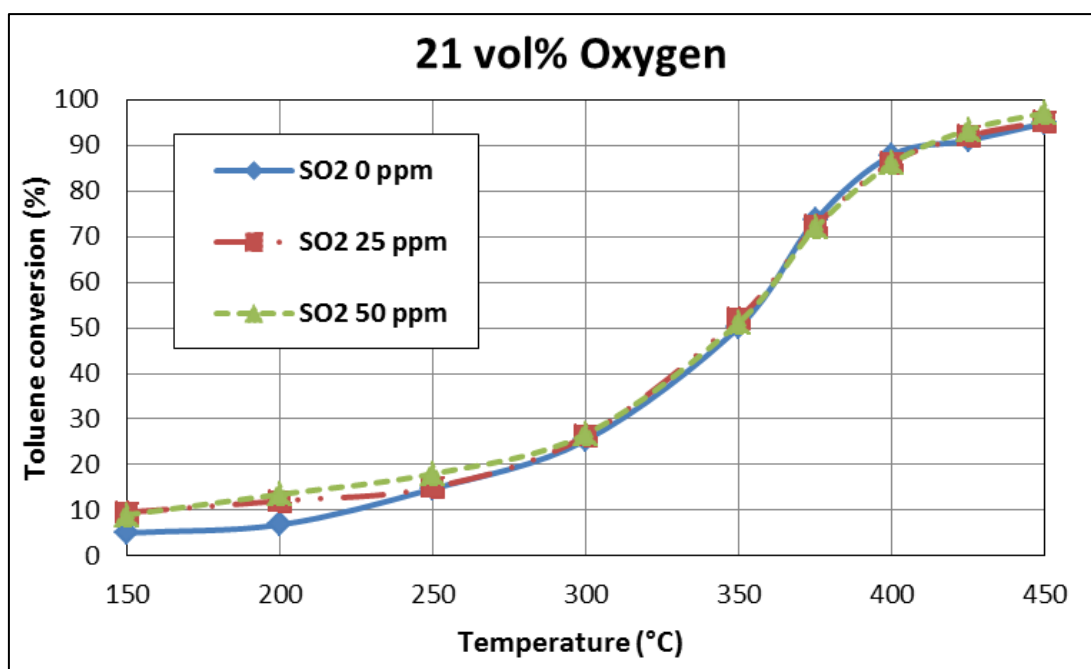
ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอิน ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด SCR ที่มีความเข้มข้นของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0 ถึง 50 ppm มีความเข้มข้นออกซิเจน (O_2) คิดเป็น 3 ถึง 21 vol% โดยเริ่มทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 150 °C เนื่องจากโทลูอินมีจุดเดือดประมาณ 110.6 °C เพื่อกำจัดปัญหาที่โทลูอินอาจเกิดการควบแน่นกลับเป็นของเหลว และจากงานวิจัยที่อุณหภูมิต่ำ ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินจะยังมีค่าต่ำมาก จึงเลือกเริ่มทำการทดสอบที่อุณหภูมิที่สูงกว่าจุดเดือดของโทลูอิน รวมถึงจากงานวิจัยที่ได้ศึกษามายังพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จะมีประสิทธิภาพการออกซิไดซ์สูงเมื่อดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง แต่ไม่สามารถดำเนินการที่อุณหภูมิที่สูงมากจนเกินไป (เกิน 550 °C) เพราะอาจทำให้ตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ได้ จึงเลือกทำการทดสอบจนถึงอุณหภูมิ 450 °C โดยเริ่มจากการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนไปของโทลูอิน (%Toluene conversion) ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อ SO_2 เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่อุณหภูมิต่ำค่าหนึ่ง แสดงดังรูปที่ 8 - 10



รูปที่ 8 ผลของความเข้มข้น SO₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O₂ ที่ 3 vol%



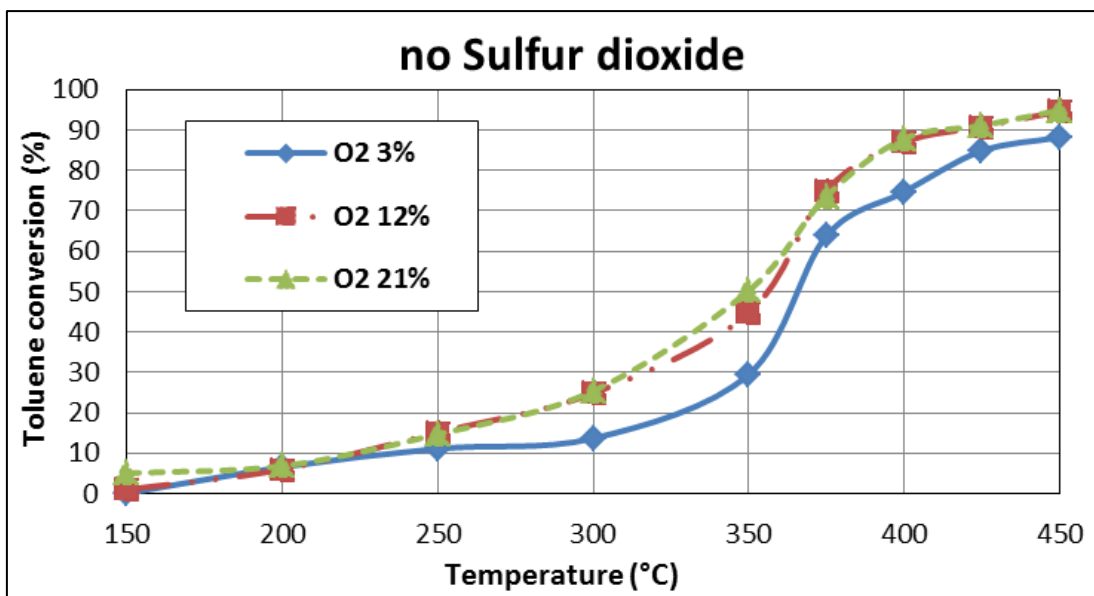
รูปที่ 9 ผลของความเข้มข้น SO₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O₂ ที่ 12 vol%



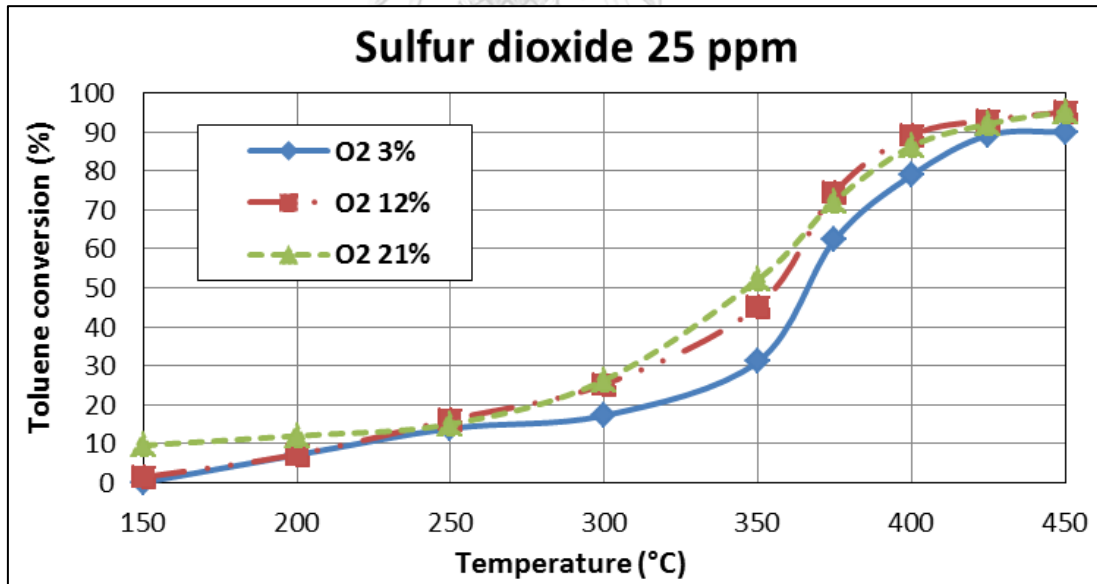
รูปที่ 10 ผลของความเข้มข้น SO₂ เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O₂ ที่ 21 vol%

จากรูปที่ 8 - 10 เมื่อความเข้มข้นของ SO₂ เปลี่ยนแปลงไปโดยมีค่าความเข้มข้นที่สูงขึ้นจาก 0 ppm เป็น 50 ppm จะพบว่า %Toluene conversion มีแนวโน้มที่มีค่าเพิ่มมากขึ้นเล็กน้อยด้วยเมื่อเทียบในอุณหภูมิที่เท่ากัน ในทุกความเข้มข้นของ O₂ นอกจากนี้พบว่า ปฏิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมิ 300 - 450 °C

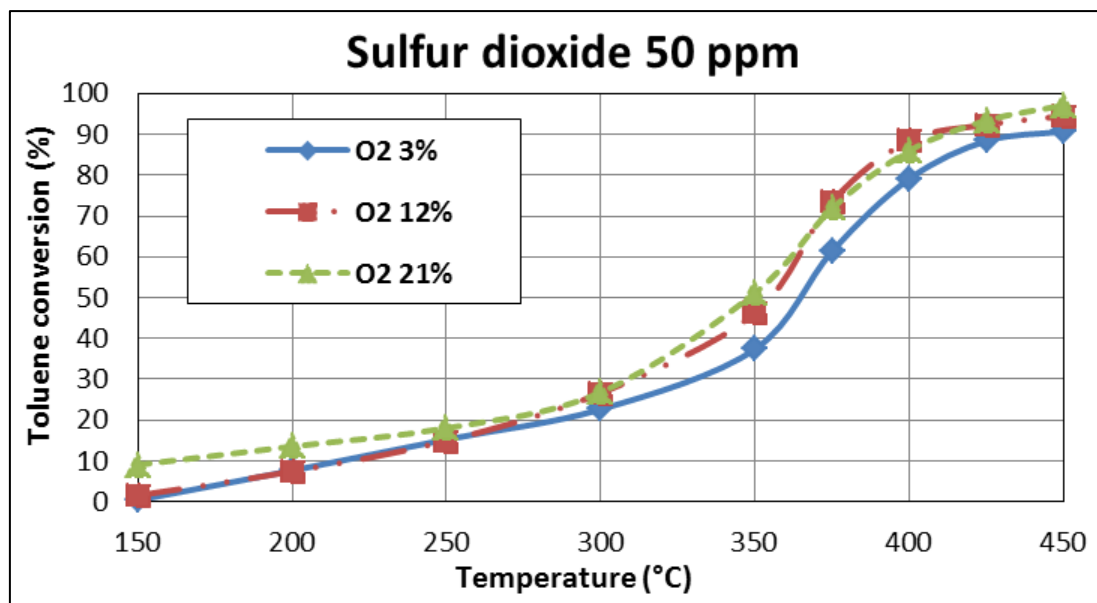
นอกจากนี้ในทางกลับกัน เมื่อนำผลการทดสอบที่ได้มาเปรียบเทียบกับ %Toluene conversion ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยตัวเร่งปฏิริยา WO₃/TiO₂ เมื่อความเข้มข้นของ O₂ เปลี่ยนแปลงไป ที่อุณหภูมิใด ๆ แสดงดังรูปที่ 11 - 13 ซึ่งในทางทฤษฎีกระบวนการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ได้จะมีสัดส่วนระหว่างอากาศกับเชื้อเพลิงที่เหมาะสมกันดังสมการ ($C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$) แต่ในการทดลองจริงพบว่าในด้านขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ชนิด SCR พบปริมาณ CO₂ ที่ต่ำมากจนไม่สามารถวัดด้วยเครื่อง GC-TCD จึงไม่สามารถคำนวณออกมาเป็นปริมาณที่แน่นอนได้ ด้วยเหตุนี้จึงสรุปได้ว่าโทลูอินทำปฏิกิริยากับ O₂ เกิดเป็นกรดเบนโซอิกดังสมการ ($C_7H_8 + 1.5O_2 \rightarrow C_7H_6O_2 + H_2O$) ซึ่งตรวจพบเป็นผงสีขาวสะสมอยู่บริเวณท่อขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์หลังจากที่ทำการทดลองต่อเนื่องเป็นเวลานาน ซึ่งได้รับการยืนยันว่าเป็นผงกรดเบนโซอิกจากผลการวิเคราะห์โดย FT-IR



รูปที่ 11 ผลของความเข้มข้น O_2 เทียบกับ %Toluene conversion ที่ไม่มีความเข้มข้น SO_2 เข้ามาเกี่ยวข้อง



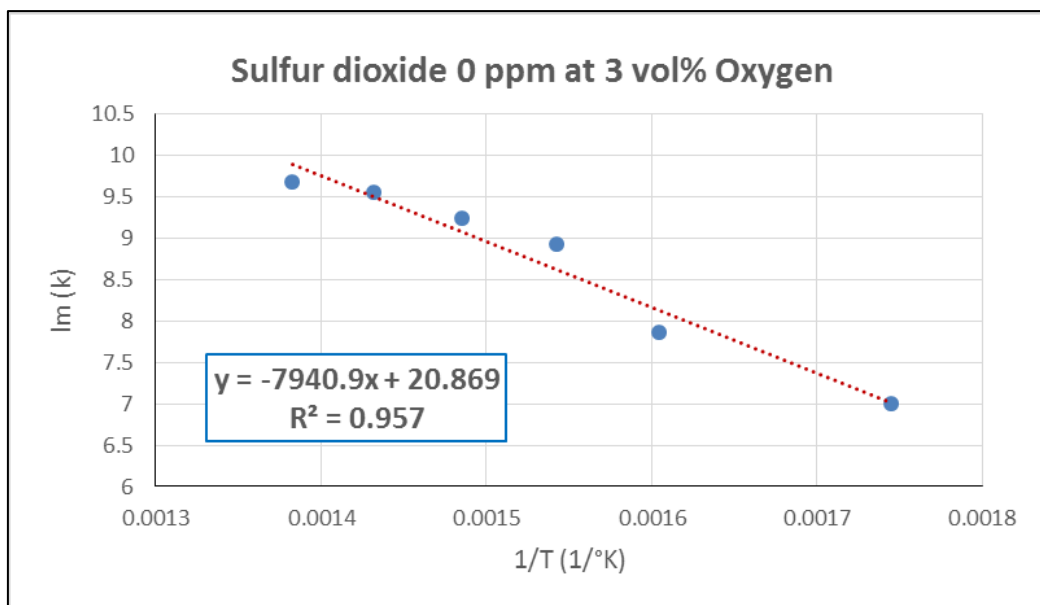
รูปที่ 12 ผลของความเข้มข้น O_2 เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น SO_2 มีค่า 25 ppm



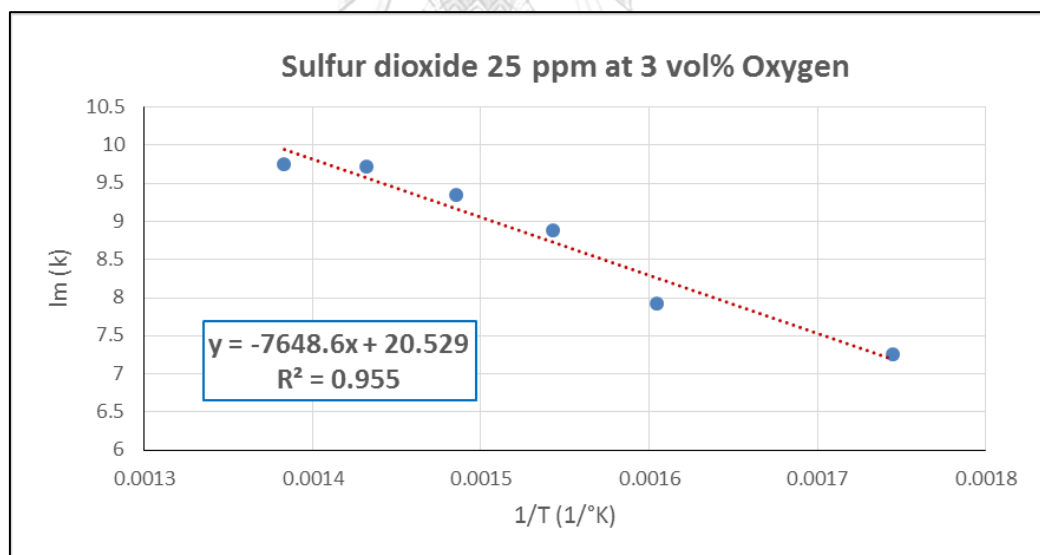
รูปที่ 13 ผลของความเข้มข้น O_2 เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น SO_2 มีค่า 50 ppm

