

การกำจัดเบนซีนในก๊าซไอเสียด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์  
และโมลิบดีนัมออกไซด์ บนตัวรองรับไทเทเนียม



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2558  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REMOVAL OF BENZENE FROM EXHAUST GAS BY CATALYTIC OXIDATION OVER  
IRON OXIDE AND MOLYBDENUM OXIDE CATALYSTS SUPPORTED ON TITANIA

Mr. Kanin Selamassakul



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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การกำจัดเบนซีนในก๊าซไอเสียด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์และโมลิบดีนัม ออกไซด์ บนตัวรองรับไทเทเนียม
โดย	นายคณิน เสลามาศสกุล
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรวัช)

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

.....กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(อาจารย์ ดร.ธงชัย กลิ่นหรั่ง)

คณิน เสลามาศสกุล : การกำจัดเบนซีนในก๊าซไอเสียด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์และโมลิบดีนัมออกไซด์ บนตัวรองรับไทเทเนีย (REMOVAL OF BENZENE FROM EXHAUST GAS BY CATALYTIC OXIDATION OVER IRON OXIDE AND MOLYBDENUM OXIDE CATALYSTS SUPPORTED ON TITANIA) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ธรราร มงคลศรี, 70 หน้า.

ปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้ในการกำจัดเบนซีนที่ปนอยู่ในก๊าซไอเสียจากแหล่งกำเนิดอยู่กับที่ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ประกอบด้วย เหล็กออกไซด์ และโมลิบดีนัมออกไซด์ บนตัวรองรับไทเทเนียชนิด P25 ซึ่งเตรียมได้จากวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิค Nitrogen Physisorption, Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), X-ray diffraction (XRD), pyridine adsorption และ  $\text{NH}_3$  Temperature Programmed Desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD) การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดเบนซีนและไนตริกออกไซด์ (NO) แบ่งเป็น 3 ระบบ ได้แก่ ระบบการกำจัดเบนซีน, ระบบการกำจัด NO และระบบการกำจัดรวม จากการทดลองพบว่า ในช่วงอุณหภูมิปฏิกิริยา 250-300°C ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในระบบการกำจัดเบนซีน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในระบบการกำจัด NO ซึ่งที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 300°C มีค่า %NO conversion เท่ากับ 51.14% และ ในระบบการกำจัดรวมพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมมากที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนที่สูง และ มีความสามารถในการเปลี่ยนเบนซีนไป  $\text{CO}_2$  ได้เกือบทั้งหมด ถึงแม้ว่าในส่วนของการกำจัด NO จะมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมออกไซด์เล็กน้อยก็ตาม

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2558

# # 5770131021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: BENZENE / NITRIC OXIDE / CATALYTIC OXIDATION / SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR) / BIFUNCTIONAL CATALYSTS

KANIN SELAMASSAKUL: REMOVAL OF BENZENE FROM EXHAUST GAS BY CATALYTIC OXIDATION OVER IRON OXIDE AND MOLYBDENUM OXIDE CATALYSTS SUPPORTED ON TITANIA. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 70 pp.

Catalytic oxidations are used for eliminating benzene in exhaust gas.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3$  catalysts supported on  $\text{TiO}_2$  (P25) which are prepared using wet impregnation method are selected. Nitrogen Physisorption, Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), X-ray diffraction (XRD), pyridine adsorption, and  $\text{NH}_3$  Temperature Programmed Desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD) are used for characterizing the catalysts. Three systems, i.e. benzene oxidation, selective catalytic reduction of nitric oxide (NO), and simultaneous benzene and NO reduction are employed. The investigation found that  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  catalyst is the best catalyst for benzene destruction system in the reaction temperature range 250-300°C.  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  catalyst is the best catalyst for SCR system that shows 51.14 %conversion of NO at 300°C. For mixed system,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  catalyst is a suitable catalyst for both benzene and NO removal because the catalyst has a high performance for benzene eliminating as well as an ability to convert benzene to  $\text{CO}_2$  although its attribute to NO removal is slightly lower than  $\text{MoO}_3$  catalyst.

Department: Chemical Engineering      Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Engineering      Advisor's Signature .....

Academic Year: 2015

## กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ บิดา มารดา รวมถึงครอบครัวของข้าพเจ้าที่เป็นกำลังใจให้แก่ข้าพเจ้าอย่างสม่ำเสมอ อีกทั้งยังคอยสนับสนุนทั้งด้านการเงิน การศึกษา และ คำแนะนำต่าง ๆ นอกจากนี้ งานวิจัยนี้จะสำเร็จแบบสมบูรณ์ไม่ได้ หากขาดคำชี้แนะและความช่วยเหลือจากรองศาสตราจารย์ ดร. ธีรธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัยและวิทยานิพนธ์ ที่เป็นผู้คอยจุดประกายความคิด และ มอบความรู้ทั้งด้านวิชาการและความรู้รอบตัวต่าง ๆ ที่มีประโยชน์ต่อการดำเนินชีวิต

ขอขอบพระคุณกรรมการสอบโครงร่างและปกป้องวิทยานิพนธ์ ซึ่งประกอบด้วย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธารชวิช รองศาสตราจารย์ ดร. ธีรธร มงคลศรี อาจารย์ ดร. พลัง บำรุงสกุลสวัสดิ์ และ อาจารย์ ดร. ชงชัย กลิ่นหรั่ง ที่ให้คำแนะนำ ชี้แจงวิธีการปรับปรุงแก้ไข ตลอดจนเติมเต็มส่วนต่าง ๆ ให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์

สุดท้ายข้าพเจ้าขอขอบคุณสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท.(วังน้อย) ในเครือของบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ให้การสนับสนุนด้านเงินทุนสำหรับงานวิจัยนี้ ซึ่งเป็นการส่งเสริมให้เกิดงานวิจัยใหม่ที่ก่อประโยชน์แก่สังคมและสิ่งแวดล้อมสืบไป

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 สาเหตุและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ปฏิบัติการออกซิไดซ์เบนซีน.....	4
2.2 ปฏิบัติการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH <sub>3</sub> .....	4
2.3 ปฏิบัติการแอมโมเนียออกซิเดชัน.....	5
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	6
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
บทที่ 3 อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีการดำเนินงานวิจัย.....	9
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว.....	9
3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม.....	10
3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11

3.2.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption.....	11
3.2.2 การหาปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP.....	11
3.2.3 การศึกษาารูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	12
3.2.4 การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เทคนิค pyridine adsorption และ NH <sub>3</sub> -TPD .....	12
3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	13
3.3.1 สารเคมีและก๊าซที่ใช้ในการทดลอง .....	13
3.3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	13
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์และทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ .....	17
4.1.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N <sub>2</sub> Physisorption.....	17
4.1.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP.....	18
4.1.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	18
4.1.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption และ NH <sub>3</sub> -TPD .....	19
4.2 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา .....	22
4.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบการกำจัดเบนซีน.....	22
4.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบ SCR.....	27
4.2.3 การทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบกำจัดรวม.....	31
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	43
5.1 สรุปผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	43
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	44
รายการอ้างอิง .....	45
ภาคผนวก ก การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	49



ภาคผนวก ข การคำนวณสำหรับการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา .....	51
ข.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค $N_2$ Physisorption .....	51
ข.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP .....	55
ข.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption และ $NH_3$ -TPD .....	56
ภาคผนวก ค การคำนวณในส่วนของการทดลอง .....	62
ค.1 การคำนวณหาค่า %Benzene conversion .....	62
ค.2 การคำนวณหาค่า %Benzene conversion to $CO_2$ .....	65
ค.3 การคำนวณหา % NO conversion และ NO (ppm) จากปฏิกิริยาข้างเคียง .....	68
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	70



## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	การสืบค้นและรวบรวมข้อมูลของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
ตารางที่ 3.2	สารเคมี/ก๊าซที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
ตารางที่ 4.1	ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวแบบ single point BET ของตัวรองรับไทเทเนียและตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด .....	17
ตารางที่ 4.2	ผลการวิเคราะห์การวัดปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด .....	18
ตารางที่ 4.3	ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
ตารางที่ 4.4	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบการกำจัดเบนซีน .....	23
ตารางที่ 4.5	%NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) ที่เกิดจากปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด.....	28
ตารางที่ 4.6	%Benzene conversion และ คาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดในระบบกำจัดรวม.....	32
ตารางที่ 4.7	%NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบกำจัดรวม.....	38
ตารางที่ 5.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในแต่ละระบบ .....	43
ตารางที่ ข.1	แสดงค่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> .....	51
ตารางที่ ข.2	แสดงค่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	52
ตารางที่ ข.3	แสดงค่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	53
ตารางที่ ข.4	แสดงค่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ..	54
ตารางที่ ข.5	แสดงผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพรีตินของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> .....	57
ตารางที่ ข.6	แสดงผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพรีตินของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .	57
ตารางที่ ข.7	แสดงผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพรีตินของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .	57

ตารางที่ ข.8	แสดงผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริตินของตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe_2O_3 - MoO_3/TiO_2$ .....	57
ตารางที่ ข.9	พื้นที่ใต้กราฟ $NH_3$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	58
ตารางที่ ข.10	แสดงผลการคำนวณปริมาณการคายซับของ $NH_3$ ของตัวรองรับ $TiO_2$ .....	60
ตารางที่ ข.11	แสดงผลการคำนวณปริมาณการคายซับของ $NH_3$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe_2O_3/TiO_2$ .....	60
ตารางที่ ข.12	แสดงผลการคำนวณปริมาณการคายซับของ $NH_3$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $MoO_3/TiO_2$ .....	60
ตารางที่ ข.13	แสดงผลการคำนวณปริมาณการคายซับของ $NH_3$ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe_2O_3 - MoO_3/TiO_2$ .....	61
ตารางที่ ค.1	แสดงผลการคำนวณของเบนซินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm).....	62
ตารางที่ ค.2	แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ $CO_2$ ที่ช่วงความเข้มข้นสูง.....	65
ตารางที่ ค.3	แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ $CO_2$ ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ.....	66

## สารบัญรูป

รูปที่ 2.1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิ และ %NO <sub>x</sub> conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> Oxidation .....	6
รูปที่ 4.1	เปรียบเทียบผล XRD-pattern ของตัวรองรับไทเทเนียมและตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ....	19
รูปที่ 4.2	NH <sub>3</sub> -TPD pattern ของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> .....	20
รูปที่ 4.3	NH <sub>3</sub> -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	21
รูปที่ 4.4	NH <sub>3</sub> -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	21
รูปที่ 4.5	NH <sub>3</sub> -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	22
รูปที่ 4.6	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> ในระบบการกำจัดเบนซีน .....	24
รูปที่ 4.7	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบการกำจัดเบนซีน .....	25
รูปที่ 4.8	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบการกำจัดเบนซีน .....	25
รูปที่ 4.9	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบการกำจัดเบนซีน .....	26
รูปที่ 4.10	เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ภายในระบบการกำจัดเบนซีน .....	26
รูปที่ 4.11	%NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> oxidation ของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> ในระบบ SCR .....	28
รูปที่ 4.12	%NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบ SCR .....	29
รูปที่ 4.13	%NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> oxidation ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบ SCR.....	29

รูปที่ 4.14	%NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> oxidation ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบ SCR.....	30
รูปที่ 4.15	เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ภายในระบบ SCR.....	30
รูปที่ 4.16	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวม .....	32
รูปที่ 4.17	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวม.....	33
รูปที่ 4.18	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวม.....	33
รูปที่ 4.19	%Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO <sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบการกำจัดรวม.....	34
รูปที่ 4.20	แบบจำลองกลไกการสลายเบนซีนเป็น CO <sub>2</sub> .....	35
รูปที่ 4.21	เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบกำจัดเบนซีน .....	35
รูปที่ 4.22	เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบกำจัดเบนซีน .....	36
รูปที่ 4.23	เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบกำจัดเบนซีน .....	36
รูปที่ 4.24	เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบกำจัดเบนซีน .....	37
รูปที่ 4.25	เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบกำจัดรวม.....	37
รูปที่ 4.26	เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบ SCR.....	39
รูปที่ 4.27	เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบ SCR.....	39