จากรูปที่ 11 - 13 เมื่อความเข้มข้นของ O_2 มีสูงขึ้น จะพบว่า %Toluene conversion มีแนวโน้มที่มีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะเมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 3 vol% เป็น 12 vol% ในช่วงอุณหภูมิสูง ค่า %Toluene conversion จะเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

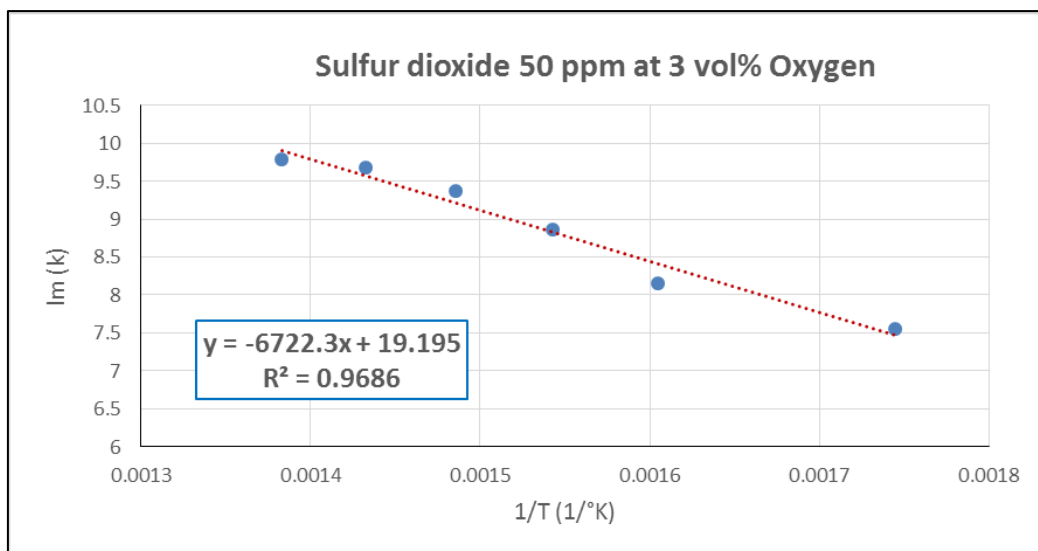
จากผลการทดลองที่ได้นั้นจึงได้ข้อสรุปว่าความเข้มข้นของ SO_2 และ O_2 มีผลแปรผันตรงต่อค่า %Toluene conversion นอกจากนี้พบว่าเนื่องจากปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีน จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมิสูงที่ 300 - 450 °C จึงเลือกที่จะนำช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมาพิจารณาต่อเพื่อประเมินค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนในทุกการทดลอง โดยการนำค่าลอการิทึมธรรมชาติของค่าคงที่ของปฏิกิริยา ($\ln(k)$) เทียบค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1/T$) ในหน่วยของสเคลวิน (°K) ที่ได้จากการทดลอง เพื่อหาค่าพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a) โดยที่ความเข้มข้นของ O_2 ที่ 3 vol% จะแสดงดังรูปที่ 14 - 16, ที่ความเข้มข้นของ O_2 ที่ 12 vol% จะแสดงดังรูปที่ 17 - 19, และที่ความเข้มข้นของ O_2 ที่ 21 vol% จะแสดงดังรูปที่ 20 - 22 โดยกำหนดให้ค่า coefficient of determinations (R^2) ต้องมีค่ามากกว่า 0.95



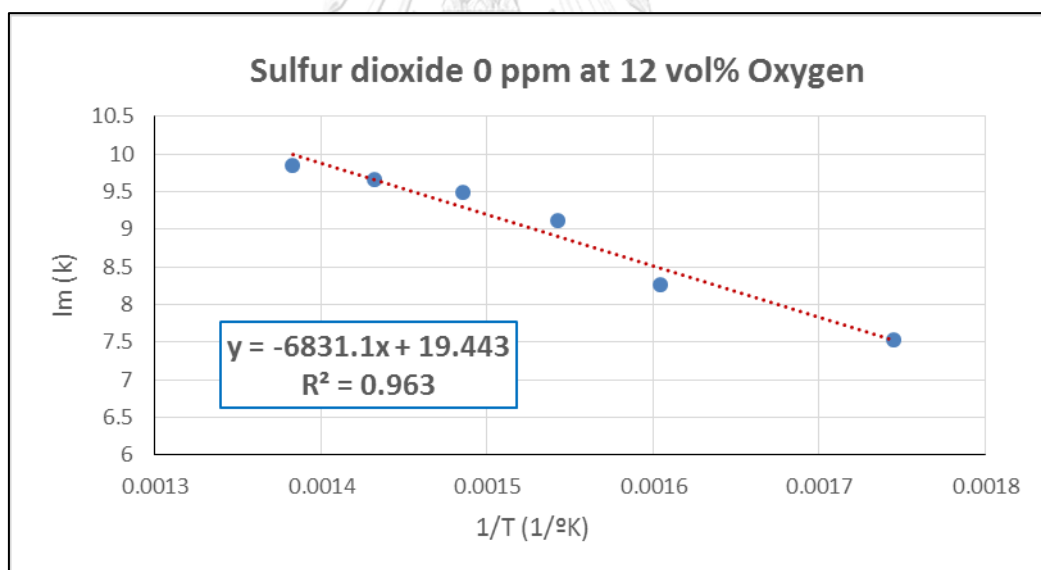
รูปที่ 14 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 3 vol% โดยไม่มีความเข้มข้น SO_2 เข้ามาเกี่ยวข้อง



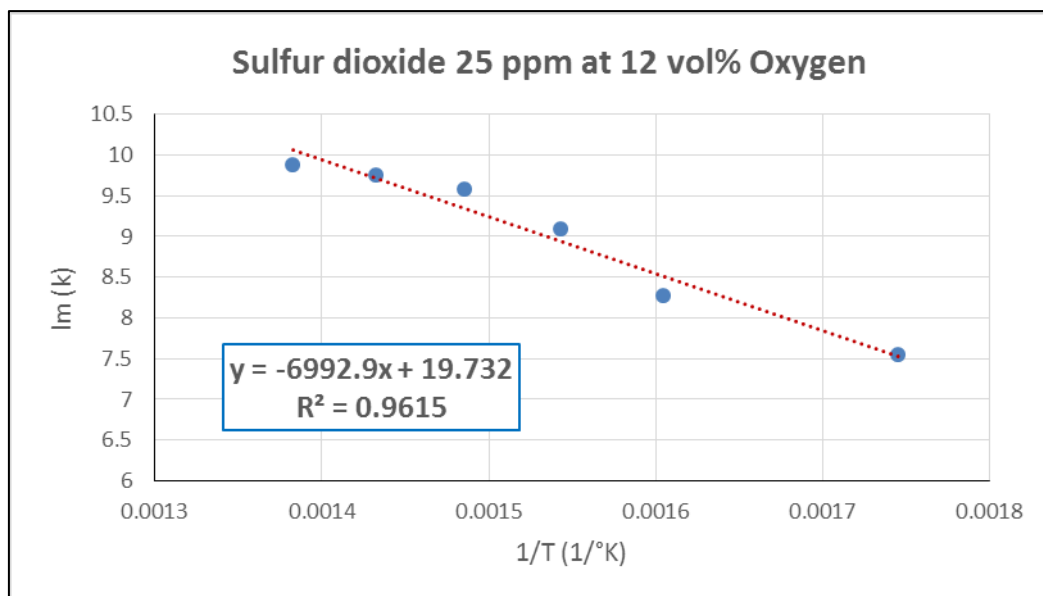
รูปที่ 15 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 3 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 0 ppm



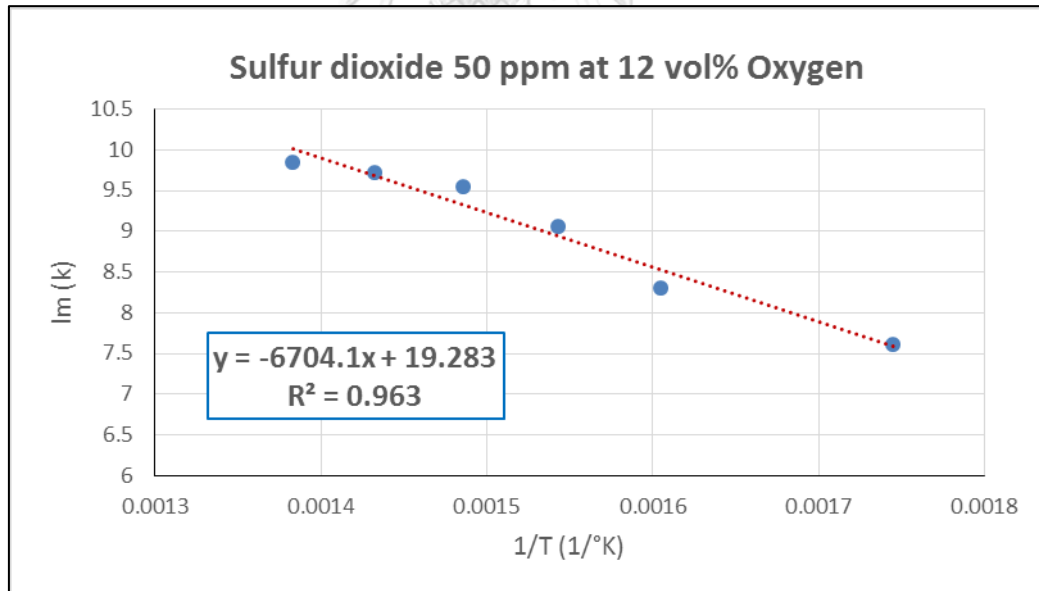
รูปที่ 16 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 3 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 50 ppm



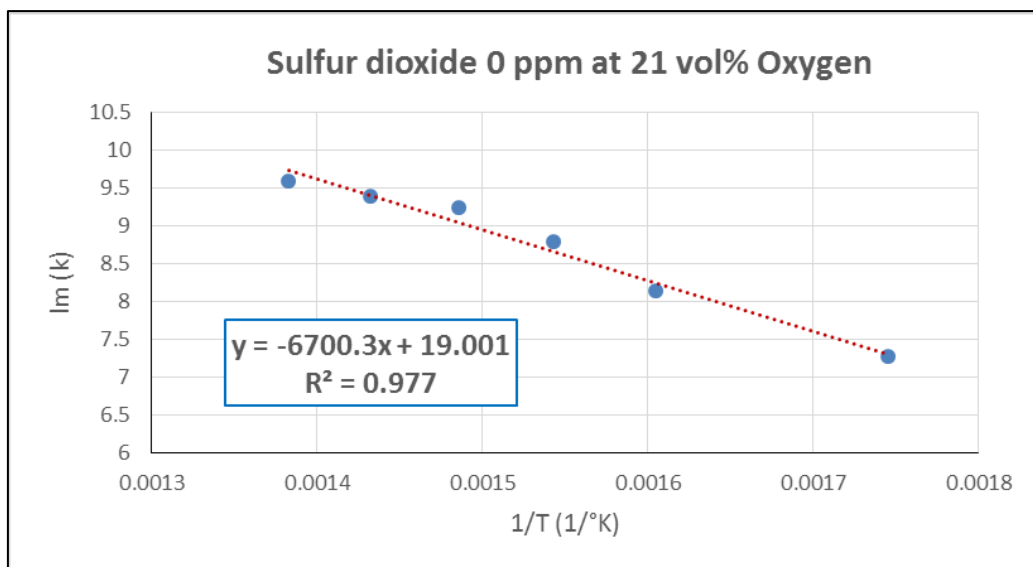
รูปที่ 17 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 12 vol% โดยไม่มีความเข้มข้น SO_2 เข้ามาเกี่ยวข้อง



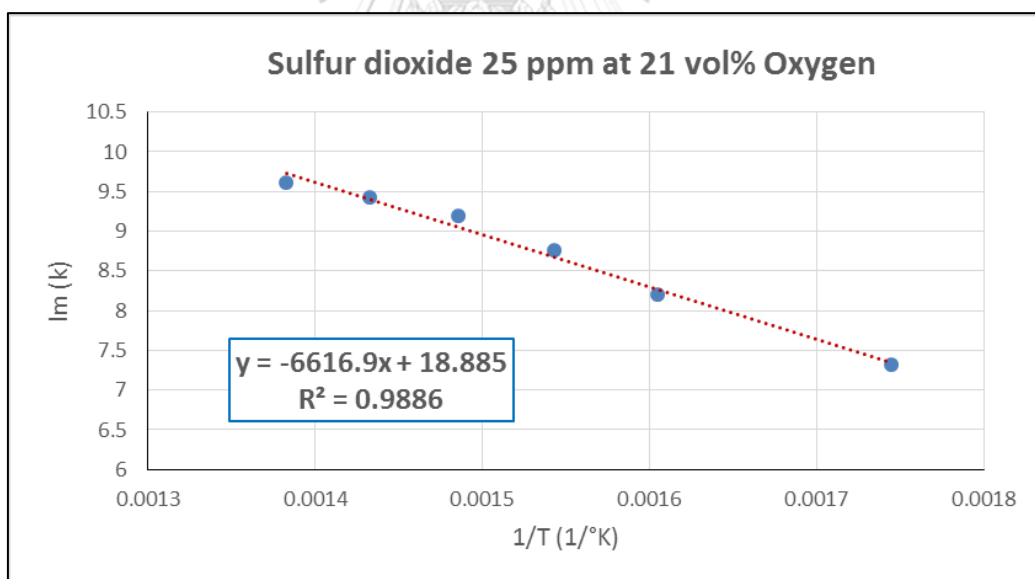
รูปที่ 18 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 12 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 25 ppm



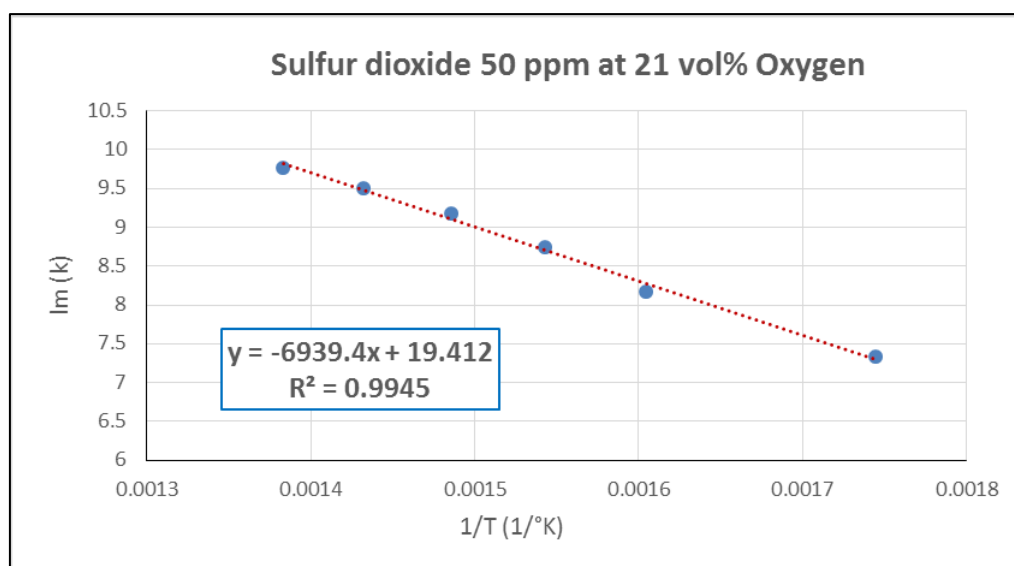
รูปที่ 19 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 12 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 50 ppm



รูปที่ 20 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 21 vol% โดยไม่มีความเข้มข้น SO_2 เข้ามาเกี่ยวข้อง



รูปที่ 21 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 21 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 25 ppm



รูปที่ 22 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 21 vol% และมีค่าความเข้มข้น SO_2 ที่ 50 ppm

จากรูปที่ 14 - 22 ซึ่งจะได้ค่า E_a จากการแปลงผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน จะนำมาแสดงผลได้ดังตารางที่ 4

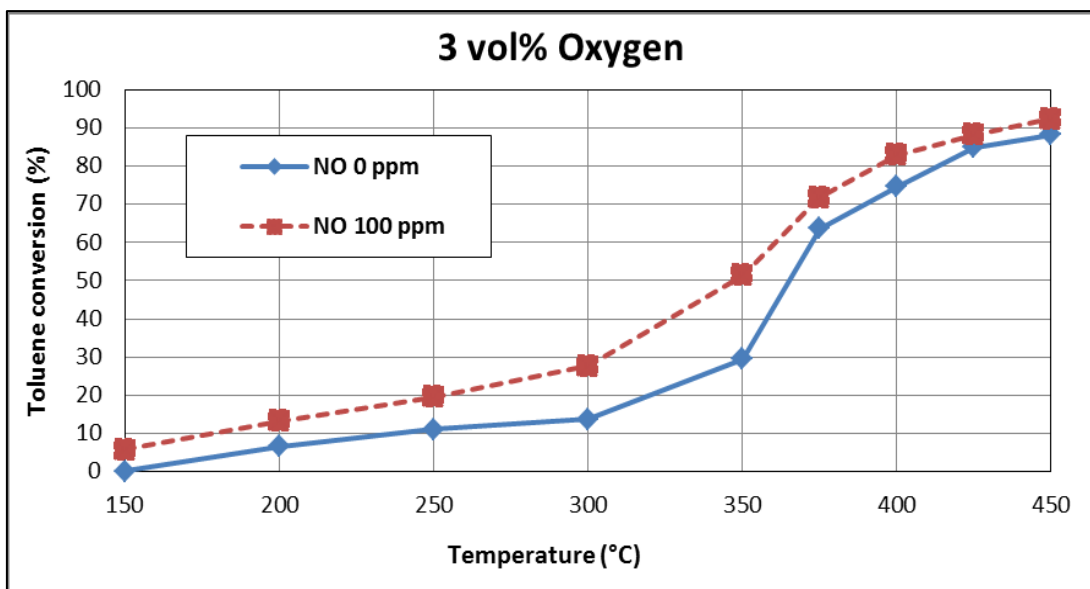
ตารางที่ 4 ผลของ SO_2 ต่อค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบของปฏิกิริยา		ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา	
ความเข้มข้น O_2 (vol%)	ความเข้มข้น SO_2 (ppm)	$\ln(k_0)$	E_a (kJ/mol)
3 vol%	0 ppm	20.87	66.02
	25 ppm	20.53	63.59
	50 ppm	19.20	55.89
12 vol%	0 ppm	19.44	56.79
	25 ppm	19.73	58.14
	50 ppm	19.28	55.74
21 vol%	0 ppm	19.00	55.71
	25 ppm	18.89	55.01
	50 ppm	19.42	57.69

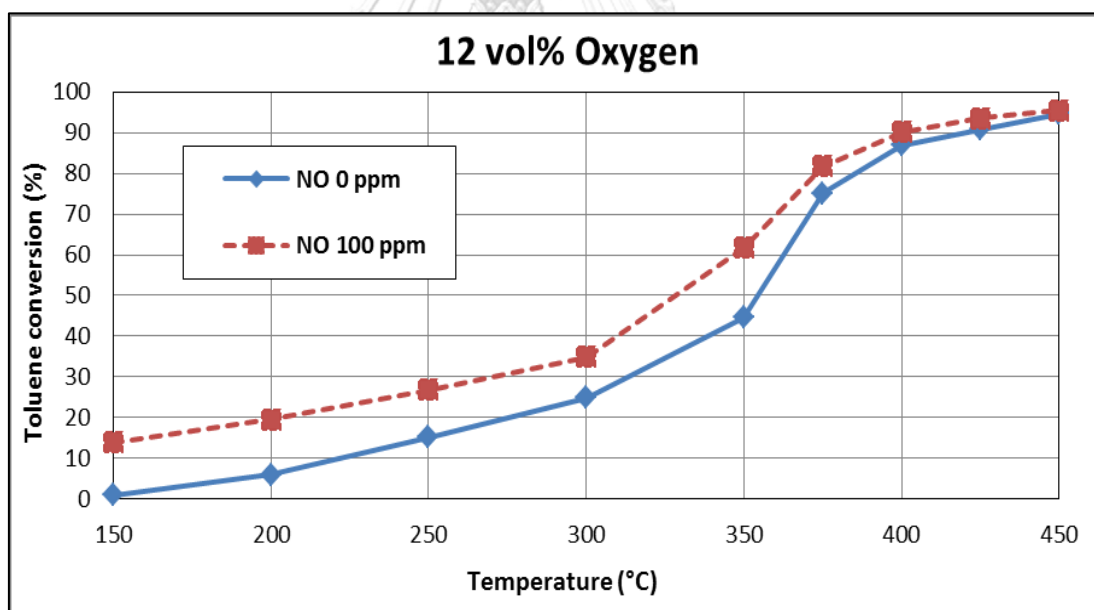
จากตารางที่ 4 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ O_2 มีผลต่อค่า E_a ของปฏิกิริยาซึ่งสังเกตได้จากค่าความเข้มข้นของ O_2 ที่สูงขึ้น จะมีแนวโน้มที่ E_a จะมีค่าต่ำลง และจากการสังเกตการค่าความเข้มข้น SO_2 มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0 ppm เป็น 50 ppm จะพบว่าที่ความเข้มข้นของ O_2 ที่ 12 และ 21 vol% ค่า E_a แทบมีค่าไม่แตกต่างกัน แต่เมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของ O_2 ต่ำที่ 3 vol% จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ SO_2 ค่า E_a จะลดลงอย่างเห็นได้ชัด (จาก E_a ประมาณ 66 kJ/mol ลดเหลือเพียงประมาณ 55 kJ/mol) นอกจากนี้ค่าความเข้มข้นของ SO_2 จะไม่ส่งผลต่อค่า $\ln(k_0)$ แต่จะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อค่าความเข้มข้นของ O_2 มีค่าเพิ่มขึ้น

4.3 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินในสถานะที่มี NO

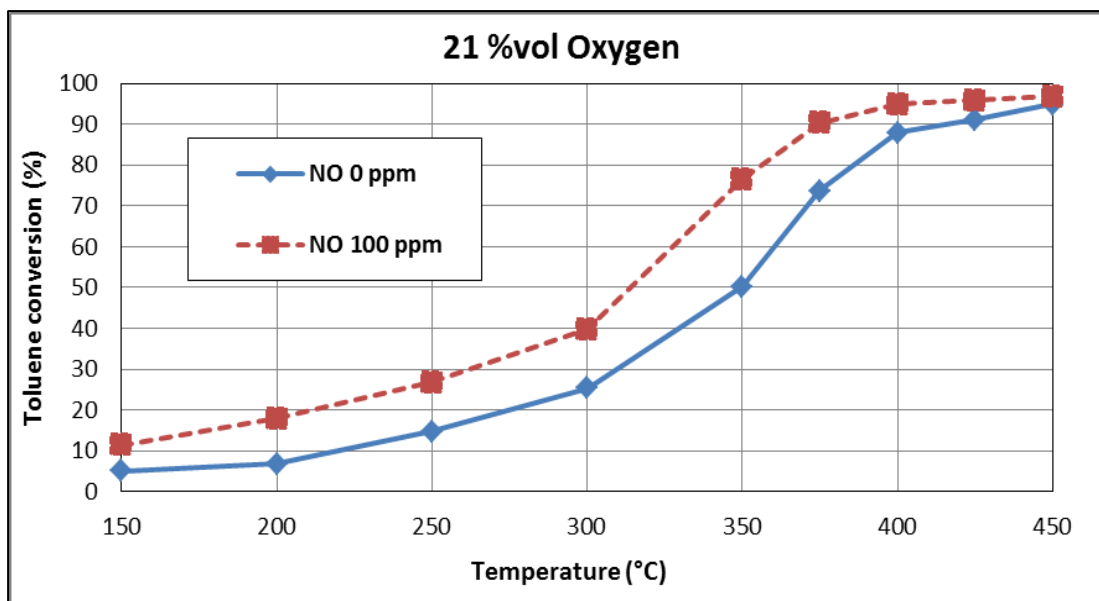
ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation) ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด SCR ที่มีความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0 ถึง 100 ppm มีค่าความเข้มข้นออกซิเจน (O_2) คิดเป็น 3 ถึง 21 vol% โดยเริ่มทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 150 °C ถึง 450 °C เช่นเดียวกับการทดลองก่อนหน้านี้ เนื่องจากเหตุผลเดียวกัน และเพื่อให้ง่ายต่อการเปรียบเทียบผลการทดลอง เมื่อเปรียบเทียบผลร้อยละการเปลี่ยนไปของโทลูอิน (%Toluene conversion) ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อ NO เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่อุณหภูมิค่าหนึ่ง แสดงดังรูปที่ 23 - 25



รูปที่ 23 ผลของความเข้มข้น NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 3 vol%



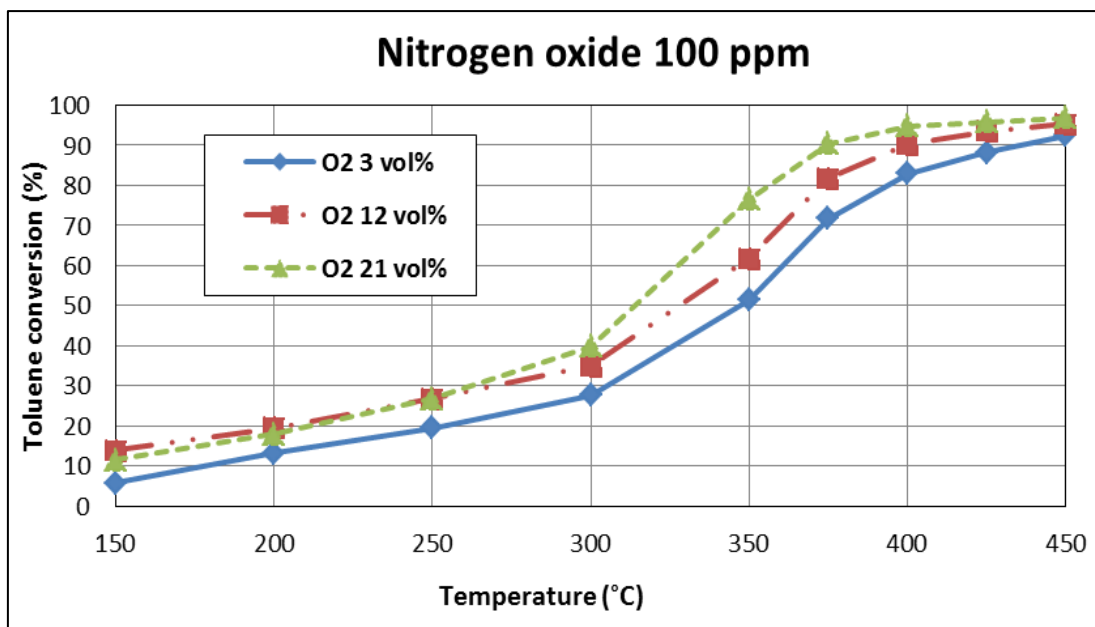
รูปที่ 24 ผลของความเข้มข้น NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 12 vol%



รูปที่ 25 ผลของความเข้มข้น NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 21 vol%

จากรูปที่ 23 - 25 เมื่อความเข้มข้นของ NO เข้ามาเกี่ยวข้องกับในปฏิกิริยาที่ 100 ppm จะพบว่า %Toluene conversion จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดตลอดช่วงอุณหภูมิที่ ในทุกทุกความเข้มข้นของ O_2 นอกจากนี้พบว่า ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมิ 300 - 450 °C

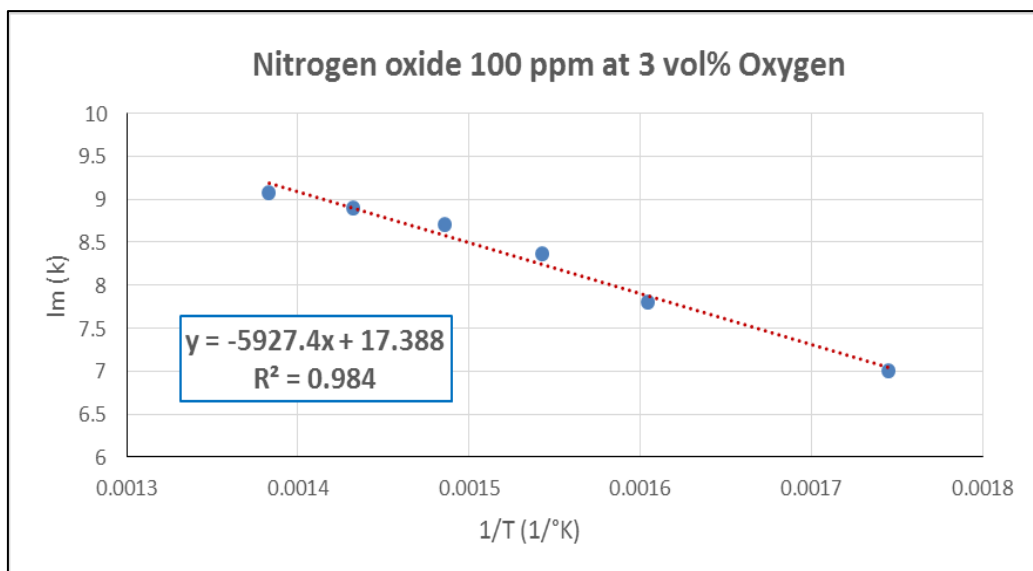
นอกจากนี้เมื่อนำผลการทดสอบที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลของความเข้มข้น O_2 เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงไปต่อค่า %Toluene conversion ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่ความเข้มข้นของ NO ที่เท่ากันที่ 100 ppm จะแสดงดังรูปที่ 26