รูปที่ 4.28	เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ในระบบกำจัดรวมและระบบ SCR.....	40
รูปที่ 4.29	เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ในระบบกำจัดรวมและระบบ SCR.....	40
รูปที่ 4.30	เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ในระบบกำจัดรวมและระบบ SCR.....	41
รูปที่ ข.1	Calibration curve ของ $\text{NH}_3$ ช่วงความเข้มข้นต่ำ (0.1-0.7 $\mu\text{mol}$ ).....	59
รูปที่ ข.2	Calibration curve ของ $\text{NH}_3$ ช่วงความเข้มข้นสูง (3-10 $\mu\text{mol}$ ).....	60
รูปที่ ค.1	Calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นต่ำ (0 – 120 ppm).....	63
รูปที่ ค.2	Calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นสูง (100 – 800 ppm).....	63
รูปที่ ค.3	ตัวอย่างข้อมูลที่วัดได้จาก FID ซึ่งแสดงตำแหน่งที่เกิดพีค และพื้นที่ใต้กราฟของเบนซีนทั้ง ขาเข้าและออกจากท่อปฏิกรณ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 350°C .....	64
รูปที่ ค.4	Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm) TCD current 100 mA.....	65
รูปที่ ค.5	Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm) TCD current 120 mA อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C อุณหภูมิ TCD 150°C.....	66
รูปที่ ค.6	ตัวอย่างข้อมูลที่วัดได้จาก TCD ซึ่งแสดงตำแหน่งที่เกิดพีคและพื้นที่ใต้กราฟของ $\text{CO}_2$ ทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ที่อุณหภูมิ 400°C ....	67
รูปที่ ค.7	การเปลี่ยนแปลงของพีค NO ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .....	68
รูปที่ ค.8	การเกิดพีคของ NO เนื่องจากปฏิกิริยา $\text{NH}_3$ oxidation ที่อุณหภูมิสูง (450°C) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .....	69

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 สาเหตุและความสำคัญของปัญหา

ก๊าซไอเสีย (exhaust gas) เป็นมลพิษทางอากาศอย่างหนึ่งที่ทำลายสิ่งแวดล้อมในวงกว้าง มักเกิดจากกระบวนการเผาไหม้จากเครื่องยนต์ หรือ ในภาคอุตสาหกรรม องค์ประกอบหลักของก๊าซไอเสีย คือ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) และ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) และ เนื่องจากก๊าซไอเสียจากกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าของโรงแยกก๊าซธรรมชาติแห่งหนึ่ง มีสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอนปะปนอยู่ โดยหนึ่งในนั้นคือสารเบนซินที่มีความเป็นอันตรายสูง ดังนั้นจึงต้องทำการกำจัดสารเบนซินพร้อมกับการกำจัดก๊าซไอเสียก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ การกำจัดเบนซินจะใช้วิธีการออกซิไดซ์เบนซินให้เป็นสารอินทรีย์ตัวอื่นที่มีความเป็นพิษหรือมีความเป็นอันตรายน้อยกว่า และการทดลองนี้จะจำลองก๊าซไอเสียจากเครื่องยนต์กักเก็บก๊าซที่ไม่มีการปะปนของซีไอที่สามารถเคลือบหรือหลอมเข้ากับตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อนสูง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลงได้ นอกจากนี้ เนื่องจากก๊าซไอเสียจากโรงงานมีอุณหภูมิและความดันต่ำ ดังนั้นจึงต้องระวังกการเกิดความดันด้านทานการไหลที่สูงทางด้านปลายน้ำ

เบนซิน เป็นสารอินทรีย์ในตระกูล BTX ที่มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีความดันไอสูงหรือ ระเหยเป็นไอได้ง่าย ประโยชน์ของเบนซินคือนำมาใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมต่าง ๆ อาทิ อุตสาหกรรมยาฆ่าแมลง สี สีย้อมผ้า พลาสติก ผงซักฟอก และ หมึกพิมพ์ เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามเบนซินถูกจัดเป็นสารวัตถุอันตรายประเภทที่ 3 ตามพรบ. วัตถุอันตราย พ.ศ. 2535 ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อร่างกายของมนุษย์ หากได้รับปริมาณมากอาจเป็นอันตรายร้ายแรงถึงขั้นเสียชีวิตได้ หรือ ในระยะยาวอาจก่อให้เกิดโรคมะเร็งเม็ดเลือดขาวได้ นอกจากนี้โครงสร้างของเบนซินมีลักษณะเป็นวงแหวนอะโรมาติกที่เกิดจากอะตอมคาร์บอน 6 อะตอมต่อกันเป็นวงที่โครงสร้างมีเสถียรภาพสูง ดังนั้นการสลายพันธะวงแหวนเบนซินจึงทำได้ยากกว่าสารอินทรีย์ที่มีลักษณะโครงสร้างเชิงเส้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ถูกเลือกใช้ในการกำจัดเบนซินและ  $\text{NO}$  ในงานวิจัยนี้ คือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MoO}_3$  เหตุที่เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองต่างมีคุณลักษณะที่โดดเด่นแตกต่างกัน คือ  $\text{MoO}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในระบบการ

กำจัด  $\text{NO}_x$  ในช่วงอุณหภูมิต่ำ (250-300°C) [1-6] ส่วน  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี ในการกำจัดสารจำพวกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งรวมถึงเบนซีน และ ข้อดีของโครงสร้างแบบออกไซด์ คือ สามารถทำปฏิกิริยาได้ในสถานะที่มีปริมาณของก๊าซออกซิเจนมากเกินไป นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ยังมีต้นทุนที่ต่ำ (low cost) มีความเสถียร (high stability) ไม่เป็นพิษต่อ (non-toxicity) [7-9]

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโมลิบดีนัมออกไซด์, เหล็กออกไซด์ และ ออกไซด์ผสมของโลหะ 2 ชนิดนี้ ในปฏิกิริยากำจัดเบนซีนและ NO

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาและทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและ NO ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว คือ เหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ) และ โมลิบดีนัมออกไซด์ ( $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม คือ เหล็กออกไซด์ - โมลิบดีนัมออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ) ใช้ตัวรองรับเป็นไทเทเนียม ชนิด P25 ในเชิงพาณิชย์ โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation)

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ จะใช้เทคนิควิเคราะห์ ซึ่งประกอบด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption, Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), X-ray diffraction (XRD), pyridine adsorption และ  $\text{NH}_3$  Temperature Programmed Desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD)

องค์ประกอบของก๊าซจำลองที่ใช้ในการทดลอง ประกอบด้วย เบนซีน 120 ppm, NO 120 ppm,  $\text{NH}_3$  120 ppm,  $\text{SO}_2$  30 ppm,  $\text{O}_2$  15 vol.% และ ไอน้ำ 15 vol.% โดยจะใช้ก๊าซไนโตรเจนในการปรับอัตราการไหลของก๊าซรวมให้เท่ากับ 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 120 ถึง 450°C ส่วนของการกำจัดเบนซีน ทำการคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของเบนซีน (%Benzene conversion) และ ค่าร้อยละการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Benzene conversion to  $\text{CO}_2$ ) ในส่วนของการกำจัด NO จะคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนของไนตริกออกไซด์ (%NO conversion) และปริมาณของ NO (ppm) ที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียง



วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะแบ่งเนื้อหาออกเป็นบท ๆ ซึ่งประกอบด้วย

บทที่ 1 สาเหตุและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ และ ขอบเขตงานวิจัย

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และ การทดสอบประสิทธิภาพในการ  
กำจัดเบนซีนและ NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและ  
NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และ ข้อเสนอแนะ

และส่วนท้ายของเล่มวิทยานิพนธ์ เป็นส่วนของภาคผนวกซึ่งรวบรวมการคำนวณและเนื้อหาส่วนที่  
เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไว้



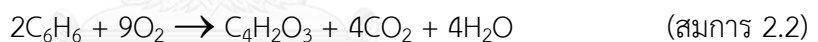
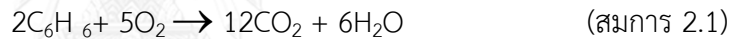
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนของทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน และ ปฏิกิริยาการรีดิวซ์ NO ด้วย NH<sub>3</sub> แสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 2.1 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน

เบนซีน เป็นสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ง่าย และมีความเป็นอันตรายต่อมนุษย์ การกำจัดเบนซีนทำได้ยาก เนื่องจากต้องทำลายพันธะวงแหวนอะโรมาติกโดยตรง ซึ่งเป็นพันธะที่มีความเสถียรและแข็งแรง ดังนั้นจึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะออกไซด์ ช่วยในการออกซิไดซ์เบนซีน โดยปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดเบนซีน ประกอบด้วย ปฏิกิริยาการเผาไหม้สมบูรณ์ (combustion หรือ total oxidation) และ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แบบบางส่วน (partial oxidation) ดังแสดงในสมการที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ

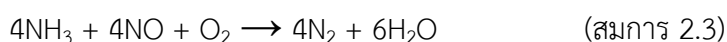


การสลายตัวของเบนซีน สามารถเปลี่ยนโครงสร้างโดยการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) และ น้ำ หรือ อาจเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งจะเปลี่ยนไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนอื่นที่มีโครงสร้างขนาดเล็กลง ซึ่งจากสมการที่ 2.2 เป็นการยกตัวอย่างผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งที่สามารถเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ คือ สารมาเลอิก แอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) นอกจากนี้สารที่เกิดจากการสลายตัวของเบนซีนที่ไม่ใช่ CO<sub>2</sub> หรือบางครั้งเรียกว่าสารออกซิจีเนต (oxygenates) อาจเกิดสลายตัวแบบต่อเนื่องได้ด้วยตัวออกซิไดซ์ชนิดอื่นนอกเหนือจากก๊าซออกซิเจนและให้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซ CO<sub>2</sub> ในที่สุด

#### 2.2 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH<sub>3</sub>

ก๊าซไอเสียส่วนมากจะมีก๊าซ NO<sub>x</sub> และ SO<sub>2</sub> เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งก๊าซเหล่านี้ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ เช่น ฝนกรด ควันพิษ และ เป็นส่วนหนึ่งของการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (greenhouse effect) โดยก๊าซเหล่านี้มักเกิดขึ้นระหว่างการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล โดยก๊าซ NO<sub>x</sub>

ยังประกอบด้วยก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ หรือบางครั้งเรียกว่า ไนตริกออกไซด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลัก, ไนโตรเจนไดออกไซด์ และ ไนตรัสออกไซด์ โดยในงานวิจัยนี้จะให้ความสนใจในการกำจัดก๊าซ NO เป็นหลัก เนื่องจากมีสัดส่วนในปริมาณที่มากกว่า  $\text{NO}_x$  ตัวอื่น ๆ ส่วนเทคนิคที่ได้รับความนิยมใช้ในการกำจัด NO คือ ปฏิกริยาการรีดิวซ์ NO แบบเลือกเกิดด้วย  $\text{NH}_3$  (Selective Catalytic Reduction ; SCR) ดังแสดงในสมการที่ 2.3



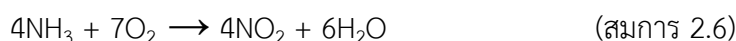
แม้ว่าปฏิกริยาปฏิกริยาการรีดิวซ์ NO แบบเลือกเกิดด้วย  $\text{NH}_3$  จะมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด NO แต่มักเกิดปฏิกริยาข้างเคียงขึ้นด้วยเสมอ เช่น ปฏิกริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ( $\text{NH}_3$  oxidation) และปฏิกริยาซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกซิเดชัน ( $\text{SO}_2$  oxidation) เป็นต้น ซึ่งปฏิกริยาข้างเคียงทั้งสองจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ลดลง และ ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ

### 2.3 ปฏิกริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน

ปฏิกริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ( $\text{NH}_3$  Oxidation) เป็นปฏิกริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกริยา SCR กำจัด NO ซึ่งปฏิกริยาข้างเคียงนี้มักจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า  $350^\circ\text{C}$  โดยปฏิกริยาดังกล่าว  $\text{NH}_3$  จะถูกออกซิไดซ์ด้วย  $\text{O}_2$  เกิดผลิตภัณฑ์หลักเป็นก๊าซ  $\text{N}_2$  และ ไอน้ำ ดังแสดงในสมการที่ 2.4