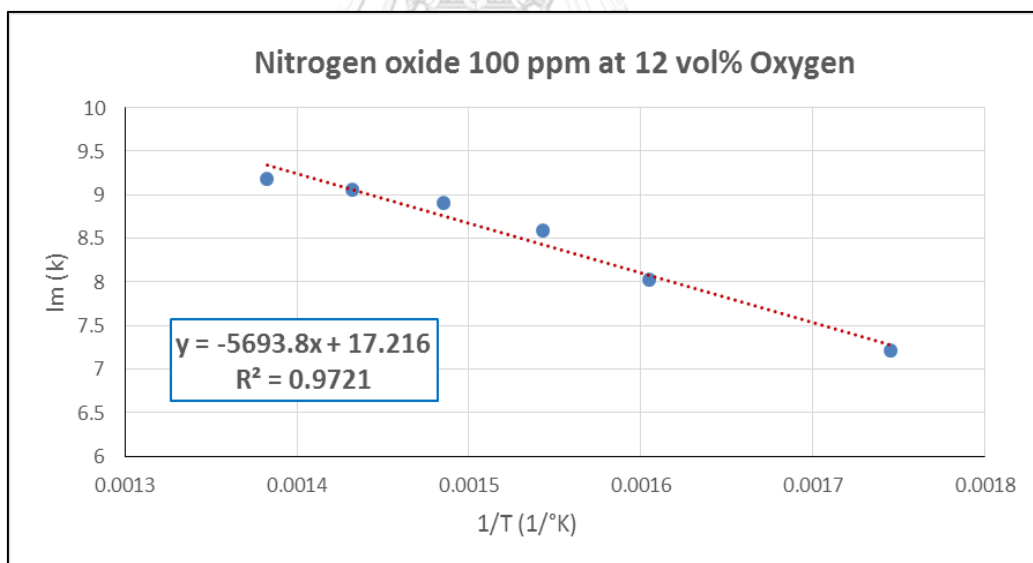
รูปที่ 26 ผลของความเข้มข้น O_2 เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น NO มีค่า 100 ppm

จากรูปที่ 26 แสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของ O_2 มีสูงขึ้น จะพบว่า %Toluene conversion มีแนวโน้มที่มีค่าเพิ่มมากขึ้นในทุกช่วงอุณหภูมิ โดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิสูง (300 - 450 °C) จะพบ %Toluene conversion ที่มีค่าเพิ่มขึ้นมากอย่างเห็นได้ชัด เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ O_2 ให้สูงมากขึ้น

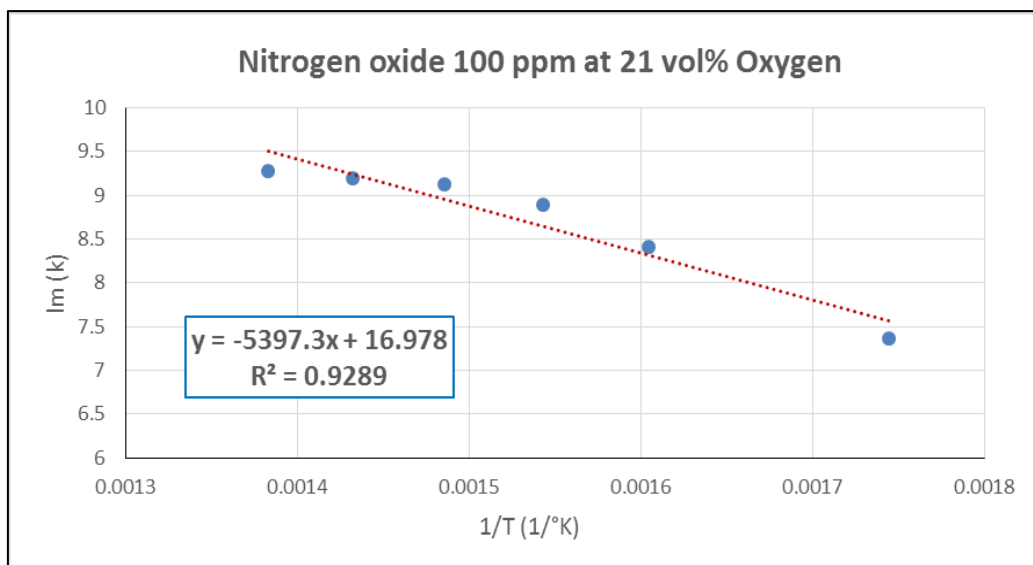
จึงผลที่ได้จะไปพิจารณาต่อเพื่อประเมินค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอิน ในช่วงอุณหภูมิสูงที่ 300 - 450 °C ซึ่งอยู่ในช่วงที่ %Toluene conversion เกิดการเพิ่มมากขึ้นอย่างมาก โดยการนำค่า $\ln(k)$ เทียบค่า $1/T$ ในหน่วยของศาเคลวิน (°K) ที่ได้จากการทดลอง เพื่อหาค่าพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a) แสดงดังรูปที่ 27 - 29 โดยกำหนดให้ค่า coefficient of determinations (R^2) ต้องมีค่ามากกว่า 0.92



รูปที่ 27 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 3 vol% และมีค่าความเข้มข้น NO ที่ 100 ppm



รูปที่ 28 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 12 vol% และมีค่าความเข้มข้น NO ที่ 100 ppm



รูปที่ 29 ผลของ E_a ที่ได้จากการนำค่า $\ln(k)$ เทียบกับค่า $1/T$ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ที่ความเข้มข้น O_2 21 vol% และมีค่าความเข้มข้น NO ที่ 100 ppm

จากรูปที่ 27 - 29 ซึ่งจะได้ค่า E_a จากการแปลงผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน จะนำมาแสดงผลได้ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ผลของ NO ต่อค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

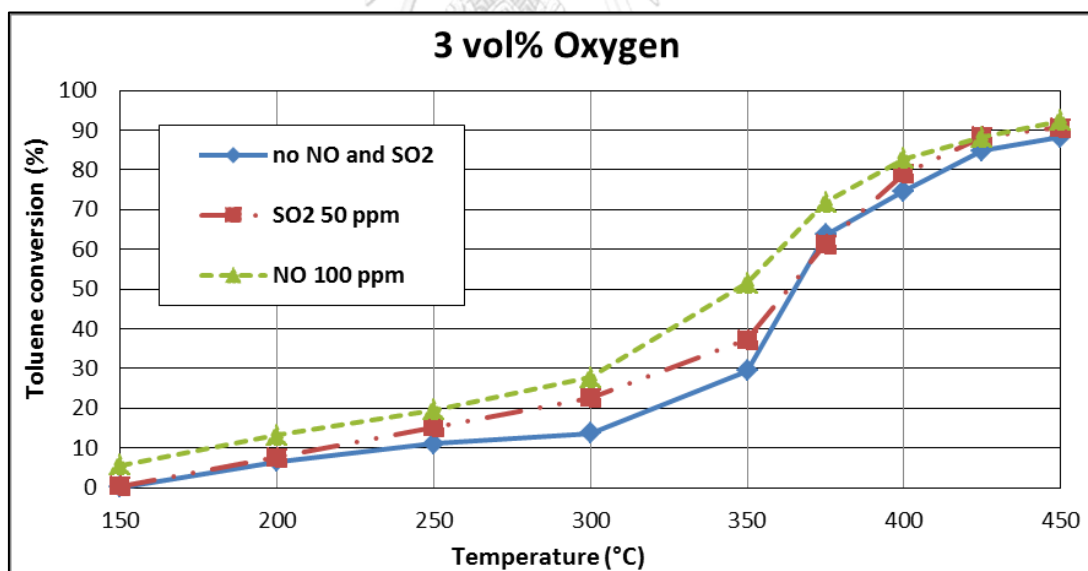
องค์ประกอบของปฏิกิริยา		ค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา	
ความเข้มข้น O_2 (vol%)	ความเข้มข้น NO (ppm)	$\ln(k_0)$	E_a (kJ/mol)
3 vol%	0 ppm	20.87	66.02
	100 ppm	17.39	49.28
12 vol%	0 ppm	19.44	56.79
	100 ppm	17.22	47.34
21 vol%	0 ppm	19.00	55.71
	100 ppm	16.98	44.04

จากตารางที่ 5 จะเห็นได้ว่าเมื่อมี NO เข้ามาเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ส่งผลให้ค่า E_a มีแนวโน้มที่ต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด และในความเข้มข้น NO ที่ 100 ppm เมื่อค่าความเข้มข้น O_2 มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3 vol% เป็น 21 vol% ค่า E_a ก็มีแนวโน้มที่ลดลงไปอีก (จาก E_a ประมาณ 49 kJ/mol ลดเหลือเพียงประมาณ 44 kJ/mol) นอกจากนี้ค่า $\ln(k_0)$ จะมีค่าลดลงเมื่อมีค่าความเข้มข้นของ NO ในปฏิกิริยา และค่า $\ln(k_0)$ จะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อค่าความเข้มข้นของ O_2 มีค่าเพิ่มขึ้น

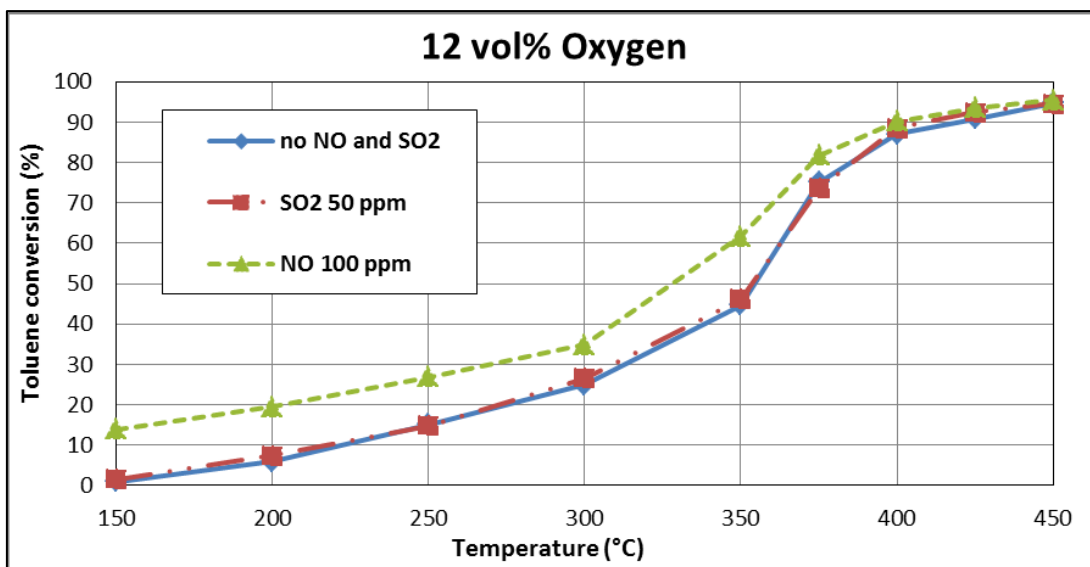
4.4 เปรียบเทียบผลทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินในสถานะต่างๆ

จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation) ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิด SCR ในหัวข้อ 4.2 และ 4.3 ที่มีความเข้มข้นของ SO_2 และ NO เข้ามาเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา โดยทำการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้น O_2 3 - 21 vol% ที่อุณหภูมิ 150 - 450 °C เมื่อเปรียบเทียบผล %Toluene conversion ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา จะแสดงดังรูปที่ 30

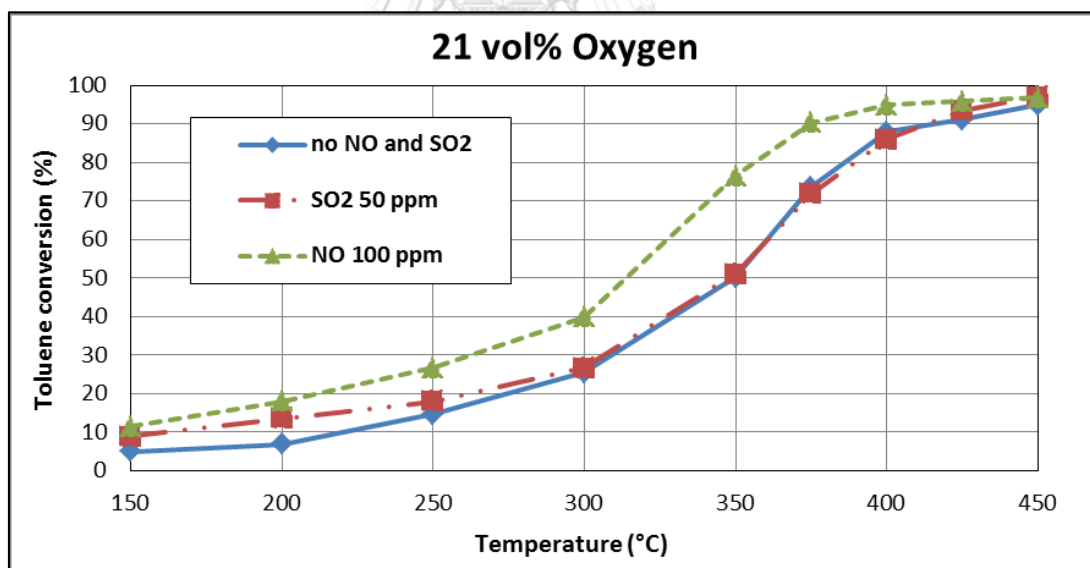
- 32



รูปที่ 30 ผลของความเข้มข้น SO_2 และ NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 3 vol%



รูปที่ 31 ผลของความเข้มข้น SO_2 และ NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 12 vol%



รูปที่ 32 ผลของความเข้มข้น SO_2 และ NO เทียบกับ %Toluene conversion ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 21 vol%

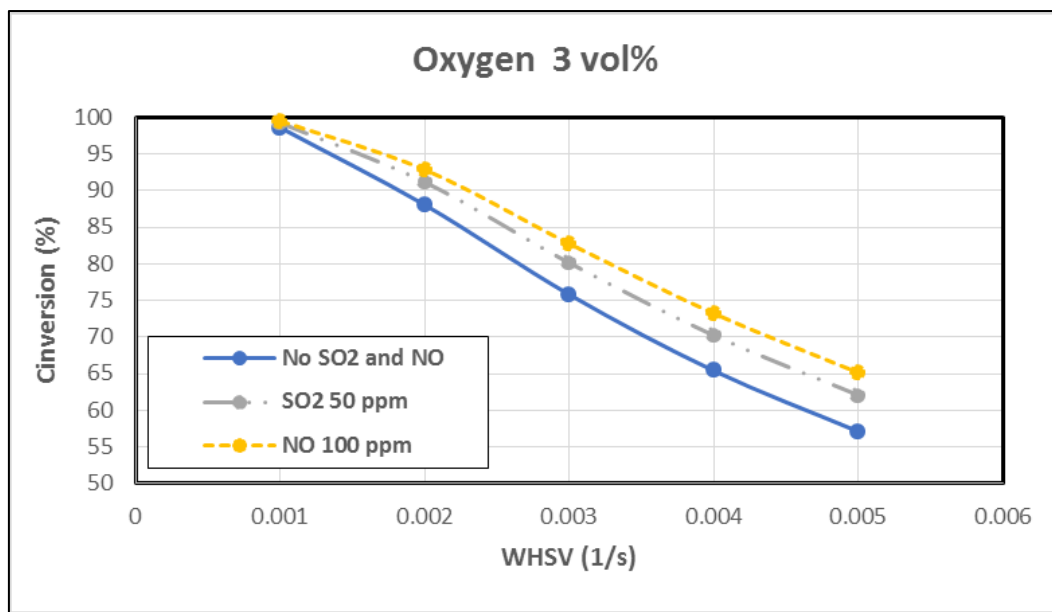
จากรูป 30 - 32 จะเห็นว่าทุกค่าความเข้มข้นของ O_2 เมื่อมี NO เข้ามาในระบบจะทำให้ค่า %Toluene conversion สูงมากขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มี NO และ SO_2 เข้ามาเกี่ยวข้อง แต่ในระบบที่มี SO_2 เข้ามาในระบบแทน NO จะพบว่าค่า %Toluene conversion เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

4.5 ผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave (GUI) ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอิน