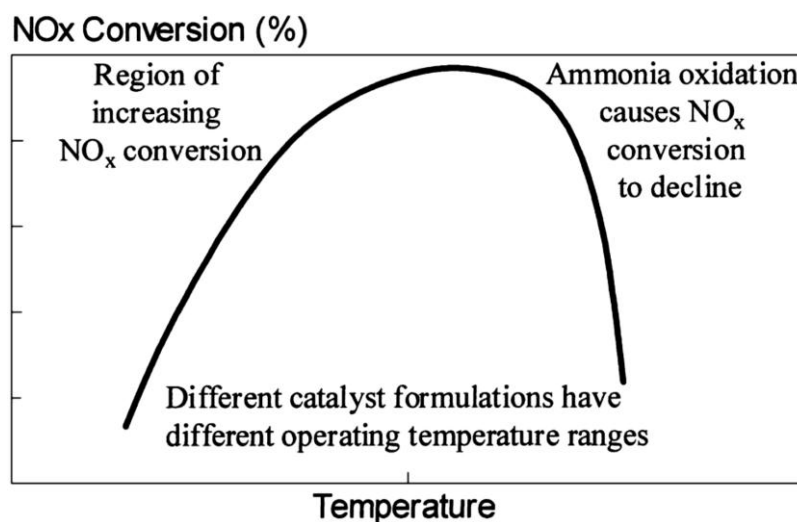


นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกริยาข้างเคียงย่อยอื่น ๆ ซึ่งก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ เช่น NO,  $\text{NO}_2$  และ  $\text{N}_2\text{O}$  ดังแสดงในสมการที่ 2.5-2.7



ที่สภาวะอุณหภูมิสูง มักเกิดปฏิกริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ซึ่งนอกจากจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็น NO ภายในระบบมากขึ้นแล้ว ยังส่งผลให้ปริมาณแอมโมเนีย จำนวนหนึ่งถูกใช้ไปในปฏิกริยาข้างเคียงนี้ ทำให้ปริมาณแอมโมเนียที่จำเป็นในปฏิกริยาการกำจัด NO มีปริมาณน้อยลง

ซึ่งจะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ลดลง (%NO conversion ต่ำลง) ด้วย โดยภายในระบบ ปฏิบัติการกำจัดไนตริกออกไซด์ จะแบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และ ช่วงที่เกิดปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$  Oxidation ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.1 [10]



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิ และ %NO<sub>x</sub> conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$  Oxidation

#### 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยความสามารถในการกำจัดเบนซีนและก๊าซไนตริกออกไซด์ จะขึ้นอยู่กับความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (acid strength) และ ปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (acid sites) ของโลหะออกไซด์แต่ละชนิด ในส่วนของตัวรองรับที่ใช้เป็นไทเทเนีย ชนิด P25 ที่มีโครงสร้างผสมระหว่างเฟสอะนาเทส (Anatase phase) กับ เฟสรูไทล์ (Rutile phase) เนื่องจากไทเทเนียมีบางโครงสร้างเช่น เฟสอะนาเทส ซึ่งเป็นโครงสร้างกึ่งเสถียร (metastable) ในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องคำนึงถึงอุณหภูมิและความดันที่ใช้ โดยหากใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงเกินไป จะทำให้ไทเทเนียเปลี่ยนจากเฟสอะนาเทสไปเป็น รูไทล์ หรือ บล็อกไคท์ (Brookite phase) ได้ง่าย ซึ่งทั้ง 2 เฟสนี้จะส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แม้ว่าโครงสร้างจะมีความเสถียรมากกว่าเฟสอะนาเทสก็ตาม ยกตัวอย่างเช่น กรณีที่ทำการเผาตัวรองรับไทเทเนียในอากาศ (calcine) ที่อุณหภูมิเกินกว่า  $550^\circ\text{C}$  จะทำให้การเปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสไปเป็นรูไทล์ เกิดได้รวดเร็วกว่าการเผาที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  ดังนั้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในการทดลองนี้ จึงเลือกใช้อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศที่  $500^\circ\text{C}$

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากที่มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ทั้งในรูปแบบที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยวและตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม มาใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ เช่น สารอินทรีย์จำพวกระเหยง่าย (Volatile Organic Compound; VOC) อีกทั้งยังรวมถึงสารอินทรีย์จำพวก BTX ซึ่งมีเบนซีนเป็นหนึ่งในนั้นด้วย โดยแต่ละงานวิจัยจะมีการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารอินทรีย์ที่ต้องการกำจัดที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 [11-21]

ตารางที่ 2.1 การสืบค้นและรวบรวมข้อมูลของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

คณะผู้วิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารอินทรีย์ที่กำจัด	ผลิตภัณฑ์ที่ตรวจวัด	
			CO <sub>2</sub>	Oxygenates
Sundaram et.al. [11]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,2 - dichlorobenzene	✓	✓
Nacken et.al. [12]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub> และ VOC	✓	-
Lazar et.al. [13]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Benzene and NO <sub>x</sub>	✓	✓
Lichtenberger et.al. [14]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	Benzene and Chlorinated benzenes	✓	✓
Hong et.al. [15]	CuO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	Benzene	N/A	N/A
He et.al. [16]	Pd-MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Benzene	✓	✓
Finocchio et.al. [17]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	VOC	✓	✓
Busca et.al. [18]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	VOCs	✓	✓
Bielafiski et.al. [19]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub>	Benzene	-	✓
Balzer et.al. [20]	Co/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	n-Hexane and BTX	✓	-
Idakiev et.al. [21]	gold-vanadia/TiO <sub>2</sub> gold-vanadia/ZrO <sub>2</sub>	Benzene	✓	-

หมายเหตุ : (✓) = ทำการตรวจวัด, (-) = ไม่ได้ทำการตรวจวัด และ (N/A) = ไม่ได้ระบุในงานวิจัย

Nacken et.al. (2007) ได้ทำการศึกษาการกำจัดสารอินทรีย์ในกลุ่มจำพวก VOC ในที่นี้คือ สารโพรพีน (propene) และก๊าซ NO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์โพรพีน คือ คาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังศึกษาอิทธิพลของตัวรองรับ (support) ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพทั้งในส่วนของกำจัดโพรพีนและ NO

Bielafiski et.al. (1997) มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะออกไซด์ผสม ( $V_2O_5-MoO_3$ ) มาใช้ในการกำจัดเบนซีน โดยเป้าหมายหลักของงานวิจัยนี้ คือ ต้องการเปลี่ยนสารเบนซีนเป็นสารมาเลอิค แอนไฮไดรด์

Lazar et.al. (2006) ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  ในการกำจัดเบนซีนและ  $NO_x$  ภายในเวลาเดียวกัน (bifunctional catalysts) โดยพบว่า %Benzene conversion ที่อุณหภูมิ 300 และ  $350^\circ C$  จะแปรผันตามปริมาณสัดส่วนของ  $NH_3/NO_x$  ภายในระบบ อีกทั้งงานวิจัยนี้ยังให้ความสำคัญต่อการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็น  $CO_2$  อีกด้วย

แต่อย่างไรก็ตาม ยังไม่พบงานวิจัยใดที่ทำการศึกษ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด  $Fe_2O_3/TiO_2$  และ  $MoO_3/TiO_2$  ในการกำจัดทั้งเบนซีนและ NO ภายในเวลาเดียวกัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์ที่ต้องการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและ NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดนี้

### บทที่ 3

## อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีการดำเนินงานวิจัย

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการกำจัดเบนซีนและ NO จะแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนดังต่อไปนี้ [22]

- 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยวและผสม แสดงในตารางที่ 3.1

#### ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
Titania P25	Degussa/Evonik
Oxalic acid hydrate	Fluka
Iron (III) nitrate nonahydrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), 99.99%	Aldrich
Ammonium molybdate ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ), $\geq 99.98\%$	Aldrich

#### 3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยวบนตัวรองรับไทเทเนีย ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งเตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่เติมจะถูกกำหนดให้มีสัดส่วนเปอร์เซ็นต์โดยโมลที่มีค่าเท่ากัน คือเท่ากับ 0.0165 mol.% โดยเทียบมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  3 wt.% ซึ่งเป็นสัดส่วนโลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยากำจัด NO เนื่องจากเกิดการกระจายตัวของอนุภาคโลหะวาเนเดียมบนตัวรองรับไทเทเนียแบบชั้นเดียว (monolayer) ทำให้มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้

สำหรับการเกิดปฏิกิริยา SCR จำนวนมาก โดยที่เปอร์เซ็นต์โดยโมลดังกล่าว ยังสามารถนำมาใช้ในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวปฏิกิริยาแต่ละชนิดในการกำจัดเบนซีนและ NO ได้ ดังนั้น เมื่อทำการคำนวณโดยเทียบเปอร์เซ็นต์โดยโมลจะได้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เท่ากับ 2.63 และ 4.75 wt. % ตามลำดับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  จะใช้สารตั้งต้น (Precursor) คือ ไอรอนไนเตรตโนนไฮเดรต ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) และ แอมโมเนียมโมลิบดิเนต ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ) ขั้นตอนแรกคือ การนำสารตั้งต้นมาละลายในน้ำกลั่น กรณีที่สารตั้งต้นละลายในน้ำกลั่นได้น้อย อาจเติม Oxalic acid ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้สารละลายได้ดียิ่งขึ้น จากนั้นเติมผงไทเทเนีย P25 ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรองรับ ลงในสารละลายที่เตรียมไว้ กวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยให้ความร้อนเล็กน้อย (อุณหภูมิประมาณ  $80^\circ\text{C}$ ) เพื่อให้ น้ำที่อยู่ในรูปอนุกระเหยออกอย่างช้า ๆ เป็นการป้องกันไม่ให้น้ำภายในรูปอนุของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการขยายตัวทางความร้อนอย่างฉับพลัน ส่งผลให้รูปอนุแตก ซึ่งจะทำให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเมื่อสารละลายมีลักษณะแห้งหมาด ๆ ไม่สามารถปั่นกวนได้แล้ว จึงนำสารละลายดังกล่าวไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำมาบดละเอียดด้วยโม่โรงบดสาร (mortar and pestle) ต่อจากนั้นนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยปรับอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) เป็น  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ซึ่งการเผาในอากาศจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ อีกทั้งยังเป็นการกำจัดสารอินทรีย์ปนเปื้อนอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการออกจากตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

### 3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้ในการทดลองนี้ คือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งเตรียมได้ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก โดยขั้นตอนแรกของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม เริ่มต้นจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูป  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ก่อน โดยละลายสารตั้งต้น  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ในน้ำกลั่น หากไม่ละลายให้ใช้ Oxalic acid ช่วยในการละลายสารตั้งต้น จากนั้นเติมสาร  $\text{TiO}_2$  (P-25) ลงในสารละลาย แล้วกวน พร้อมกับให้ความร้อนกับสารละลายเล็กน้อย เพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นบดให้ละเอียด แล้วนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ขั้นตอนที่ 2 จะทำการเติมโลหะออกไซด์ตัวที่สอง คือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก โดยเริ่มจากละลายสารตั้งต้น  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ในน้ำกลั่น นำตัวเร่งปฏิกิริยา



จากขั้นตอนแรก ( $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ) เติมลงในสารละลาย กวนให้เข้ากัน โดยให้ความร้อนเล็กน้อย จนกระทั่งสารละลายแห้งหมด จึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำมา บดให้ละเอียดก่อนนำไปเผาในอากาศอีกครั้ง ที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการเพิ่ม อุณหภูมิ  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

### 3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ทั้งหมด 4 วิธี ได้แก่ Nitrogen Physisorption, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, X-Ray Diffraction,  $\text{NH}_3$  Temperature Programmed Desorption และ pyridine adsorption

#### 3.2.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้หลักการแบบ Single point BET โดยเครื่องมือที่ใช้ วิเคราะห์ คือ Micromeritics Chemisorb 2750 ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ 0.1 กรัม ก๊าซพาหะ (carrier gas) ที่ใช้คือ ก๊าซไนโตรเจน 30% ในก๊าซฮีเลียม ในการไล่น้ำออกจากสารตัวอย่างจะใช้ก๊าซ ไนโตรเจน ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง การทดสอบการดูดซับของก๊าซ ไนโตรเจนภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้ไนโตรเจนเหลวที่มีอุณหภูมิจุดเดือด  $-196^\circ\text{C}$  จากนั้น ก๊าซไนโตรเจนจะเกิดการคายซับออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง

#### 3.2.2 การหาปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

การวัดปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV สารตัวอย่างเตรียมได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบผงมาละลายใน สารละลายผสมระหว่างกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 มิลลิลิตร) และ แอมโมเนียมซัลเฟต  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 15 กรัม) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ  $150^\circ\text{C}$  เมื่อสารละลายเปลี่ยนเป็นสารละลายใส จึงปรับ ปริมาตรด้วยน้ำกลั่น เป็น 100 มิลลิลิตร

### 3.2.3 การศึกษารูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

รูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Diffract ZT version 3.3) โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น Cu K $\alpha$  radiation ซึ่งมีความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) เท่ากับ 1.54056 Å การวิเคราะห์ทำที่ช่วงมุม 2 Theta ( $2\theta$ ) ตั้งแต่ 20 ถึง 80 องศา โดยมีอัตราการเพิ่มทีละ 0.02 องศา ความกว้างของช่องสลิต (slit width) เท่ากับ 0.6 มิลลิเมตร ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ 0.05 กรัม

### 3.2.4 การวัดความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption และ NH<sub>3</sub>-TPD

การหาความแรงและปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้วิธีการวัด 2 วิธี ประกอบด้วย วิธีการวัดปริมาณการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption) และ ปริมาณการคายซับแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub> desorption) โดยการตรวจวัด pyridine adsorption จะใช้ เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ใช้ carrier gas เป็นก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 25 ml/min ก๊าซเชื้อเพลิงที่ใช้สำหรับ FID คือ ก๊าซไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) และ อากาศ โดยใช้ความดันของก๊าซด้านขาเข้า detector 50 และ 100 kPa ตามลำดับ อุณหภูมิทำการวิเคราะห์ 150°C ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ 0.1 กรัม และ ไพริดีนที่ถูกฉีดเข้า GC ปริมาตรเข็มละ 0.2  $\mu$ l

ในส่วน NH<sub>3</sub> desorption ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ คือ Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ใช้ก๊าซฮีเลียม เป็น carrier gas อุณหภูมิในการไล่น้ำ เท่ากับ 200°C นาน 2 ชั่วโมง อัตราการไหลของก๊าซแอมโมเนียที่ใช้ในการดูดซับ 25 ml/min อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม 50 ml/min อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับแอมโมเนีย คือ 120°C ใช้เวลาในการดูดซับประมาณ 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการเพิ่ม 10°C/min จนถึง 500°C เพื่อคายซับแอมโมเนีย นำหนังสือตัวอย่างที่ใช้ 0.1 กรัม

### 3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.3.1 สารเคมีและก๊าซที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมีและก๊าซที่ใช้ภายในระบบการกำจัดเบนซีนและ NO เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารเคมี/ก๊าซที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

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

#### 3.3.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) และ โลหะออกไซด์ผสม (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) ถูกนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและ NO โดยขั้นตอนการทดสอบเริ่มด้วยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 กรัม (ใช้ quartz wool ในการช่วยตรึงตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่กับที่) ในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (tubular fixed-bed reactor) ซึ่งทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (SS 304) ขนาด 3/8 นิ้ว มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร สภาวะที่ทำการทดลองใช้ความดันบรรยากาศ และ อุณหภูมิของเตาเผา (furnace) ที่ใช้ในการให้ความร้อนแก่ท่อปฏิกรณ์สามารถควบคุมได้ด้วยระบบดิจิทัล โดยอุณหภูมิการทดลองที่ใช้ คือ ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120 ถึง 450°C องค์ประกอบของก๊าซที่ใช้การทดลอง ประกอบด้วย เบนซีน 150 ppm, O<sub>2</sub> 15 vol.%, SO<sub>2</sub> 30 ppm, NO 120 ppm, NH<sub>3</sub> 120 ppm, ไอน้ำ 15 vol.% และ N<sub>2</sub> ใช้ปรับอัตราการไหลรวมของก๊าซทั้งหมดในระบบให้เป็น 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ)

ส่วนของเบนซีนจะถูกบรรจุในรูปแบบของเหลวภายในภาชนะที่เรียกว่า saturator ซึ่งจะถูกรักษาอุณหภูมิที่คงที่ (อุณหภูมิประมาณ 5°C) จากนั้นจะใช้ก๊าซไนโตรเจนบางส่วน มาทำหน้าที่เป็นก๊าซพาหะ เพื่อใช้ในการพาไอเบนซีนออกจาก saturator โดยวาล์วเข็ม (needle valve) จะถูกนำมาใช้ปรับอัตราการไหลของก๊าซผสมระหว่างก๊าซไนโตรเจนและเบนซีนก่อนเข้าสู่ท่อปฏิกิริยา

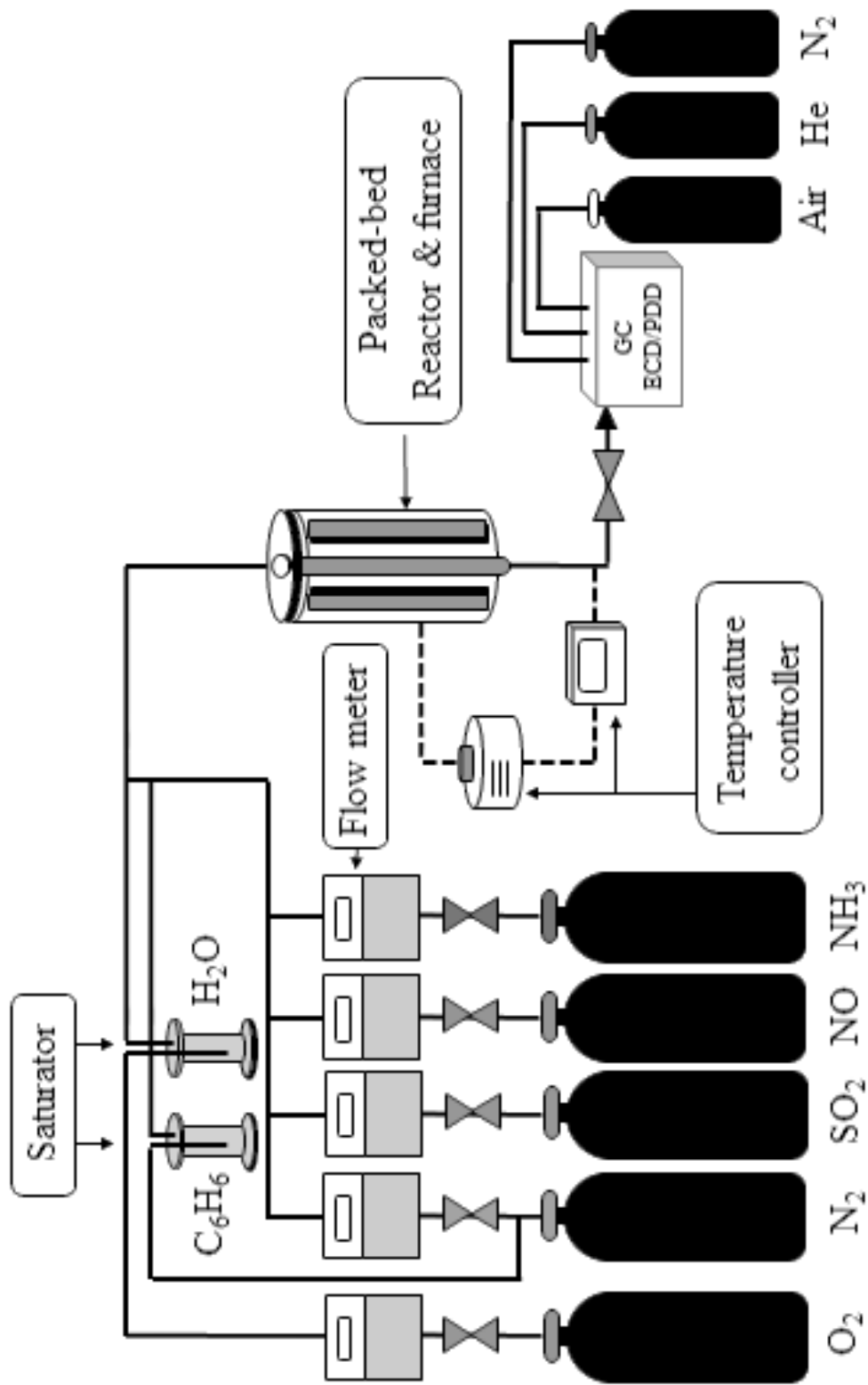
ในส่วนของน้ำ บรรจุภายใน saturator เช่นเดียวกับเบนซีน จากนั้นใช้เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (Hot plate stirrer) ในการให้ความร้อนแก่น้ำเพื่อใช้ในการระเหยกลายเป็นไอ โดยรักษาอุณหภูมิของน้ำให้คงที่ที่ 80°C และ carrier gas ใช้ในการพาน้ำออกจาก saturator คือ ก๊าซออกซิเจน ซึ่งจะรวมเข้ากับก๊าซตัวอื่น ๆ ก่อนจะเข้าสู่ท่อปฏิกิริยา แผนผังระบบการกำจัดเบนซีนและ NO แสดงไว้ในรูปที่ 3.1

การทดสอบการกำจัดเบนซีน เครื่องมือที่ใช้ตรวจวัด คือ Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID ชนิดของสารดูดซับที่บรรจุในคอลัมน์ (packed column) คือ Gp-10%sp-2100 ขนาดอนุภาค 100/120 mesh ความยาวคอลัมน์ 2 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอกคอลัมน์ 3.2 มิลลิเมตร อุณหภูมิคอลัมน์ 130°C ใช้ carrier gas เป็นก๊าซไนโตรเจน ความดันของก๊าซไนโตรเจนด้านขาเข้าคอลัมน์ 75 kPa ส่วนก๊าซ H<sub>2</sub> และอากาศ จะใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับ FID เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่ไม่ทำให้เกิดอนุมูลที่มีประจุ โดยความดันขาเข้าคอลัมน์ของ H<sub>2</sub> และอากาศ เท่ากับ 50 และ 100 kPa ตามลำดับ ขั้นตอนการตรวจวัด คือ เก็บสารตัวอย่างทางด้านขาเข้า และ ขาออกจากท่อปฏิกิริยาปริมาตร 1 มิลลิลิตร ฉีดเข้าเครื่อง GC จะได้พื้นที่ใต้กราฟของเบนซีนที่ นำมาเทียบกับ calibration curve ของสารเบนซีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อแปลงค่าจากพื้นที่ใต้กราฟเป็นความเข้มข้นของเบนซีน ณ สภาวะหนึ่ง ๆ จากนั้นจึงจะนำค่าความเข้มข้นของเบนซีนทั้งขาเข้าและขาออกมาคำนวณ %Benzene conversion ถัดไป

ในส่วนของการกำจัด NO จะใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ชนิดตัวตรวจวัด คือ Electron Capture Detector (ECD) ใช้ packed column ชนิด Hyasep-DB ขนาด 100/120 mesh ความยาวคอลัมน์ 2 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอกคอลัมน์ 3.2 มิลลิเมตร อุณหภูมิคอลัมน์ 40°C อุณหภูมิตัวตรวจวัด (detector) 200°C ใช้ก๊าซไนโตรเจน เป็น

carrier gas ความดันของก๊าซไนโตรเจนด้านขาเข้า detector 240 kPa การวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO เพื่อใช้ในการคำนวณประสิทธิภาพในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ NO ทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ โดยกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่สภาวะการทดลอง ณ อุณหภูมิ 120°C เป็นค่ามาตรฐาน และ สภาวะที่อุณหภูมิตั้งแต่ 150°C ถึง 450°C จะถูกนำมาเทียบสัดส่วนกับพื้นที่ใต้กราฟที่เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งจะได้เป็น % NO conversion ที่อุณหภูมิการทดลองหนึ่ง ๆ

การตรวจวัดปริมาณความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ ตรวจวัดโดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ตัวตรวจวัดชนิด TCD คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์ชนิด molecular sieve 5A ขนาด 60/80 mesh ความยาวคอลัมน์ 1.8 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวงนอกคอลัมน์ 3 มิลลิเมตร และ ใช้คอลัมน์อ้างอิงเป็น UNIBEED C packed column ขนาด 60/80 mesh ความยาวคอลัมน์ 1.8 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางวงใน 3 มิลลิเมตร อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็น carrier gas อัตราการไหล 40 ml/min TCD current เท่ากับ 120 mA ขั้นตอนคือเก็บสารตัวอย่างทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร มาฉีดเข้าเครื่อง GC จะปรากฏพีคของ CO<sub>2</sub> จากนั้นนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาแปลงเป็นความเข้มข้นของ CO<sub>2</sub> โดยการเทียบกับ calibration curve ของ CO<sub>2</sub> และ นำค่าความเข้มข้นของ CO<sub>2</sub> มาคำนวณหา % Benzene conversion เป็น CO<sub>2</sub> ในลำดับถัดไป



รูปที่ 3.1 แผนผังระบบการกำจัดเบนซีน และ NO

## บทที่ 4

### ผลการวิเคราะห์และทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ในบทนี้ จะอธิบายผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ และผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดเบนซีนและ NO ตามลำดับ