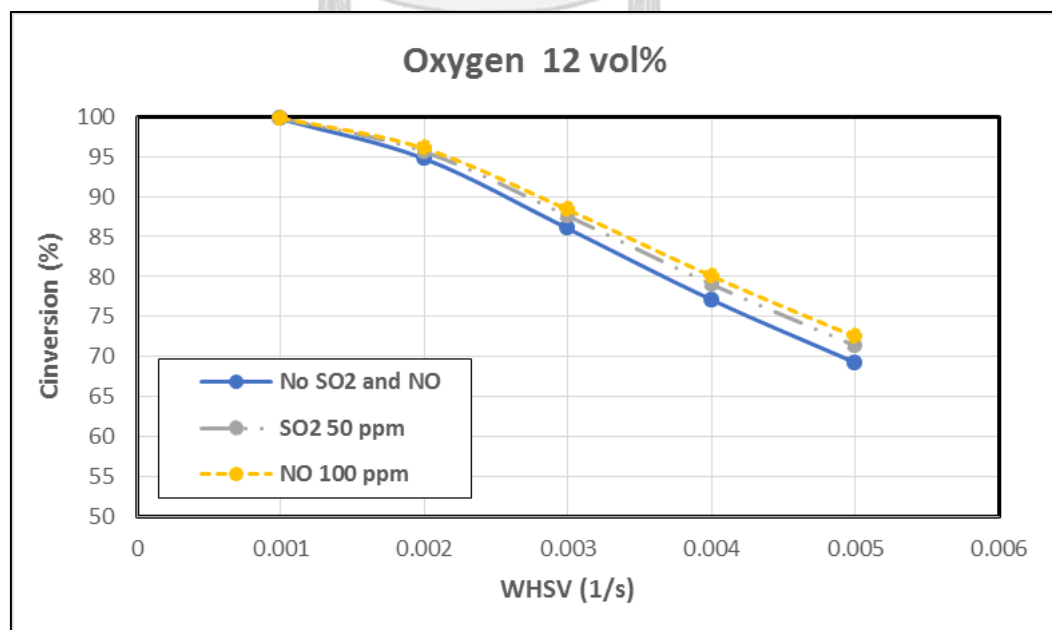
ทำการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave (GUI) ver. 5.2.0 (ที่เป็น freeware) เพื่อคาดเดาผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสาร (%Conversion) ของโทลูอิน โดยอ้างอิงที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในการออกซิไดซ์โทลูอินในหัวข้อ 4.3 – 4.4 เป็นช่วงอุณหภูมิที่เกิด %Conversion ที่มากเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 โดยในการคำนวณจะอ้างอิงค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (k) จากที่ทดลองได้ในแต่ละสภาวะที่อุณหภูมิ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยกำหนดให้ค่าต่าง ๆ ดังนี้

- ค่าความหนาแน่นของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (bulk density) มีค่า 1000 kg/m^3
- ช่องว่างระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (void fraction) มีค่า 0.5
- พื้นที่หน้าตัดเครื่องปฏิกรณ์ มีค่า $3.85 \times 10^{-5}\text{ m}^2$
- น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ มีค่า 0.001 kg
- ค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction) มีค่า 316 kJ/mol
(หาได้จาก Heat of formation ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน)
- ความหนาแน่นของอากาศ (gas density) มีค่า 1.1455 kg/m^3
- ค่าความจุความร้อนจำเพาะของอากาศ (C_p gas) มีค่า 1.5 kJ/kg- $^{\circ}\text{K}$
- ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวม (Overall heat transfer coefficient; U) มีค่า 35 $\text{W/m}^2\text{-}^{\circ}\text{K}$

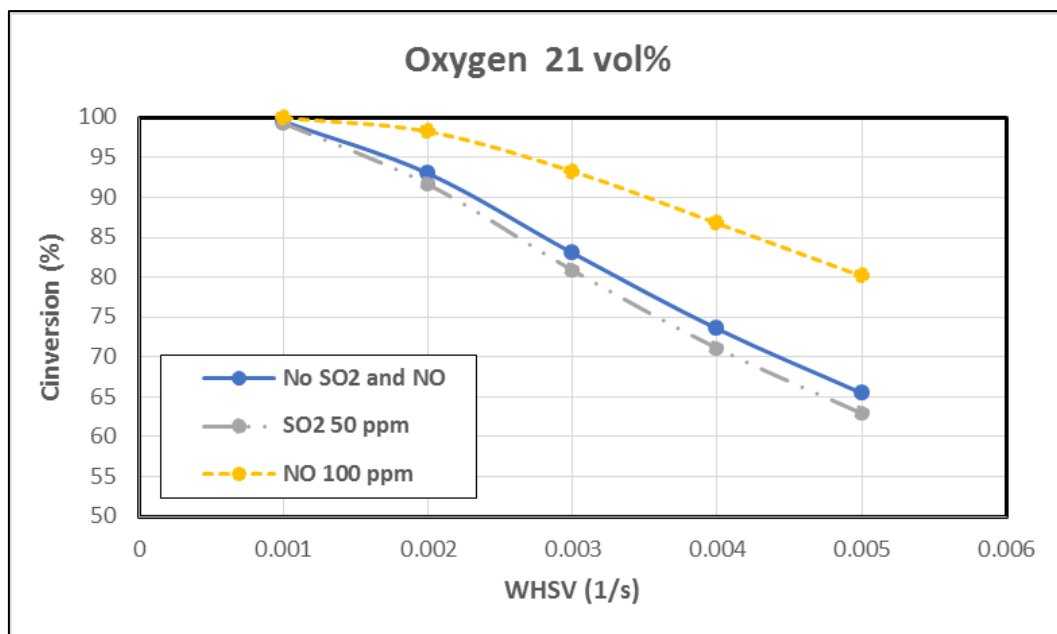
ทำการเปรียบเทียบค่าระหว่าง อัตราการไหลของก๊าซ (ปริมาตรต่อเวลา) ต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (Weight Hourly Space Velocity; WHSV) ที่ $0.001 - 0.005 \text{ S}^{-1}$ กับ ค่าการเปลี่ยนแปลงของการออกซิไดซ์โทลูอินในระบบ (%Conversion) แสดงดังรูปที่ 33 - 35



รูปที่ 33 ผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในสภาวะต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 3 vol%



รูปที่ 34 ผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในสภาวะต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 12 vol%



รูปที่ 35 ผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในสภาวะต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น O_2 ที่ 21 vol%

จากรูปที่ 33 - 35 พบว่าผลการคำนวณมีแนวโน้มที่สอดคล้องกับผลการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จริง ซึ่งสังเกตได้จากเมื่ออัตราการไหลของก๊าซมีค่ามากขึ้นจะทำให้ค่า WHSV มีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่จะทำให้ค่า %Conversion มีค่าที่ลดลงในทุกค่าความเข้มข้นของ O_2 และเมื่อมีความเข้มข้นของ SO_2 เข้ามาในปฏิกิริยา จะพบว่าค่า %Conversion มีแนวโน้มที่จะมีค่ามากขึ้นเล็กน้อยจากสภาวะที่มีอากาศในระบบปกติ ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองที่ได้ทำไปในหัวข้อ 4.2 เมื่อมีความเข้มข้นของ NO อยู่ในปฏิกิริยาแทน จะพบว่าค่า %Conversion มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับสภาวะอื่น ๆ ที่กล่าวมาโดยจะเห็นได้ชัดเจนที่ค่าความเข้มข้นของ O_2 21 vol% ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองที่ได้ทำไปในหัวข้อ 4.3 และ 4.4

4.6 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในการออกซิไดซ์โทลูอิน พบว่าจะสามารถทำการออกซิไดซ์สารโทลูอินควบคู่กับ NO ในสถานะต่าง ๆ ได้ ซึ่งมีสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้ศึกษามาก่อนหน้า [7, 20, 21]

นอกจากนี้จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอินในสถานะต่าง ๆ พบว่า %Toluene conversion จะมีค่าสูงขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของ O_2 ในปฏิกิริยา ซึ่งจากการทดลองที่ค่าความเข้มข้นของ O_2 ที่ 12 - 21 vol% จะให้ค่า %Toluene conversion ที่ใกล้เคียงกัน แต่จะลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อปรับค่าความเข้มข้นของ O_2 ลดลงเหลือ 3 vol% ซึ่งมีความสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้ศึกษามา [7, 18]

และเมื่อพิจารณาสถานะที่มี SO_2 ความเข้มข้น 50 ppm และ NO ความเข้มข้น 100 ppm เข้ามาเกี่ยวข้องกับระบบ จะทำให้ค่า %Toluene conversion มีค่าดีขึ้นกว่าในสถานะที่มีอากาศไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ โดยจากการทดลองจะเห็นได้ว่าความเข้มข้น SO_2 ที่เข้ามาในระบบ จะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อการเพิ่มขึ้นของ %Toluene conversion แต่เมื่อมีความเข้มข้นของ NO เข้ามาแทน จะพบว่าค่า %Toluene conversion มีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในทุก ๆ ช่วงความเข้มข้น O_2 และผลการทดลองในสถานะต่าง ๆ ที่กล่าวมานั้นยังมีความสอดคล้องกับผลการคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินที่อุณหภูมิ 400°C

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

บทนี้เป็นการสรุปผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่ได้บรรยายในบทที่ 4 และข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เพื่อศึกษาต่อไปในอนาคต

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเพื่อประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินที่สภาวะต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ซึ่งได้ข้อสรุปดังนี้

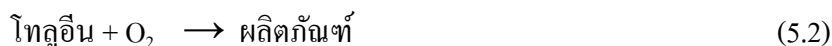
จากการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่เตรียมด้วยวิธีการเคลือบผงแบบเปียก จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณโลหะออกไซด์ W คิดเป็น 8.82 wt% ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิว 41.98 $\text{m}^2/\text{g-cat}$ โครงสร้างผลึกจะพบเฟสanataseเป็นส่วนใหญ่ พบเฟสrutileผสมเพียงเล็กน้อย และโลหะออกไซด์ WO_3 มีการกระจายตัวได้ดี โดยเมื่อใส่โลหะออกไซด์ WO_3 ลงบนตัวรองรับ TiO_2 จะช่วยเพิ่มความเป็นกรดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ดีขึ้น

จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน ที่ความเข้มข้นของ O_2 ที่ 3, 12 และ 21 vol% ในสภาวะที่มีความเข้มข้นของ SO_2 0 ถึง 50 ppm และ NO ที่ความเข้มข้น 0 ถึง 100 ppm เข้ามาในระบบ จะสามารถสรุปผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปของโทลูอิน (%Toluene conversion) ได้ 3 ข้อหลัก ๆ ดังนี้

(1) ผลความเข้มข้นของ NO ต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

เมื่อกำหนดให้ความเข้มข้นของ O_2 มีค่าเท่ากัน ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน จะมีค่า %Toluene conversion ที่มากที่สุดอย่างเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิค่าหนึ่ง เมื่อมี NO ความเข้มข้น 100 ppm ในปฏิกิริยา

จึงสรุปได้ว่า NO มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มค่าอัตราการออกซิไดซ์โทลูอินเป็นอย่างมากเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มี NO เนื่องจากมีโอกาสที่ NO จะไปทำปฏิกิริยากับโทลูอิน เกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ควบคู่กับปฏิกิริยาหลักคือปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินกับ O_2 แสดงดังสมการที่ 5.1 และ 5.2 ตามลำดับ ดังนี้



จากผลการทดลองบ่งชี้ว่าค่าของปฏิกิริยา 5.1 และ 5.2 จะเกิดปฏิกิริยาควบคู่กันทั้ง 2 ปฏิกิริยานี้ตลอดช่วงอุณหภูมิ จึงเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มี NO เข้ามาเกี่ยวข้อง โดยสังเกตได้จากเส้น toluene conversion เมื่อมี NO ในระบบสูงกว่าเส้นที่ไม่มี NO ในระบบตลอดช่วงอุณหภูมิ

(2) ผลความเข้มข้นของ SO₂ ต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

เมื่อมีความเข้มข้นของ SO₂ ในระบบ พบว่า %Toluene conversion มีค่ามากกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มี SO₂ เข้ามาเกี่ยวข้องเพียงเล็กน้อย

จึงสรุปได้ว่า SO₂ มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน แม้จะไม่มากเท่า NO แต่ก็ยังส่งผลในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เช่นกัน เนื่องจากตัวรองรับ TiO₂ สามารถทนซัลเฟอร์ (S) ได้ จึงทำให้ SO₂ ที่มีความเป็นกรดอยู่ สามารถไปเกาะบนตัวรองรับ TiO₂ แบบชั่วคราวได้ (โครงสร้างไม่เสถียร) ซึ่งจะเป็นการเพิ่มปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ช่วยเพิ่มความสามารถในการออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

(3) ผลความเข้มข้นของ O₂ ต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

เมื่อให้ความเข้มข้นของ SO₂ ที่เข้ามาในระบบมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิค่าหนึ่ง จะพบว่าเมื่อปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของ O₂ จาก 3 vol% เป็น 21 vol% จะเห็นได้ว่า %Toluene conversion มีแนวโน้มที่จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ O₂ มีค่ามากขึ้น ซึ่งจะทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าลดลง โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่ความเข้มข้น O₂ 3 vol% อยู่ในช่วง 55-66 kJ/mol ที่ความเข้มข้น O₂ 12 vol% อยู่ในช่วง 55-56 kJ/mol และที่ความเข้มข้น O₂ 21 vol% อยู่ในช่วง 55-57 kJ/mol โดยมีเหตุผลที่คาดว่ามีความเป็นไปได้อยู่ 2 ข้อ ซึ่งได้แก่

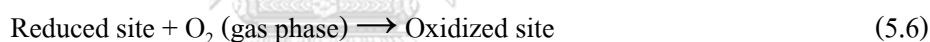
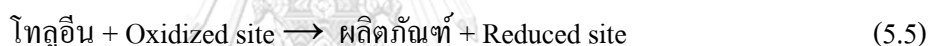
(ก.) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ O₂ ซึ่งเป็นสารตั้งต้น จึงมีโอกาที่จะไปเกิดปฏิกิริยากับโทลูอินได้ง่ายขึ้น โดยจากสมการการเกิดปฏิกิริยาของโทลูอินทั้ง 2 ปฏิกิริยา ดังสมการที่ 5.3 และ 5.4 ดังนี้



จะพบว่าโทลูอินจะเกิดการออกซิไดซ์กับ O_2 ดังนั้นยิ่ง O_2 มีปริมาณที่มาก ก็จะมีโอกาสที่ เกิดปฏิกิริยาจะสามารถเกิดได้ดียิ่งขึ้น

(ข.) ผลจากกลไก REDOX โดยจากการทดลองได้ทำการทดลองที่ความเข้มข้นของ O_2 3 ค่าด้วยกันคือที่ 3, 12 และ 21 vol% พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก O_2 จาก 3 vol% เป็น 12 vol% ค่า %Toluene conversion จะเพิ่มขึ้นมาก ในขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก O_2 จาก 12 vol% เป็น 21 vol% ค่า %Toluene conversion จะเพิ่มขึ้นในสัดส่วนที่ต่ำกว่า

จึงสังเกตได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของ O_2 เพิ่มมากขึ้น การเพิ่มความเข้มข้น O_2 ไม่ทำให้ค่า %Toluene conversion เพิ่มขึ้นในสัดส่วนเดียวกัน ด้วยเหตุนี้จึงคาดว่าน่าจะเป็นการเกิดปฏิกิริยา REDOX ที่มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 5.5 และ 5.6 ดังนี้



โดย Oxidized site คือ ตำแหน่งที่ไอออนโลหะมีเลขออกซิเดชันที่สูง เช่น W^{6+}
 Reduced size คือ ตำแหน่งไอออนโลหะมีเลขออกซิเดชันที่ต่ำกว่า เช่น W^{5+} , W^{4+}
 จากที่กล่าวมา เมื่อความเข้มข้นของ โทลูอินคงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงจะขึ้นอยู่กับ จำนวน Oxidizes site ซึ่งเมื่อความเข้มข้นของ O_2 ต่ำ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วย ปฏิกิริยาที่ 5.6 โดยที่ความเข้มข้นของ O_2 ในเฟสก๊าซจะเป็น limiting reactant เมื่อเพิ่มความเข้มข้น ของ O_2 ให้สูงขึ้นจาก 3 vol% เป็น 12 vol% จะทำให้ค่า %Toluene conversion เพิ่มขึ้นตามไป ด้วย

แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้น O_2 ในช่วงความเข้มข้นที่สูง จะทำให้จำนวน Reduced site กลายเป็น limiting reactant แทน ทำให้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ O_2 ให้สูงมากขึ้นจากความเข้มข้น 12 vol% เป็น 21 vol% จึงไม่เห็นอัตราการเพิ่มขึ้นของค่า %Toluene conversion ในสัดส่วนที่เท่ากัน

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ผลของค่า WHSV ต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของการออกซิไดซ์โทลูอินในระบบ พบว่าเมื่ออัตราการไหลของก๊าซซึ่งจะมีค่ามากขึ้น ค่า WHSV ก็จะมีค่าเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของการออกซิไดซ์โทลูอินจะมีค่าลดลง เนื่องจากโทลูอินที่ไหลผ่านเบดจะมีเวลาในการไหลผ่านเพื่อสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลง เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่จะลดลง ทำให้ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินก็จะลดลงตามไปด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์สาร VOCs ประเภทอื่น นอกเหนือจากโทลูอิน เช่น ไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น
- ควรศึกษาผลการออกซิไดซ์สาร VOCs ในสถานะที่มีทั้ง SO_2 และ NO เข้าสู่ระบบพร้อมกัน
- ทดลองเปลี่ยนรูปแบบการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษามีลักษณะผงละเอียด ซึ่งต้องใช้ความดันตกของก๊าซสูง ดังนั้นควรมีการใช้รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังบนพื้นผิวของโมนอลิท (Monolith) เพื่อช่วยลดความดันตกของการไหลของก๊าซภายในระบบ



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณปริมาณของทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) ให้มีปริมาณของโลหะออกไซด์ WO_3 เป็น 7 wt% มีวิธีการดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้

1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ Commercial grade (TiO_2 , P25)
2. แอมโมเนียมพาราทังสเตน Ammonium (para) tungstate ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2 [\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 99.99%

มวลโมเลกุลของสาร

1. สารตั้งต้น $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2 [\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ มวลโมเลกุล 3168.08
2. โลหะออกไซด์ WO_3 มวลโมเลกุล 231.84

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 สามารถหาปริมาณโลหะออกไซด์ WO_3 ที่ต้องใช้ได้จากการคำนวณ ซึ่งต้องการให้มีปริมาณ โลหะออกไซด์ WO_3 คิดเป็น 7 wt% ในตัวรองรับ TiO_2 ปริมาณ 3 กรัม จะสามารถหาปริมาณโลหะออกไซด์ WO_3 ที่ต้องใช้ เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ได้ดังนี้

$$\text{กำหนดให้ } x \text{ คือปริมาณโลหะ } \text{WO}_3 ; \frac{x}{x+3} = 0.07$$

$$x = 0.23 \text{ กรัม}$$

ถ้า WO_3 หนัก 231.84 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2 [\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \frac{3168.08}{12} = 264.01$ กรัม ถ้าต้องการ WO_3 หนัก 0.23 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2 [\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.2619$ กรัม จากผลการคำนวณ คำนวณต้องใช้ $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2 [\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ คิดเป็นปริมาณ 0.2619 กรัม เพื่อใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 7 wt%

ภาคผนวก ข

การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

ข.1 กราฟมาตรฐานโทลูอีน (Calibration curve of toluene)

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอีน (calibration curve of toluene) โดยการชั่งโทลูอีน 0.2331 กรัม ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 mL จากนั้นเติมน้ำลงไปเล็กน้อย เขย่าให้เข้ากันจากนั้นเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอีนสามารถละลายในน้ำได้ จากนั้นใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรเป็น 100 mL โดยความเข้มข้นของโทลูอีนที่ความเข้มข้น 30 - 1200 ppm ในสารละลายสามารถคำนวณได้จาก

$$\text{Toluene concentration (ppm)} = \frac{\text{Mass of toluene} \times \text{Inject volume} \times 10^6}{\text{M.W. of toluene} \times \text{Solution volume} \times \text{Mole of gas}}$$

ตัวอย่าง การคำนวณการฉีดโทลูอีนปริมาตร 0.1 μL

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

ตารางที่ 6 ผลการคำนวณของโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)

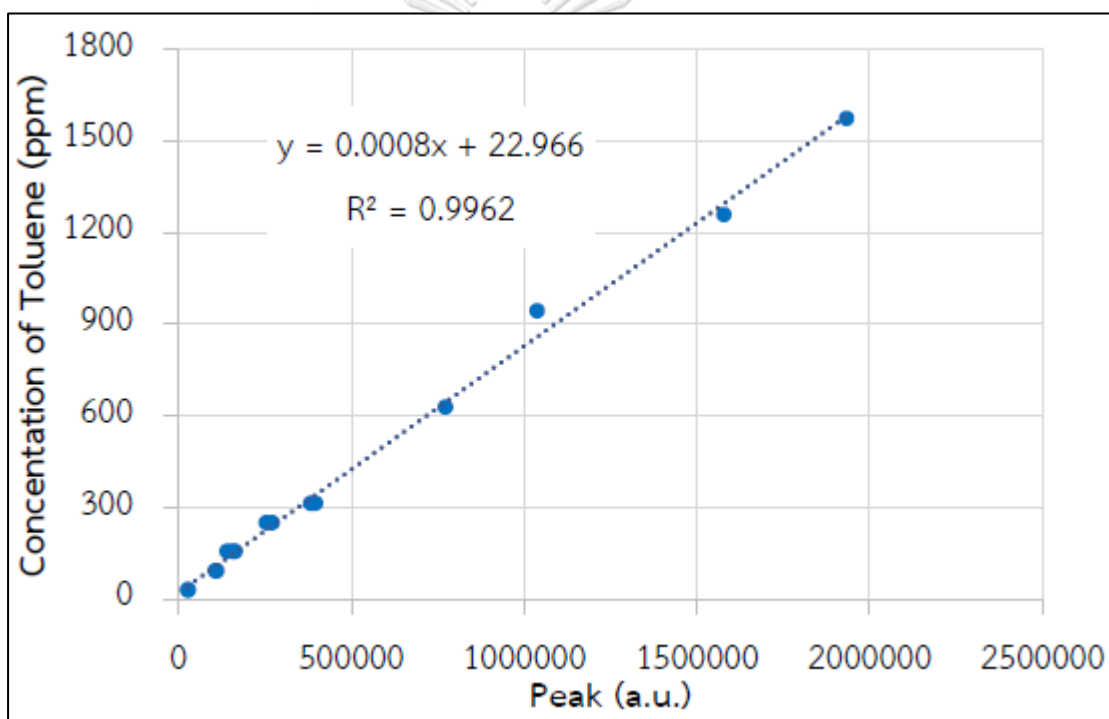
Toluene (g)	Volume (mL)	C_t (mol/L)	$V_{t_{inj}}$ (μL)	N_T (mol)	Mole of Gas (mol)	Toluene (ppm)
0.2331	100	0.0253	0.1	2.5298×10^{-9}	8.0395×10^{-5}	31.47
0.2331	100	0.0253	0.3	7.5895×10^{-9}	8.0395×10^{-5}	94.40
0.2331	100	0.0253	0.5	1.2649×10^{-9}	8.0395×10^{-5}	157.34
0.2331	100	0.0253	0.8	2.0239×10^{-9}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

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

ปริมาณโทลูอีนที่ฉีด ; $V_{t_{inj}}$

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

เมื่อนำค่าพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดเป็น FID มาพล็อตเป็นกราฟระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและปริมาณของโทลูอีนที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ จะได้กราฟมาตรฐานของโทลูอีน แสดงดังรูปที่ 36



รูปที่ 36 กราฟมาตรฐานของโทลูอีนที่มีความเข้มข้นในช่วง 30 - 1200 ppm

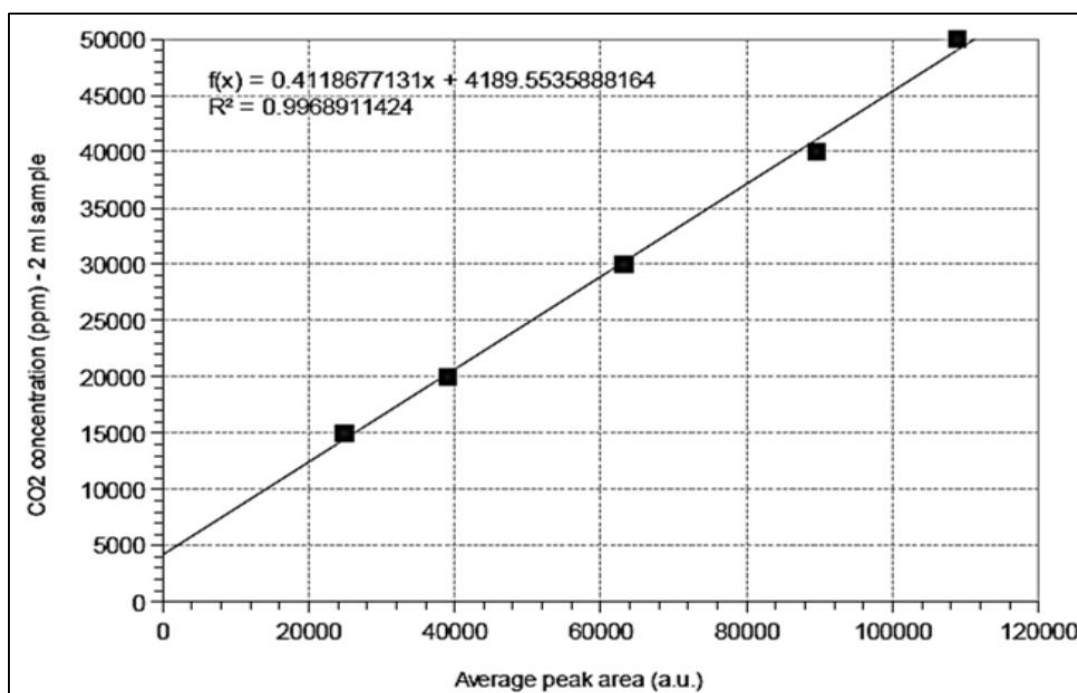
ข.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ (Calibration curve of carbon dioxide)

การสร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ (Calibration curve of carbon dioxide) [24] ทำโดยการฉีดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความเข้มข้น 100% ที่ปริมาตรต่าง ๆ โดยใช้เข็มขนาด 100 μL แล้วคำนวณค่าปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ฉีดไป เทียบกับกรณีที่ฉีดด้วยเข็ม 2 mL โดยเทียบความเข้มข้นเป็นหน่วย ppm จะได้ค่าเป็นพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์ที่

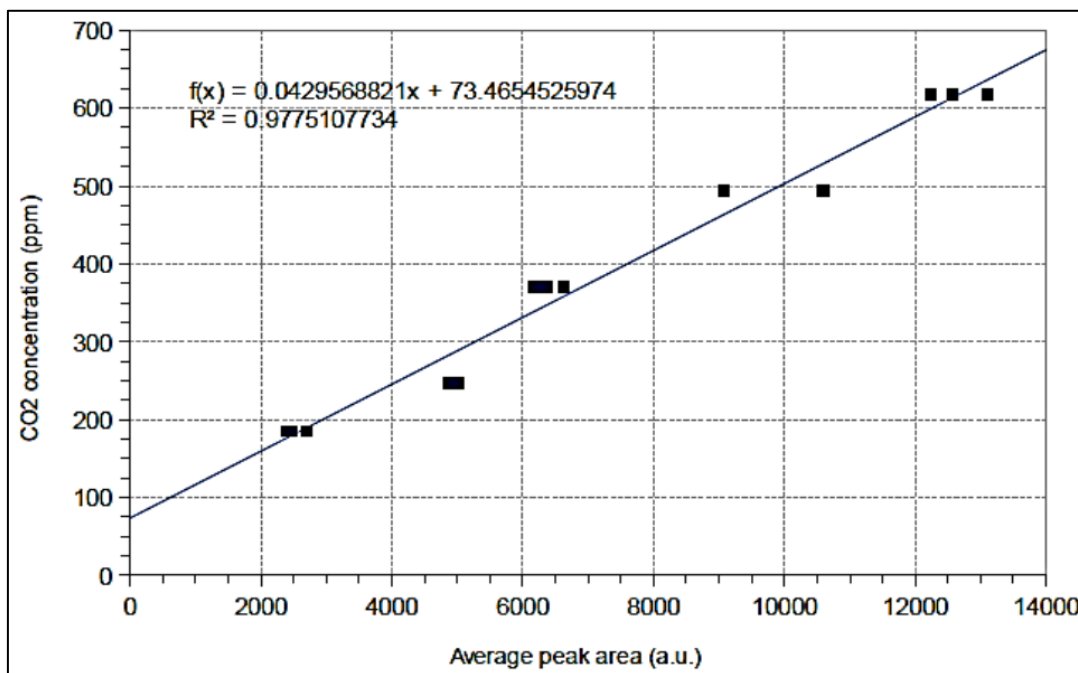
ช่วงความเข้มข้นสูงแสดงในตารางที่ 7 และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูงและต่ำ แสดงในรูปที่ 37 และ 38 ตามลำดับ

ตารางที่ 7 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO₂ ที่ช่วงความเข้มข้นสูง

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

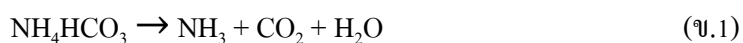


รูปที่ 37 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000 - 50000 ppm) TCD current 100 mA



รูปที่ 38 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180 - 620 ppm) TCD current 120 mA อุณหภูมิคอลัมน์ 230 °C อุณหภูมิ TCD 150 °C

การสร้าง calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ ทำได้โดยการนำสารละลาย ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3) มวลโมเลกุล 79.056 g/mol ความเข้มข้น 0.1 mol/L นิดเข้าไปในเครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD ในช่วงปริมาตร 0.3 – 1.0 μL เมื่อสารได้รับความร้อนที่สูงกว่า 50 °C สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ ข.1 และผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO_2 ในช่วงความเข้มข้นต่ำ แสดงในตารางที่ 8



ตารางที่ 8 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ

Peak area	ความเข้มข้นของ CO ₂ (ppm)				
	180	245	370	490	620
1	2302	4520	6243	9041	12234
2	2311	4496	6375	10563	12602
3	2504	4489	6532	10684	13129
Average	2379	4502	6383	10096	12655



ภาคผนวก ก

การคำนวณอัตราการไหลของก๊าซ ที่ใช้ในการทดลอง

ค.1 การคำนวณเพื่อปรับอัตราการไหลของก๊าซขาเข้าเพื่อให้ได้ความเข้มข้นของ O_2 ที่ต้องการ

ในการทดลอง ต้องการใช้ความเข้มข้นของ O_2 ที่ 3, 12 และ 21 vol% ซึ่งพบว่าโดยอากาศปกติจะมีปริมาณ O_2 ประมาณ 21 % และ N_2 ประมาณ 79% ซึ่งนำอากาศปกติใช้ทดลองได้เพียงความเข้มข้น O_2 21 vol% ดังนั้นต้องมีสมการการคำนวณหาอัตราการไหลของก๊าซ เพื่อควบคุมความเข้มข้นของ O_2 ค่าต่าง ๆ เมื่อในอากาศมีปริมาณ O_2 คิดเป็น 21 %

$$F_{O_2} = 0.21 \cdot F_{Air} \quad (\text{ค.1})$$

เมื่อ F_{O_2} คือ อัตราการไหลของ O_2 (mL/min)

F_{Air} คือ อัตราการไหลของอากาศ (mL/min)