#### 4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

##### 4.1.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค $N_2$ Physisorption

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวแบบ single point BET ของตัวปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และตัวรองรับไทเทเนีย แสดงในตาราง 4.1 ซึ่งพบว่าพื้นที่ผิวของไทเทเนีย มีค่าเท่ากับ  $28.11 \text{ m}^2/\text{g}$  และเมื่อทำการเติมโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนีย พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าอยู่ในช่วง 25 ถึง  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  การที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนีย เนื่องจากโลหะออกไซด์ที่เติมลงบนตัวรองรับไทเทเนียได้เข้าไปบดบัง หรือ อุดตันรูพรุนของตัวรองรับ ทำให้ตัวรองรับสูญเสียพื้นที่ผิวบางส่วนไป แต่ถูกชดเชยด้วยพื้นที่ผิวของตัวโลหะออกไซด์ที่เติมเข้าไปแทน ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา และ ตัวรองรับไทเทเนียจะมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก

**ตารางที่ 4.1** ผลการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวแบบ single point BET ของตัวรองรับไทเทเนียและตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

Catalyst	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g.cat.}$ )
$\text{TiO}_2$	28.15
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	25.75
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	28.00
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$	26.45

#### 4.1.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

ผลการวิเคราะห์การวัดหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค ICP แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 โดยการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการตรวจสอบว่าปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา มีสัดส่วนที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการหรือไม่ ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP พบว่าปริมาณโลหะออกไซด์ที่เติมบนตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความคลาดเคลื่อนจากที่คำนวณน้อยกว่า 10% ซึ่งสันนิษฐานว่าปริมาณโลหะออกไซด์ที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย จะส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดเบนซีนและ NO ที่ไม่สูงมากนัก

#### ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์การวัดปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

Catalyst	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	MoO <sub>3</sub> (wt.%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.38	-
MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	-	5.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.49	5.26

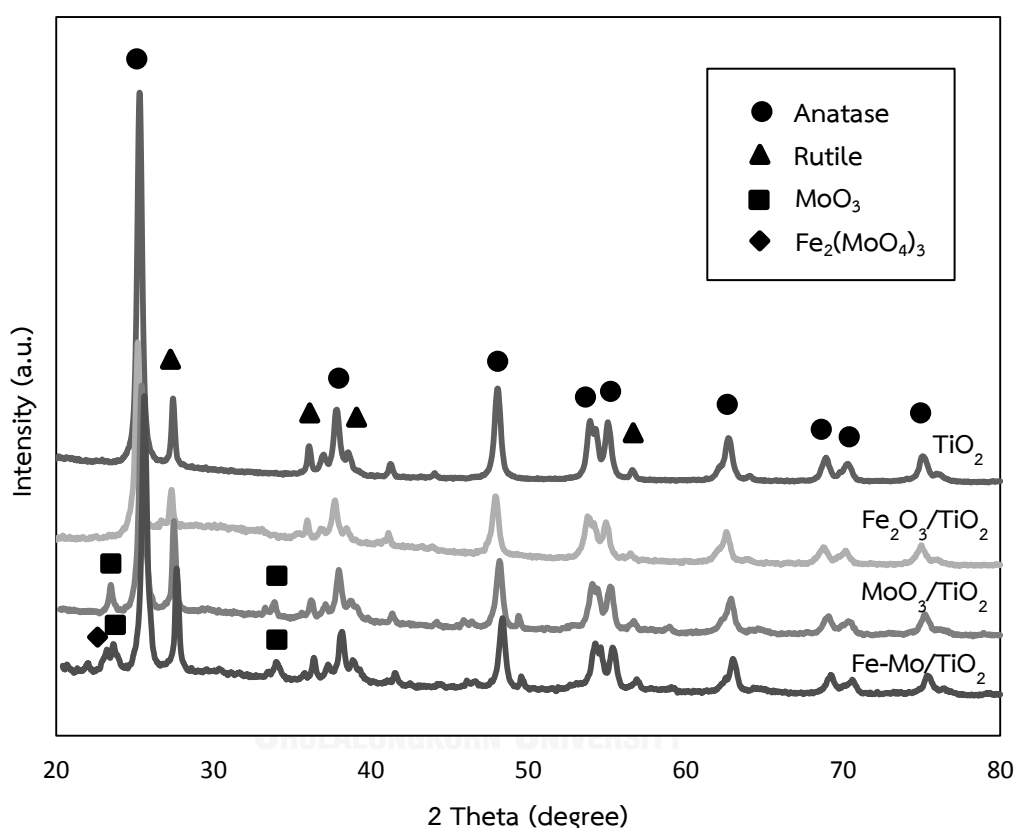
#### 4.1.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

ผลการวิเคราะห์รูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างผลึก (XRD-pattern) ของตัวรองรับไทเทเนีย และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงในรูปที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์ XRD สังเกตได้ว่าตัวรองรับไทเทเนียชนิด P25 ซึ่งประกอบด้วยเฟสอะนาเทสและรูไทล์เป็นหลัก หลังจากที่ผ่านมาการเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงแล้ว ไทเทเนียจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสไปเป็นเฟสรูไทล์เล็กน้อย เนื่องจากไทเทเนียเฟสรูไทล์เป็นเฟสที่มีความเสถียรมากกว่าเฟสอะนาเทส แต่ข้อเสียของเฟสรูไทล์ที่มากขึ้นคือ ทำให้พื้นที่ผิวของไทเทเนียลดน้อยลง

นอกจากนี้ ยังพบว่า XRD-pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> จะปรากฏพีคขนาดเล็กที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 23 และ 33 องศา ซึ่งเป็นตำแหน่งพีคที่ปรากฏชัดเจนของ MoO<sub>3</sub> [23-25] โดยการปรากฏพีคขนาดเล็กนี้ เกิดจากโลหะออกไซด์ที่เติมลงบนไทเทเนียมีปริมาณสูง และ บางส่วนเกิดการซ้อนทับกันเป็นลักษณะหลายชั้น (multilayer) ซึ่งจะเกิดเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจนเครื่อง XRD สามารถตรวจวัดได้ นอกจากนี้ยังพบว่าที่ตำแหน่ง 2θ



เท่ากับ 22 ปรากฏตำแหน่งพีคที่ชัดเจนของ  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [26] ซึ่งเป็นโลหะออกไซด์รูปแบบหนึ่งที่สามารถเกิดได้จากการผสมโลหะออกไซด์ระหว่าง  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MoO}_3$  ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  จะไม่ปรากฏพีคตำแหน่งที่บ่งบอกว่าเป็น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เหมือนเช่น  $\text{MoO}_3$  ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ที่เติมบนตัวรองรับไทเทเนียมมีปริมาณน้อย และ/หรือ กระจายตัวได้ดีเป็นแบบลักษณะ monolayer บนตัวรองรับไทเทเนียม จึงไม่จับรวมตัวกันเป็นผลึก หรือ กรณีที่จับตัวกันเป็นผลึก จะเป็นผลึกที่มีขนาดเล็กมาก จนเครื่อง XRD ไม่สามารถตรวจวัดได้



รูปที่ 4.1 เปรียบเทียบผล XRD-pattern ของตัวรองรับไทเทเนียมและตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

#### 4.1.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption และ $\text{NH}_3$ -TPD

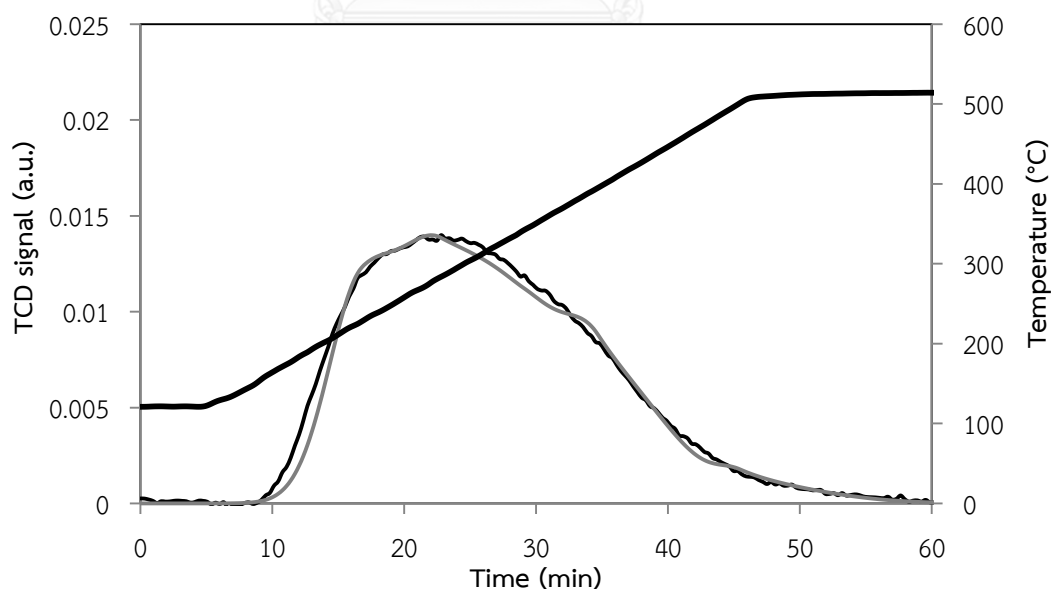
ผลการวิเคราะห์หาปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวรองรับไทเทเนียม และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงในตารางที่ 4.3 และ ผลจากการวิเคราะห์การคายซับแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$  desorption) ด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  แสดงไว้ในรูปที่ 4.2-4.5 ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ความเป็นกรดบนพื้นผิวดังกล่าว พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  มีปริมาณของตำแหน่งที่มีความแรงกรดสูงบนตัวเร่ง

ปฏิกิริยา ( $\Delta$ ) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ โดยตำแหน่งที่เป็นกรดเหล่านั้นจะคายซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิสูงกว่า  $500^{\circ}\text{C}$  และ ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่คายซับ  $\text{NH}_3$  อุณหภูมิสูงกว่า  $300^{\circ}\text{C}$  มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ

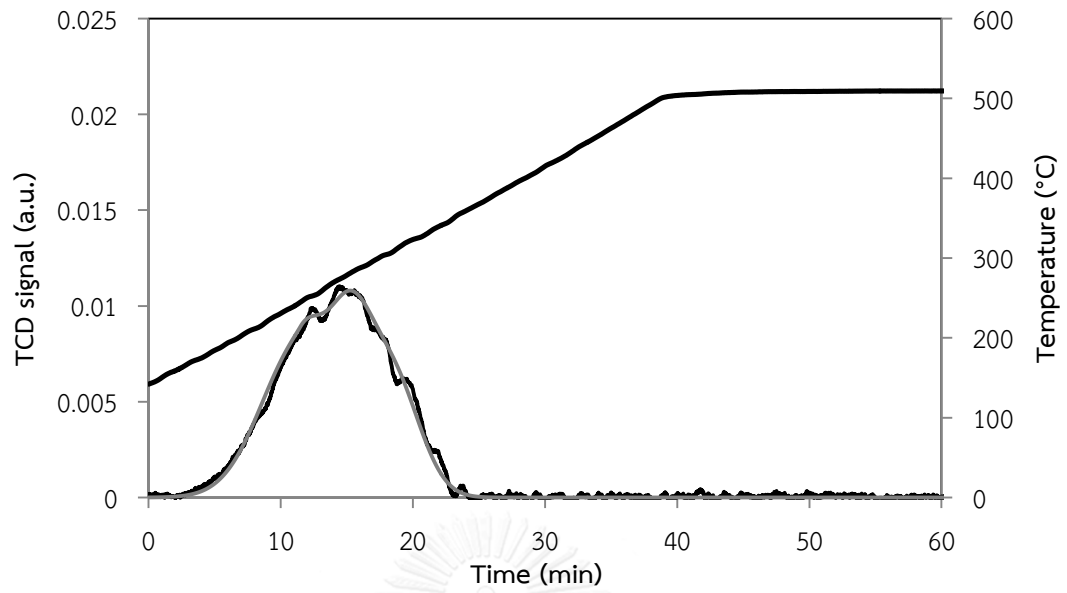
ตารางที่ 4.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	pyridine adsorption ( $\mu\text{mol/g}$ )	$\text{NH}_3$ desorption ( $\mu\text{mol/g}$ )	$\Delta$ ( $\mu\text{mol/g}$ )
$\text{TiO}_2$	54.22	43.30	10.92
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	40.15	4.78	35.37
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	52.99	25.73	27.26
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$	38.02	34.74	3.28

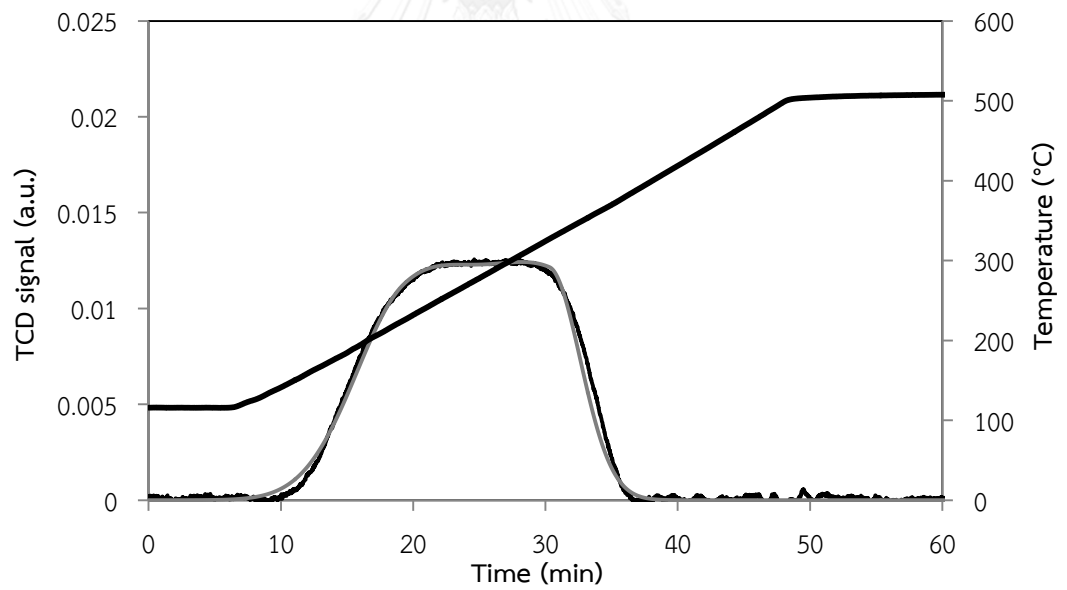
หมายเหตุ :  $\Delta$  คือ ปริมาณของตำแหน่งกรดที่แรงบนตัวเร่งปฏิกิริยา (คายซับ  $\text{NH}_3$  ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $500^{\circ}\text{C}$ )



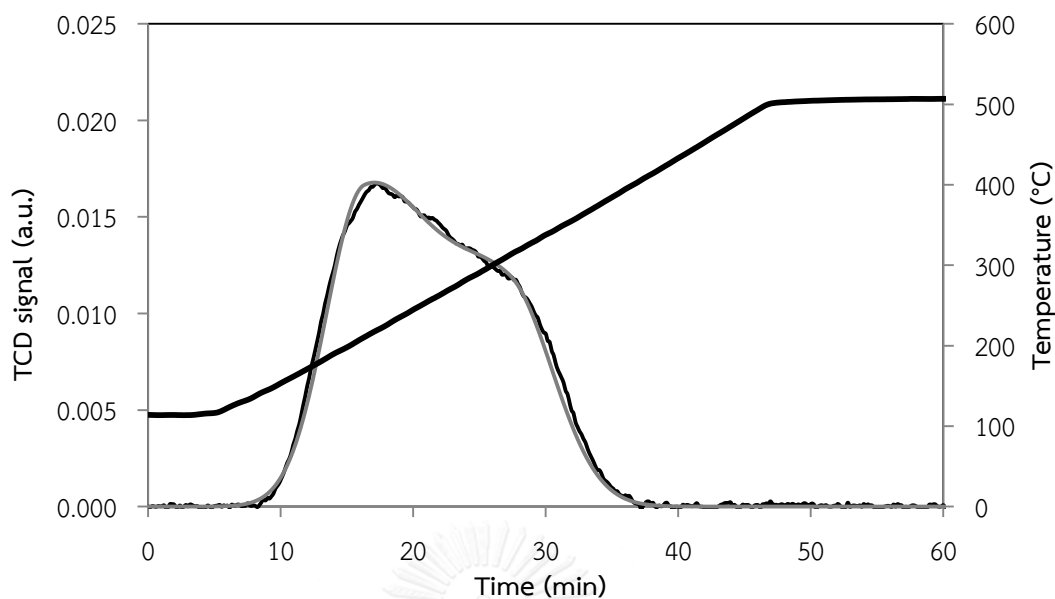
รูปที่ 4.2  $\text{NH}_3$ -TPD pattern ของตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$



รูปที่ 4.3 NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 4.4 NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 4.5 NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

#### 4.2 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบหาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ทั้งชนิดโลหะออกไซด์เดี่ยวและโลหะออกไซด์ผสม จะแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน ซึ่งประกอบด้วย

- 4.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบการกำจัดเบนซีน
- 4.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบการกำจัด NO (SCR)
- 4.2.3 การทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบกำจัดรวม

##### 4.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบการกำจัดเบนซีน

การทดลองนี้จะเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการสลายตัวของเบนซีน โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 120 ถึง 450°C การจำลองระบบการกำจัดเบนซีน จะใช้สารเคมีและก๊าซ ประกอบด้วยเบนซีน, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> และ N<sub>2</sub> ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง 0.1 กรัม

หลังจากนั้นทำการตรวจวัดหาค่า %benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ซึ่งคิดจากการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟที่บันทึกได้จากเครื่อง GC ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID

และ TCD ตามลำดับ ในส่วนของการหาคำนวณหาค่า %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> เครื่องอินดิเคเตอร์ที่เชื่อมต่อกับ GC ไม่สามารถประมวลค่าพื้นที่ใต้กราฟได้ เนื่องจากปริมาณของ CO<sub>2</sub> มีน้อยมาก จึงต้องทำการบันทึกข้อมูลจากเครื่องอินดิเคเตอร์ และ ใช้โปรแกรม Fityk ในการช่วยคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> โดยผลการทดสอบแสดงค่า %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ในระบบการกำจัดเบนซีน แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 และ การคำนวณหาค่า %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ใช้สมการดังต่อไปนี้

- %Benzene conversion = 
$$\frac{\text{Concentration of benzene (inlet- outlet)} \times 100}{\text{Concentration of benzene (inlet)}}$$
- %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> = 
$$\frac{\text{Concentration of CO}_2 \times 100}{6 \times \text{Concentration of benzene (inlet)}}$$

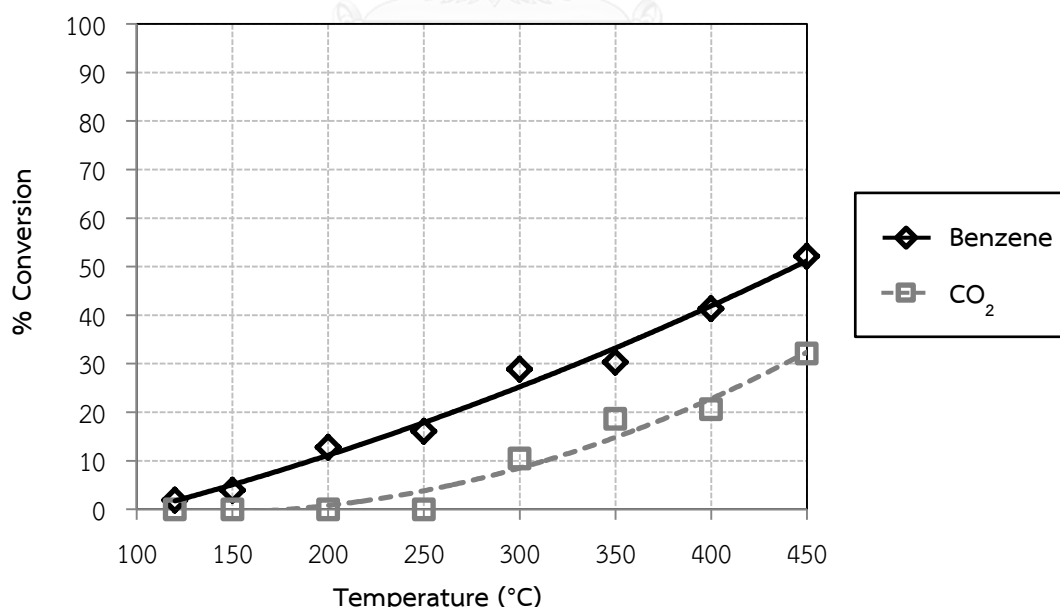
**ตารางที่ 4.4** %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบการกำจัดเบนซีน

Temp.	%Benzene Conversion				%Benzene conversion to CO <sub>2</sub>			
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Fe-Mo	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Fe-Mo
120	1.88	3.98	3.75	7.14	0	0	0	0
150	3.97	11.64	4.99	8.11	0	0	0	0
200	12.81	17.13	7.72	10.60	0	0	0	0
250	16.11	20.34	9.87	10.32	0	12.97	0	0
300	28.90	38.02	15.12	18.20	19.19	23.40	0	0
350	30.30	80.66	23.85	37.81	18.62	44.27	0	15.27
400	41.32	88.93	33.88	54.06	18.22	62.74	19.18	27.43
450	52.17	92.59	53.02	67.21	26.00	70.32	28.64	42.27

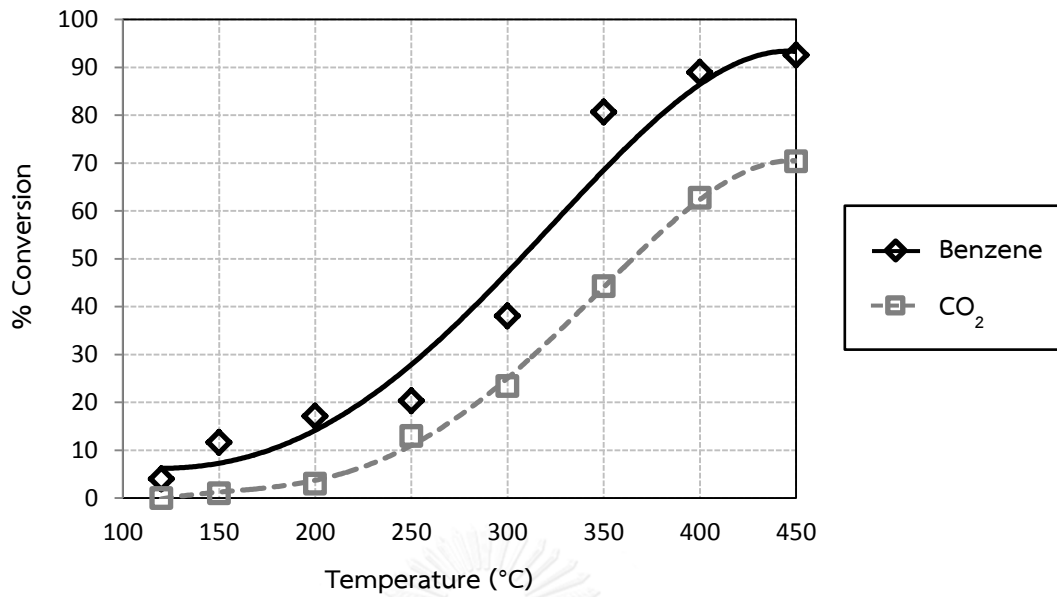
ผลการทดสอบการกำจัดเบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น จะส่งผลให้ %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> เพิ่มมากขึ้น และ เมื่อนำค่า %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวรองรับไทเทเนีย และ ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> และ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> มาพล็อตกราฟ

เทียบกับอุณหภูมิ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.6 – 4.9 ตามลำดับ พบว่า %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวปฏิกิริยาแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิใด ๆ จะมีค่าต่ำกว่า %Benzene conversion เนื่องจากการสลายพันธะของเบนซีน สามารถเกิดได้ 2 เส้นทาง ได้แก่ การเผาไหม้แบบสมบูรณ์ได้ผลิตภัณฑ์เป็น CO<sub>2</sub> ซึ่งอาศัยความแรงกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา ส่วนอีกเส้นทางหนึ่ง คือ การออกไซด์แบบบางส่วนของเบนซีนเป็นสารออกซิเจนेट โดยอาศัยหลักการของปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับเบนซีน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> เนื่องจากมีปริมาณของตำแหน่งกรดที่แรงสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ได้ดี และส่งผลให้สัดส่วนของการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็น CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