% ความเข้มข้นของ O_2 ที่ต้องการ ได้จากการกำหนด % O_2 แล้วคำนวณหา อัตราการไหลรวมของก๊าซ (F_{Total}) เพื่อปรับอัตราการไหลรวมของก๊าซ ให้มีค่าตามที่คำนวณได้ โดยที่เราทราบค่าของอัตราการไหลของอากาศ (F_{Air}) ของขาเข้า ได้ดังนี้

$$\%O_2 = \frac{F_{O_2}}{F_{Total}} = \frac{0.21 \cdot F_{Air}}{F_{Total}} \quad (\text{ค.2})$$

$$F_{Total} = \frac{0.21 \cdot F_{Air}}{\% O_2} \quad (\text{ค.3})$$

โดยตัวอย่างการคำนวณ เมื่อต้องการความเข้มข้นของ O_2 3 และ 12 vol% แสดงดังนี้

เมื่อต้องการ O_2 3 vol% จะต้องปรับ F_{Total} ให้มีค่า $\frac{0.21 \cdot F_{Air}}{0.03} = 7 \cdot F_{Air}$ ซึ่งคือต้องปรับก๊าซไนโตรเจนเข้ามาในระบบเพิ่มให้มีอัตราการไหลของก๊าซรวมมีค่าเป็น 7 เท่าจากอัตราการไหลของอากาศ

เมื่อต้องการ O_2 12 vol% จะต้องปรับ F_{Total} ให้มีค่า $\frac{0.21 \cdot F_{Air}}{0.12} = 1.25 \cdot F_{Air}$ ซึ่งก็ต้องปรับก๊าซไนโตรเจนเข้ามาในระบบเพิ่มให้มีอัตราการไหลของก๊าซรวมมีค่าเป็น 1.25 เท่าจากอัตราการไหลของอากาศ

ค.2 การคำนวณหาอัตราการไหลของ SO_2 และ NO ที่ต้องใช้ในระบบ

ในการทดลองเลือกใช้การป้อนก๊าซ SO_2 และ NO จากถังที่มีความเข้มข้นของก๊าซรวมคิดเป็น 10000 ppm โดยสามารถคำนวณหาปริมาณก๊าซที่ต้องป้อนเข้าสู่ระบบเพื่อให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการได้ดังนี้

$$F_{NO \text{ หรือ } SO_2} = \frac{C_{NO \text{ หรือ } SO_2}}{10000} (F_{Total}) \quad (ค.4)$$

เมื่อ	$F_{NO \text{ หรือ } SO_2}$	คือ	อัตราการไหลของ NO หรือ SO_2 ที่ต้องการ (ppm)
	$C_{NO \text{ หรือ } SO_2}$	คือ	ความเข้มข้นของ NO หรือ SO_2 ที่ต้องการ (ppm)
	F_{Total}	คือ	อัตราการไหลรวมของก๊าซในระบบ

เนื่องจากปริมาณของก๊าซ SO_2 และ NO ที่ป้อนเข้ามาในระบบมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับอัตราไหลรวมของก๊าซในระบบ ดังนั้นอัตราการไหลของก๊าซอื่นในระบบสามารถใช้ค่าเดิมได้ โดยไม่ส่งผลต่อค่าความเข้มข้นของ O_2 ที่ตั้งไว้

ตัวอย่างการคำนวณ

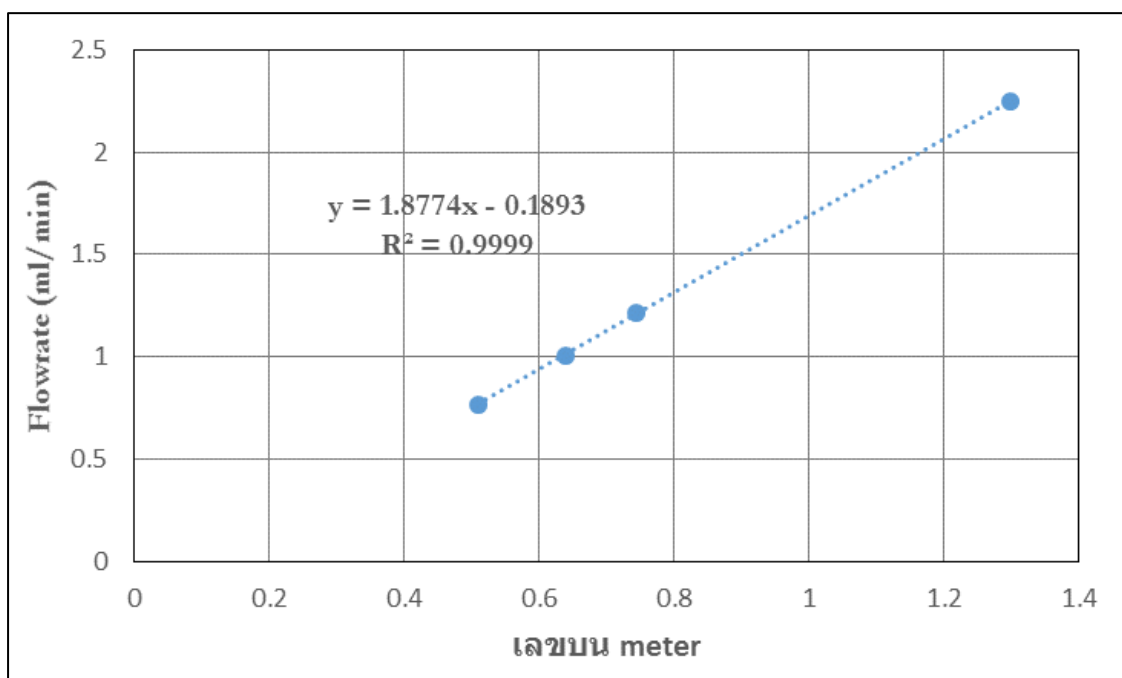
เมื่อต้องการความเข้มข้นของ SO_2 50 ppm หรือ NO 100 ppm โดยกำหนดให้อัตราการไหลรวมมีค่า 200 mL/min จะคำนวณได้ดังนี้

เมื่อต้องการ SO_2 ความเข้มข้น 50 ppm จะต้องป้อนก๊าซ SO_2 เข้าระบบคิดเป็นอัตราไหลของก๊าซเท่ากับ $\frac{50}{10000} \times 200 = 1 \text{ mL/min}$

เมื่อต้องการ NO ความเข้มข้น 100 ppm จะต้องป้อนก๊าซ NO เข้าระบบคิดเป็นอัตราไหลของก๊าซเท่ากับ $\frac{100}{10000} \times 200 = 2 \text{ mL/min}$

ค.3 การปรับเครื่องวัดอัตราการไหล (Flow meter) ของก๊าซ SO₂ และ NO

เนื่องจากการทำการทดลองจริงต้องใช้เครื่องวัดอัตราการไหล (Flow meter) ในการควบคุมอัตราการไหลของก๊าซที่จะเข้าระบบ ซึ่งอาจมีการคลาดเคลื่อนจึงต้องทำการสร้างกราฟมาตรฐานของเครื่องวัดอัตราการไหลเพื่อจะได้ตั้งอัตราการป้อนก๊าซได้ถูกต้องแม่นยำ แสดงดังรูป 39



รูปที่ 39 กราฟมาตรฐานของเครื่องวัดอัตราการไหลของ SO₂ และ NO

ตัวอย่างการคำนวณ

เมื่อต้องการอัตราการไหลของ SO₂ 1 mL/min จากกราฟแทนค่า y = 1 ดังนั้นต้องปรับเลข

$$\text{บนเครื่องวัดอัตราการไหล ให้เป็นเลข } \frac{1 + 0.1893}{1.8774} = 0.633$$

เมื่อต้องการอัตราการไหลของ NO 2 mL/min จากกราฟแทนค่า y = 2 ดังนั้นต้องปรับเลข

$$\text{บนเครื่องวัดอัตราการไหล ให้เป็นเลข } \frac{2 + 0.1893}{1.8774} = 1.166$$

ภาคผนวก ง

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

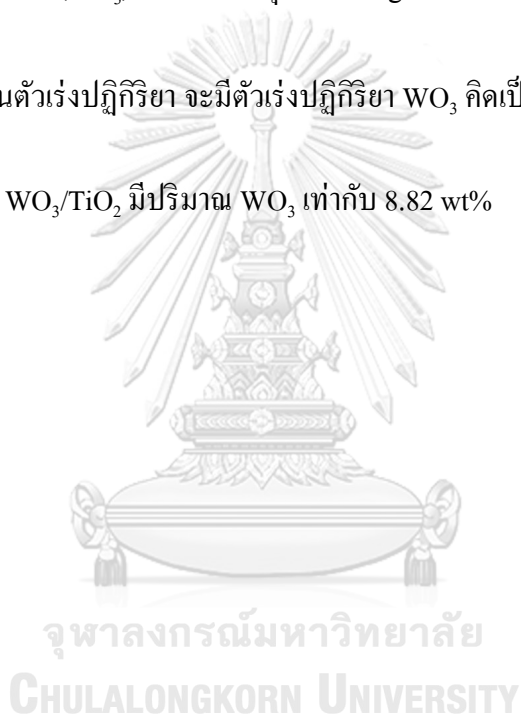
การคำนวณปริมาณโลหะทั้งสแตน (W) บนตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ด้วยเทคนิค SEM-EDX พบว่ามีปริมาณโลหะออกไซด์ W คิดเป็น 6.99 wt%

เมื่อ ทั้งสแตน (W) มีมวลโมเลกุล 183.84 g/mol

ทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) มีมวลโมเลกุล 231.84 g/mol

มี W คิดเป็น 6.99 g ในตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 คิดเป็น $\frac{6.99 \times 231.84}{183.84} = 8.82 \text{ g}$

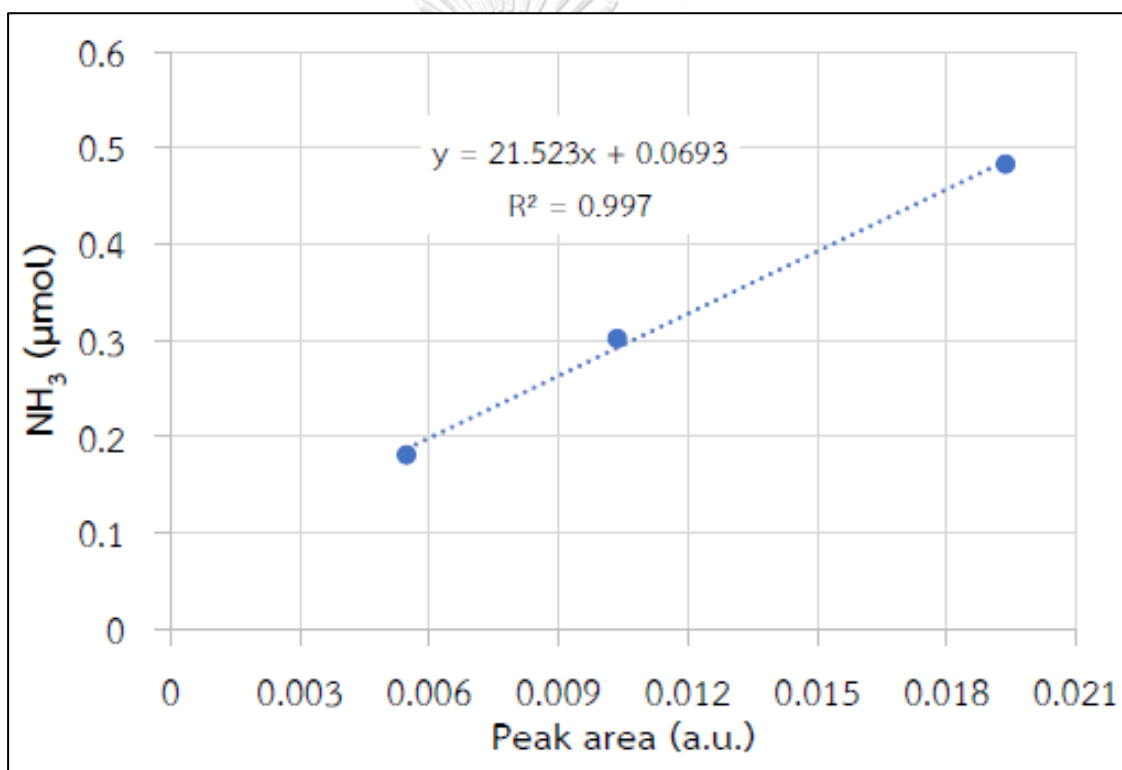
ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 มีปริมาณ WO_3 เท่ากับ 8.82 wt%



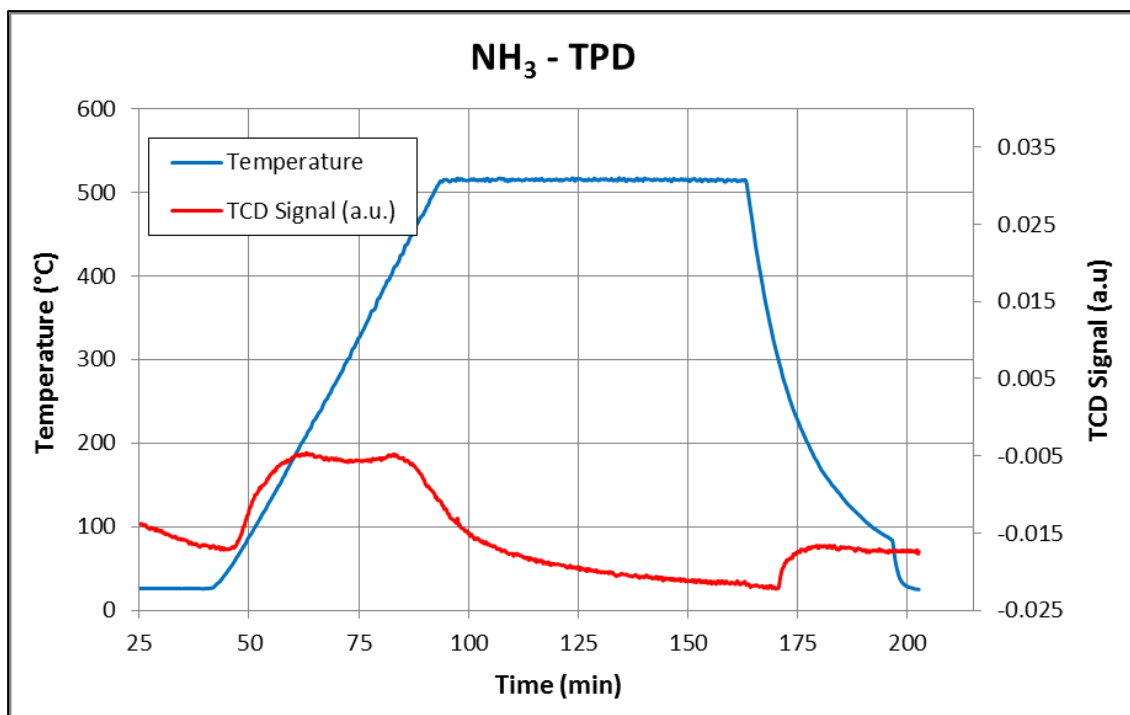
ภาคผนวก จ
การคำนวณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2
ด้วยเทคนิค NH_3 - TPD

จ.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 - TPD

การคำนวณปริมาณการคายของแอมโมเนีย เพื่อหาปริมาณที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเทคนิค NH_3 -TPD ให้เป็นปริมาณความเป็นกรด โดยใช้ Calibration curve ของแอมโมเนีย แสดงดังรูปที่ 40



รูปที่ 40 Calibration curve ของแอมโมเนีย



รูปที่ 41 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO₃/TiO₂

ภาคผนวก ฉ

ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ในระบบ SCR ที่สภาวะต่างๆ

ผลจากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) ในระบบ SCR ที่สภาวะต่างๆ ซึ่งจะแสดงผลออกมาเป็นค่า %Toluene conversion แสดงดังตารางที่ 9 - 12