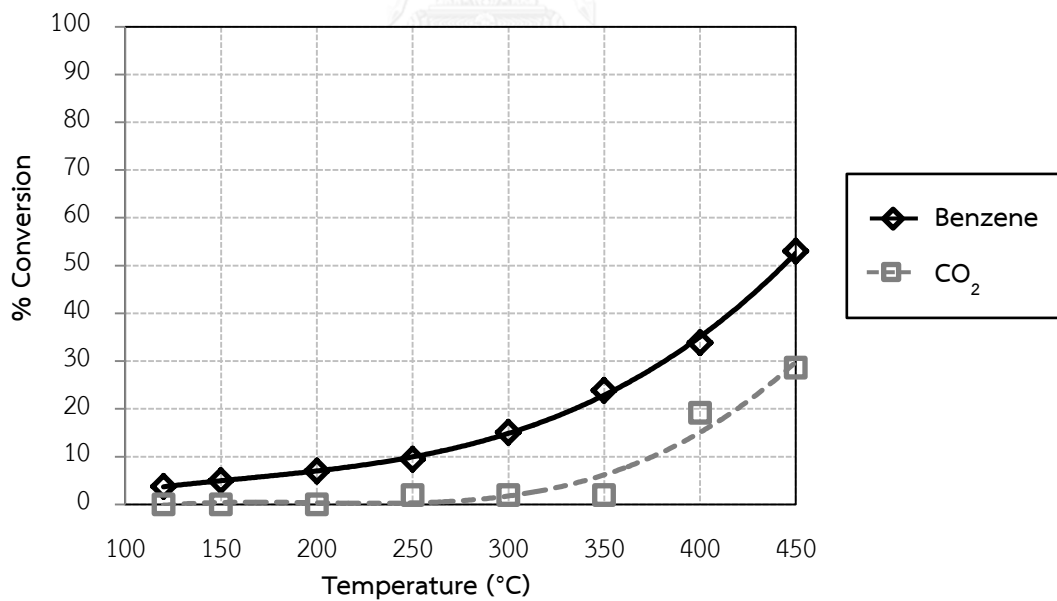
จากการทำการทดลองซ้ำหลาย ๆ ครั้ง จะพบสารที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวสะสมอยู่บริเวณรอบท่อทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ โดยสันนิษฐานว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แบบบางส่วนของเบนซีน โดยสารที่มีความเป็นไปได้มากที่สุด คือ สารมาเลอิก แอนไฮไดรด์ เนื่องจากสารชนิดนี้สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งได้ที่อุณหภูมิห้อง (อุณหภูมิจุดหลอมเหลว 52.8°C) แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องด้วยข้อจำกัดในการวิเคราะห์สารด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) จึงยังไม่สามารถยืนยันได้แน่ชัดว่าของแข็งสีขาวดังกล่าวเป็นสารมาเลอิก แอนไฮไดรด์ จริงหรือไม่



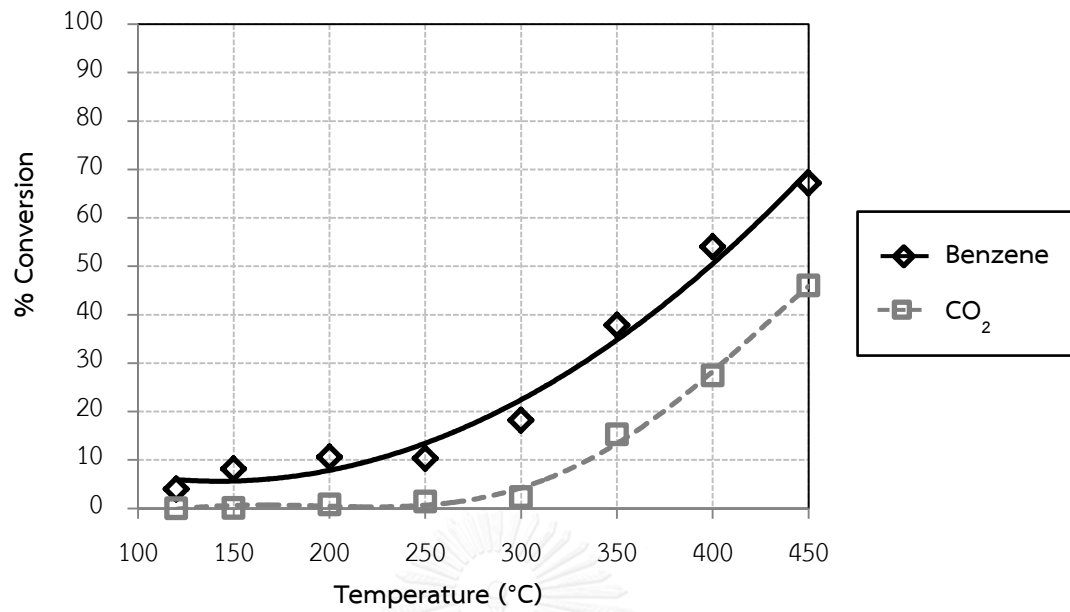
รูปที่ 4.6 %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวรองรับ TiO<sub>2</sub> ในระบบการกำจัดเบนซีน



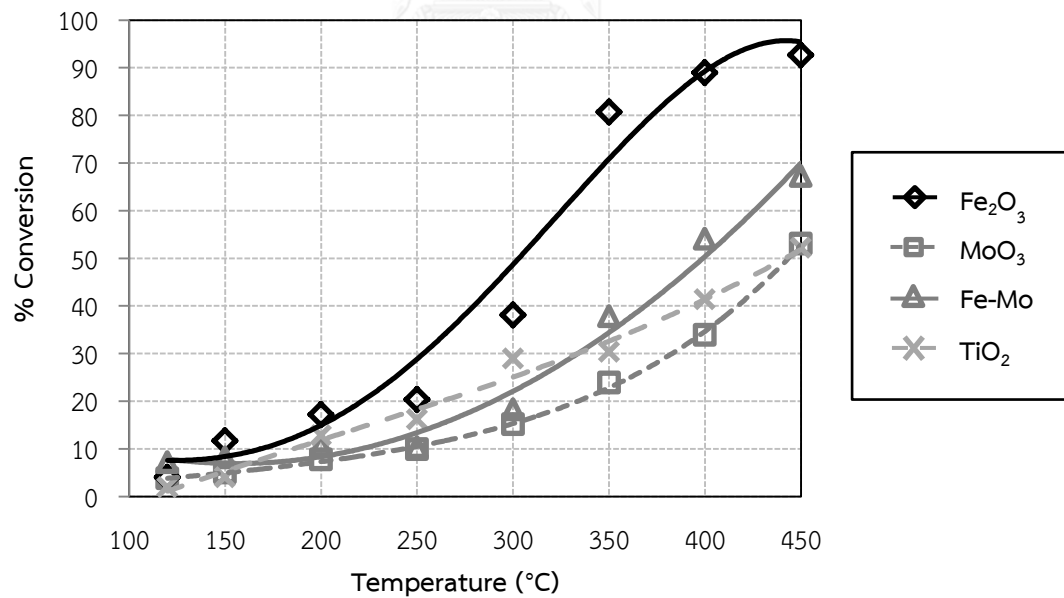
รูปที่ 4.7 %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบการกำจัดเบนซีน



รูปที่ 4.8 %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบการกำจัดเบนซีน



รูปที่ 4.9 %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบการกำจัดเบนซีน



รูปที่ 4.10 เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ภายในระบบการกำจัดเบนซีน



การเปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด จากรูปที่ 4.10 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำ (250–300°C) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  มีค่า %Benzene conversion สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ 38.02, 18.20 และ 15.12 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  สามารถกำจัดเบนซีนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เนื่องจากมีปริมาณตำแหน่งกรดที่แรงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมาก ทำให้สามารถดูดซับเบนซีนที่มีสภาพเป็นเบสอ่อนเข้ามาทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าในระบบการกำจัดเบนซีน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมในการกำจัดเบนซีน และสามารถเปลี่ยนเบนซีนไปเป็น  $\text{CO}_2$  ได้ดีที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

#### 4.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบ SCR

ระบบการกำจัดไนตริกออกไซด์ การทดลองในส่วนนี้จะมีลักษณะคล้ายคลึงกับระบบการกำจัดเบนซีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120-450°C ก๊าซที่ป้อนเข้าสู่ระบบท่อปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งจะประกอบด้วย  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{N}_2$  ในส่วนของค่า %NO conversion คำนวณโดยใช้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ซึ่งหาได้จากการนำพีคของ NO ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง GC/ECD มาทำการประมวลค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NO ด้วยโปรแกรม Fityk จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณเปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิการทดลอง 120°C (ที่อุณหภูมินี้ยังไม่เกิดปฏิกิริยา SCR) โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\bullet \quad \% \text{NO conversion} = \frac{\text{Concentration of NO (in-out)} \times 100}{\text{Concentration of NO (in)}}$$

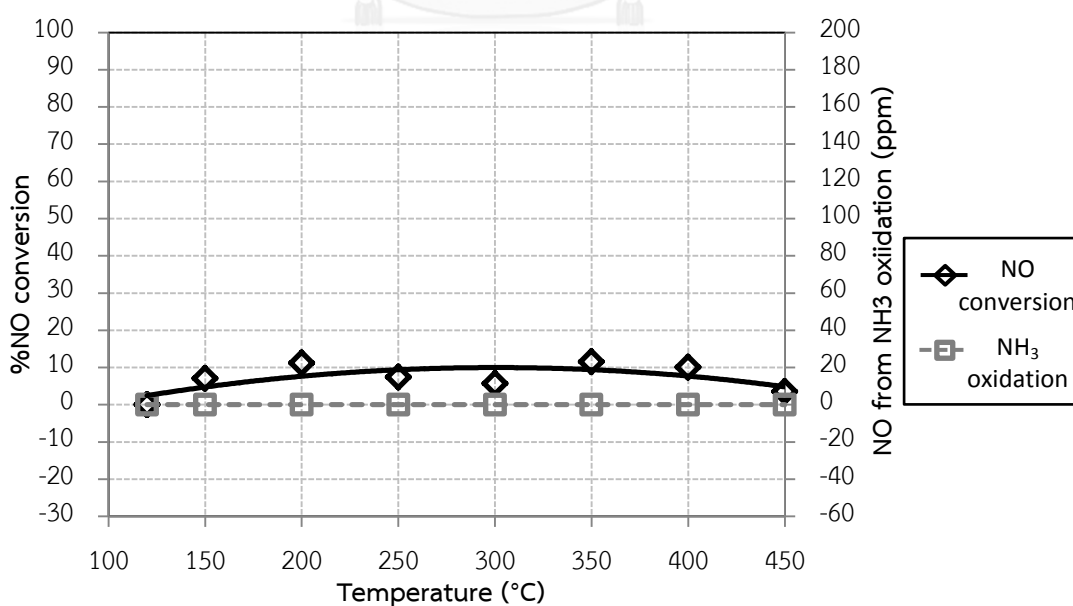
โดยผลการคำนวณหา %NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) ที่เกิดจากปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$  oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.5

กระบวนการเกิดปฏิกิริยา SCR จะเริ่มต้นด้วยการเข้าไปยึดเกาะของ  $\text{NH}_3$  บนบริเวณตำแหน่งพื้นผิวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่เป็นกรดที่ค่อนข้างแรง (อ้างอิงจากข้อมูล  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  ตำแหน่งกรดที่คายซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C) ในปริมาณสูง จะช่วยให้  $\text{NH}_3$  ที่มีสภาพความเป็นเบสอ่อนสามารถเข้าไปยึดเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก จากนั้นก๊าซ  $\text{NO}$  และ  $\text{O}_2$  จะเข้าร่วมทำปฏิกิริยา SCR กับ  $\text{NH}_3$  ที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาในลำดับถัดไป

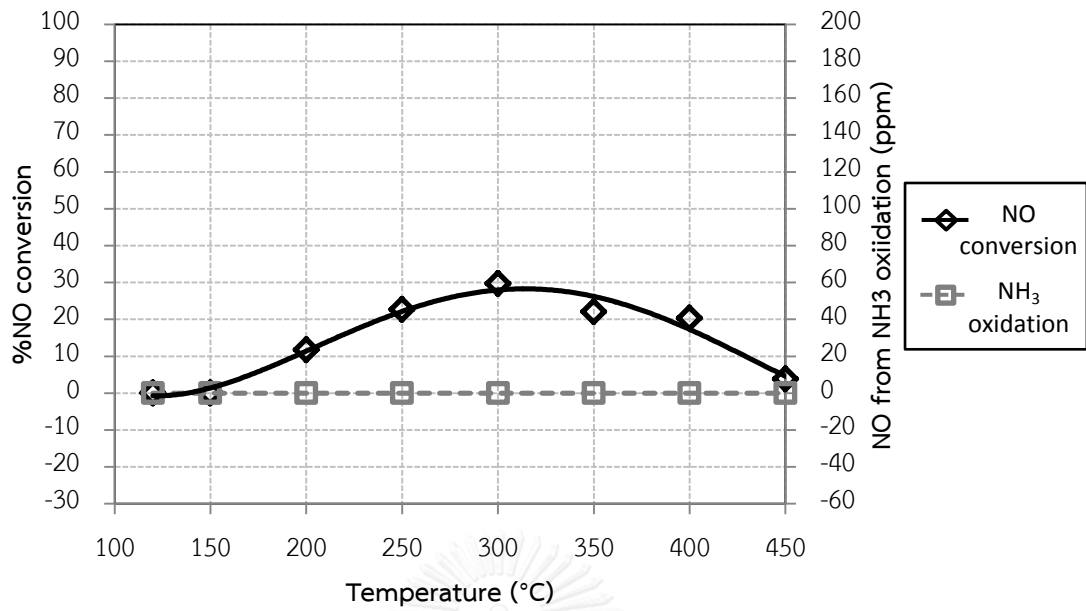
ภายในระบบ SCR ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C มักจะเกิดปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation พร้อมกับการเกิดปฏิกิริยา SCR โดยการเกิดปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation ที่สูงขึ้น จะส่งผลให้ %NO conversion มีค่าลดลง จนกระทั่งเมื่อปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation มีบทบาทมากกว่าปฏิกิริยา SCR จะพบว่า %NO conversion จะมีค่าติดลบ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 - 4.14

ตารางที่ 4.5 %NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) ที่เกิดจากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

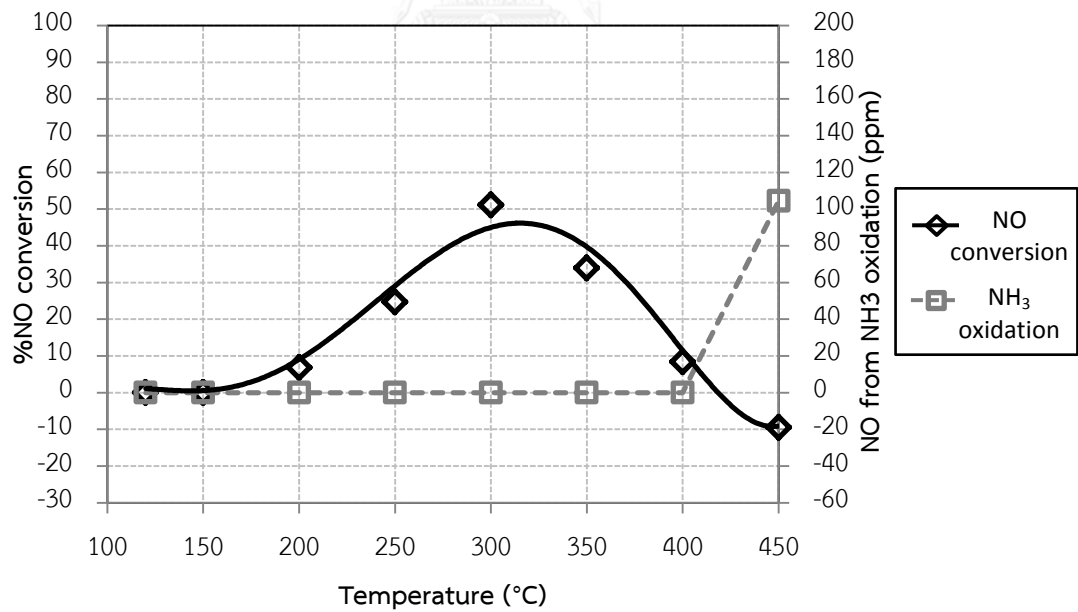
Temp.	NO Conversion				NO from NH <sub>3</sub> oxidation (ppm)			
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Fe-Mo	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Fe-Mo
120	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
150	7.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
200	11.12	11.74	6.81	2.48	0.00	0.00	0.00	0.00
250	7.35	22.66	24.70	-1.93	0.00	0.00	0.00	0.00
300	5.62	29.70	51.14	-2.61	0.00	0.00	0.00	0.00
350	11.52	22.03	33.95	-0.96	0.00	0.00	0.00	0.00
400	10.02	20.31	8.41	-2.46	0.00	0.00	0.00	0.00
450	3.51	3.83	-9.46	-2.48	0.00	0.00	104.00	82.00



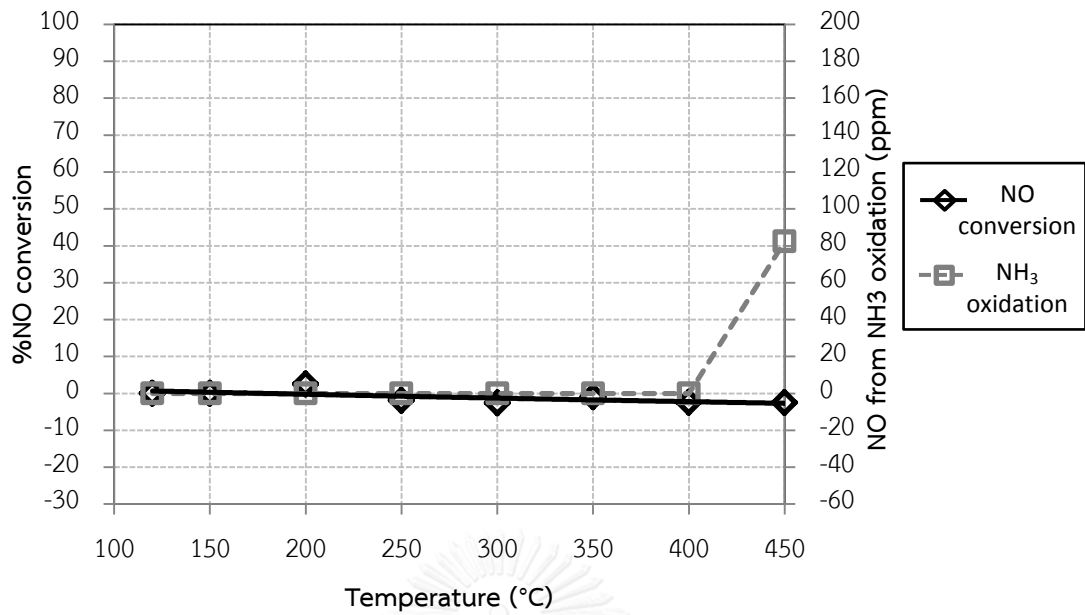
รูปที่ 4.11 %NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation ของตัวรองรับ TiO<sub>2</sub> ในระบบ SCR



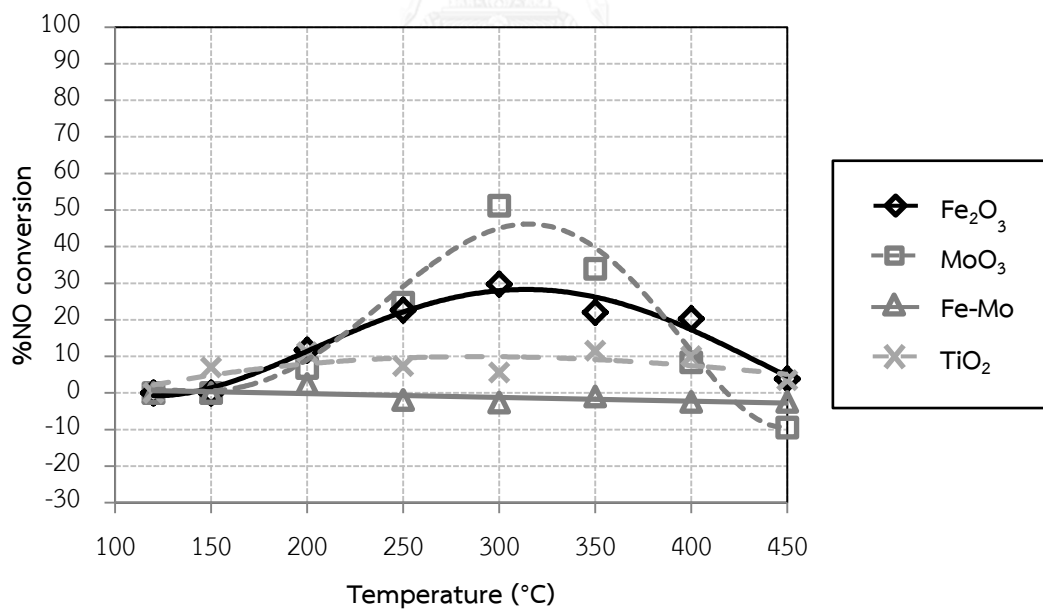
รูปที่ 4.12 %NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบ SCR



รูปที่ 4.13 %NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบ SCR



รูปที่ 4.14 %NO conversion และ ปริมาณ NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบ SCR



รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ภายในระบบ SCR

จากรูปที่ 4.15 เป็นการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  มีค่า %NO conversion สูงสุดที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ 29.70 และ 51.14 ตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  เมื่ออุณหภูมิการทดลองสูงเกิน  $300^\circ\text{C}$  %NO conversion จะค่อย ๆ ลดลงอย่างช้า ๆ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เมื่ออุณหภูมิการทดลองสูงกว่า  $300^\circ\text{C}$  %NO conversion จะลดลงอย่างรวดเร็วจนกระทั่งมีค่าเป็นลบ เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$  oxidation มีค่าสูงมาก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีความเหมาะสมกับปฏิกิริยา SCR เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการกำจัด NO ที่ต่ำมาก กรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม แม้ว่าจะมีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดจำนวนมาก แต่เนื่องจากตำแหน่งที่เป็นกรดเหล่านั้น มีความแรงกรดที่ต่ำ (คายซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $300^\circ\text{C}$ ) อ้างอิงจากรูปที่ 4.5 เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการทดลองประมาณ  $250^\circ\text{C}$  จะพบว่าปริมาณแอมโมเนียจำนวนมากกว่าครั้งหนึ่งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับบนพื้นผิวจะคายซับออกมา เป็นเหตุให้มีแอมโมเนียบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา SCR ในปริมาณที่น้อย ทำให้การกำจัด NO จึงมีประสิทธิภาพต่ำที่สุด

สรุปในส่วนของระบบ SCR ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมที่สุดในการกำจัด NO คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เนื่องจาก มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่มีความแรงกรดสูง จำนวนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น จึงทำให้สามารถกำจัด NO ได้ดีกว่า

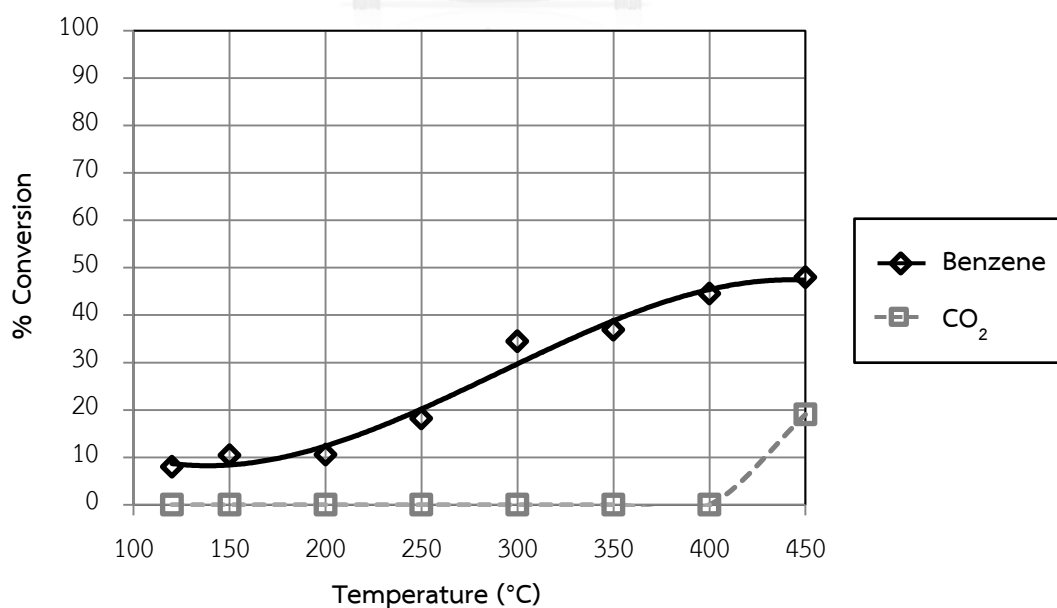
#### 4.2.3 การทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในระบบกำจัดรวม

ระบบกำจัดรวม เป็นระบบที่จำลองการกำจัดทั้งเบนซีนและ NO ภายในเวลาเดียวกัน เพื่อต้องการศึกษาปัจจัยที่จะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและ NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ปริมาณตำแหน่งพื้นผิวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการเกิดปฏิกิริยา และ โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่น ๆ เป็นต้น ก๊าซที่