ตารางที่ 9 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

Temperature	%Toluene conversion		
	O ₂ 3 vol%	O ₂ 12 vol%	O ₂ 21 vol%
150	0.10	1.02	5.05
200	6.57	5.96	6.85
250	11.12	15.14	14.72
300	13.66	24.88	25.39
350	29.47	44.63	50.20
375	63.74	75.06	73.59
400	74.66	86.95	87.86
425	84.84	90.82	91.09
450	88.18	94.62	94.89

ตารางที่ 10 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มีความเข้มข้นของ SO_2

25 ppm

Temperature	%Toluene conversion		
	O ₂ 3 vol%	O ₂ 12 vol%	O ₂ 21 vol%
150	0.13	1.48	9.61
200	7.17	7.29	12.06
250	13.95	16.19	15.04
300	17.26	25.30	26.33
350	31.10	45.29	52.13
375	62.32	74.52	72.26
400	78.86	89.10	86.28
425	89.16	93.03	92.04
450	90.02	95.07	95.26

ตารางที่ 11 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มีความเข้มข้นของ SO_2

50 ppm

Temperature	%Toluene conversion		
	O ₂ 3 vol%	O ₂ 12 vol%	O ₂ 21 vol%
150	0.38	1.53	9.02
200	7.61	7.40	13.51
250	15.23	14.87	18.02
300	22.62	26.61	26.75
350	37.37	46.22	51.18
375	61.44	73.61	71.92
400	79.14	88.45	86.03
425	88.40	92.37	93.42
450	90.71	94.49	97.12

ตารางที่ 12 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มีความเข้มข้นของ NO 100 ppm

Temperature	%Toluene conversion		
	O ₂ 3 vol%	O ₂ 12 vol%	O ₂ 21 vol%
150	5.73	13.95	11.51
200	13.26	19.52	17.94
250	19.51	26.81	26.78
300	27.69	34.91	39.85
350	51.47	61.69	76.48
375	71.81	81.70	90.34
400	82.87	90.18	94.84
425	88.23	93.45	95.80
450	92.38	95.39	96.85

ภาคผนวก ข

การคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์

แสดงค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic parameters) และผลจากการการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ ที่ได้จากผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) ในระบบ SCR ที่สภาวะต่าง ๆ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 แสดงดังตารางที่ 13 - 16

ตารางที่ 13 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

Temperature		1/T ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)	ln (k)		
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$		O_2 3 vol%	O_2 12 vol%	O_2 21 vol%
150	423	0.002364	2.01	4.19	5.54
200	473	0.002114	6.22	5.98	5.85
250	523	0.001912	6.77	6.97	6.66
300	573	0.001745	6.99	7.52	7.27
350	623	0.001605	7.85	8.25	8.14
375	648	0.001543	8.92	9.10	8.78
400	673	0.001486	9.22	9.48	9.24
425	698	0.001433	9.54	9.64	9.38
450	723	0.001383	9.67	9.85	9.59

ตารางที่ 14 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มี

ความเข้มข้นของ SO_2 25 ppm

Temperature		1/T ($^{\circ}K^{-1}$)	ln (k)		
$^{\circ}C$	$^{\circ}K$		O ₂ 3 vol%	O ₂ 12 vol%	O ₂ 21 vol%
150	423	0.002364	2.28	4.56	6.20
200	473	0.002114	6.31	6.19	6.45
250	523	0.001912	7.01	7.04	6.68
300	573	0.001745	7.24	7.54	7.31
350	623	0.001605	7.92	8.27	8.19
375	648	0.001543	8.88	9.09	8.75
400	673	0.001486	9.35	9.57	9.18
425	698	0.001433	9.71	9.75	9.42
450	723	0.001383	9.74	9.88	9.61

ตารางที่ 15 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มี

ความเข้มข้นของ SO_2 50 ppm

Temperature		1/T ($^{\circ}K^{-1}$)	ln (k)		
$^{\circ}C$	$^{\circ}K$		O ₂ 3 vol%	O ₂ 12 vol%	O ₂ 21 vol%
150	423	0.002364	3.4	4.60	6.14
200	473	0.002114	6.37	6.21	6.57
250	523	0.001912	7.11	6.95	6.88
300	573	0.001745	7.55	7.60	7.33
350	623	0.001605	8.15	8.30	8.16
375	648	0.001543	8.86	9.06	8.74
400	673	0.001486	9.36	9.54	9.17
425	698	0.001433	9.67	9.72	9.50
450	723	0.001383	9.77	9.84	9.76

ตารางที่ 16 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 ที่มี
ความเข้มข้นของ NO 100 ppm

Temperature		1/T ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)	ln (k)		
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$		O_2 3 vol%	O_2 12 vol%	O_2 21 vol%
150	423	0.002364	5.30	6.16	5.94
200	473	0.002114	6.18	6.53	6.42
250	523	0.001912	6.60	6.89	6.87
300	573	0.001745	7.00	7.21	7.36
350	623	0.001605	7.80	8.01	8.41
375	648	0.001543	8.36	8.58	8.89
400	673	0.001486	8.70	8.90	9.12
425	698	0.001433	8.89	9.06	9.19
450	723	0.001383	9.07	9.18	9.28

ภาคผนวก ข

การคำนวณด้วยโปรแกรม GNU-Octave ในปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอิน

การคำนวณผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสาร (%Conversion) ของโทลูอิน ด้วยโปรแกรม GNU-Octave (GUI) ver. 5.2.0 โดยอ้างอิงที่อุณหภูมิ 400 °C เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ จากผลการทดลองหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปของโทลูอินที่เกิดจากการออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 จะเป็นช่วงอุณหภูมิที่เกิดมาก โดยในการคำนวณจะอ้างอิงค่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา (k) จากที่ทดลองได้ในแต่ละสภาวะที่อุณหภูมิ 400 °C โดยกำหนดให้ค่าต่าง ๆ ดังนี้

- ค่าความหนาแน่นของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (bulk density) มีค่า 1000 kg/m^3
- ช่องว่างระหว่างอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา (void fraction) มีค่า 0.5
- พื้นที่หน้าตัดเครื่องปฏิกรณ์ มีค่า $3.85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$
- น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ มีค่า 0.001 kg
- ค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction) มีค่า 316 kJ/mol
(หาได้จาก Heat of formation ของปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอิน)
- ความหนาแน่นของอากาศ (gas density) มีค่า 1.1455 kg/m^3
- ค่าความจุความร้อนจำเพาะของอากาศ (C_p gas) มีค่า $1.5 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{K}$
- ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวม (Overall heat transfer coefficient; U) มีค่า $35 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{K}$

และทำการเปรียบเทียบค่าระหว่าง อัตราการไหลของก๊าซ (ปริมาตรต่อเวลา) ต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (Weight Hourly Space Velocity; WHSV) ที่ $0.001 - 0.005 \text{ S}^{-1}$ กับ %Conversion โดยมีตัวอย่างการเขียนโปรแกรมดังนี้

```

fCT.m rxnCT.m
1 function cdot=fCT(t,c);
2 k=0.04816; % m3/kgcat-s
3 bulkDen = 1000; % Kg/m3
4 voidfrac = 0.5; % Dimensionless
5 Abed = 0.0000385; % bed crosssectional area (m2)
6 w = 0.001; % cat.weight kg
7 WHSV = 0.001 % 1/s
8 deltaHR = 316; %KJ/mol
9 gasDen = 1.1455; % Kg/m3
10 Cpgas = 1.5; %KJ/Kg-K
11 U=35; % Overall heat transfer coefficient (W/m2-K)
12 Tw = 673.15; %K
13 dt = 0.007; %m
14 cdot=zeros(2,1);
15 cdot(1)=-((bulkDen*k*Abed*gasDen)/(w*voidfrac*WHSV))*c(1);
16 % dCT/dz = (kl*bulkDen/voidfrac*u)CT
17 cdot(2)=-((bulkDen*deltaHR*k*Abed)/(voidfrac*WHSV*w*Cpgas))*c(1)- ((4*U*Abed*(c(2)-Tw))/(voidfrac*WHSV*w*Cpgas*dt));
18 % ((bulkDen*deltaHR*k)/(voidfrac*u*gasDen*Cpgas))*c(1)- ((4*U*(c(2)-Tw))/(voidfrac*u*gasDen*Cpgas*dt))
19 end

fCT.m rxnCT.m
1 filename = "resultfCT.txt";
2 fid = fopen("resultfCT.txt","w");
3 [z,A] = ode15s(@fCT, [0,0.001], [1,308.15]);
4 plot(z,A)
5 xlabel("bed lenght")
6 legend("CT", "Temperature")
7 save("resultfCT.txt", "z", "A");
8 fclose(fid);

```

รูปที่ 42 รูปแบบการเขียน โปรแกรม GNU-Octave ในการกำหนดตัวแปร และสมการที่ใช้ในการคำนวณ

```

fCT.m rxnCT.m resultfCT.txt
1 # Created by Octave 6.2.0, Thu May 13 02:18:51 2021 GMT <unknown@DESKTOP-3E6R948>
2 # name: z
3 # type: matrix
4 # rows: 67
5 # columns: 1
6 0
7 9.765624999999999e-10
8 1.953124999999999e-09
9 3.906249999999999e-09
10 7.812499999999999e-09
11 1.562499999999999e-08
12 3.124999999999999e-08
13 4.687500000000001e-08
14 7.812499999999999e-08
15 1.062499999999999e-07
16 1.343749999999999e-07
17 1.624999999999999e-07
18 2.187499999999997e-07
19 2.749999999999996e-07
20 3.312499999999995e-07
21 4.437499999999993e-07
22 5.562499999999997e-07
23 6.687499999999995e-07
24 7.812499999999993e-07
25 1.006249999999999e-06
26 1.231249999999999e-06
27 1.5016130889690413e-06
28 1.7719761779380827e-06
29 2.0423392669071238e-06
30 2.312702355876165e-06
31 2.5830654448452062e-06

```

รูปที่ 43 ตัวอย่างรูปผลลัพธ์ที่ได้จากการใช้โปรแกรม GNU-Octave ในการคำนวณ

บรรณานุกรม

1. Udron, L. and T. Turek, *Catalysis of Reduction and Oxidation Reactions for Application in Gas Particle Filters*. 2002.
2. Liotta, L.F., *Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. **100**(3): p. 403-412.
3. Siamroommate. *Toluene, production, utilization and toluene poisoning*. 2020 [cited 2021 Feb 3]; Available from: <https://siamroommate.com/>.
4. Thiravirojana Thetkathuek, A., สารโทลูอิน : การประเมินการรับสัมผัสและผลกระทบต่อสุขภาพ *Toluene: Exposure Assessment and Health Effect*. Naresuan University Journal: Science and Technology (NUJST), 2013(2): p. 101-111%V 20.
5. Chullasuk, P., N. Onchang, A. Jamklang, N. Srisantisang, T. Hirunruang, P. Wangkum, and W. Phongprasert, *Volatile Organic Compounds : VOCs*. Academic Guide VOCs, 2012. **1**(1): p. 1-96.
6. Sueadee, W., *Volatile Organic Compounds (VOCs) Management Guideline*. ftipc, 2012 Sep. **310**: p. 1-167.
7. Traikanmanmati, J., *Kinetics Parameters Evaluation of Toluene Oxidation over WO₃/TiO₂ Catalyst Designed for Selective Catalytic Reaction*. Thesis (M.Eng.) Chulalongkorn University, 2019.
8. Wikipedia. *Toluene*. 2019 Aug 26 [cited 2021 Feb 3]; Available from: <https://th.wikipedia.org/>.
9. Pornchalermping, P. and N. Rattanapanont. *Oxidation reaction / oxidation reaction*. 2010 [cited 2021 Feb 2]; Available from: <http://www.foodnetworksolution.com/>.
10. Ge, H., G. Chen, Q. Yuan, and H. Li, *Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor*. *Catalysis Today*, 2005. **110**(1): p. 171-178.
11. Cant, N.W., D.E. Angove, and D.C. Chambers, *Nitrous oxide formation during the reaction of simulated exhaust streams over rhodium, platinum and palladium catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. **17**(1): p. 63-73.
12. Kamal, M.S., S.A. Razzak, and M.M. Hossain, *Catalytic oxidation of volatile organic*

- compounds (VOCs) – A review*. Atmospheric Environment, 2016. **140**: p. 117-134.
13. Vejchakul, N., การกำจัดสารอินทรีย์ในน้ำนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์. Teechnology Promotion, 2012 Mar. **38**(221): p. 53-55.
 14. R., S.N., *Support Vanadium Oxide Catalysts in Oxidation and Oxidative Dehydrogenation Reactions: Structure and Catalyst*. University of Pure, 2004 Apr. **1**: p. 1-178.
 15. Busca, G., M. Baldi, C. Pistarino, J.M. Gallardo, V. Sanchez, E. Finocchio, G. Romezzano, F. Bregani, and G.P. Toledo, *Evaluation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs*. Catalysis Today, 1999. **53**(4): p. 525-533.
 16. Jin, R., X. Xia, W. Dai, J.F. Deng, and H. Li, *An effective heterogeneous WO₃/TiO₂-SiO₂ catalyst for selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by H₂O₂*. Catalysis Letters, 1999. **62**(2): p. 201-207.
 17. Tsukamoto, D., Y. Shiraishi, and T. Hirai, *Selective side-chain oxidation of alkyl-substituted aromatics on TiO₂ partially coated with WO₃ as a photocatalyst*. Catal. Sci. Technol., 2013. **3**.
 18. Genty, E., S. Siffert, and R. Cousin, *Investigation of reaction mechanism and kinetic modelling for the toluene total oxidation in presence of CoAlCe catalyst*. Catalysis Today, 2019. **333**: p. 28-35.
 19. Dahlin, S., J. Englund, H. Malm, M. Feigel, B. Westerberg, F. Regali, M. Skoglundh, and L.J. Pettersson, *Effect of biofuel- and lube oil-originated sulfur and phosphorus on the performance of Cu-SSZ-13 and V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalysts*. Catalysis Today, 2021. **360**: p. 326-339.
 20. Zhang, Y., L. Wang, J. Li, H. Zhang, H. Xu, R. Xiao, and L. Yang, *Promotional roles of ZrO₂ and WO₃ in V₂O₅-WO₃/TiO₂-ZrO₂ catalysts for NO_x reduction by NH₃: Catalytic performance, morphology, and reaction mechanism*. Chinese Journal of Catalysis, 2016. **37**(11): p. 1918-1930.
 21. Rauch, D., G. Albrecht, D. Kubinski, and R. Moos, *A microwave-based method to monitor the ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **165**: p. 36-42.
 22. Kong, M., Q. Liu, L. Jiang, F. Guo, S. Ren, L. Yao, and J. Yang, *Property influence and poisoning mechanism of HgCl₂ on V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR-DeNO_x catalysts*. Catalysis

- Communications, 2016. **85**: p. 34-38.
23. Choudhary, V., G. Deshmukh, and P.P. Mishra, *Kinetics of the Complete Combustion of Dilute Propane and Toluene over Iron-Doped ZrO₂ Catalyst*. Energy & Fuels - ENERGY & FUELS, 2004. **19**.
24. Imorapantee, N., *Enhanced Selective Catalytic Reduction and Toluene Combustion Activities of V₂O₅/TiO₂ Catalyst by Sulfuric Acid Treatment*. Thesis (M.Eng.) Chulalongkorn University, 2016.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	วีรวิษ เตชสว่างศ์
วัน เดือน ปี เกิด	17 สิงหาคม 2539
วุฒิการศึกษา	สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษา ณ โรงเรียนอัสสัมชัญธนบุรี และได้สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยมหิดลในปี พ.ศ. 2562
ที่อยู่ปัจจุบัน	254/259 แขวงค้อกสองไร่โซน p48 ถ.เพชรเกษม แขวงบางหว้า เขตภาษีเจริญ กรุงเทพฯ 10160



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY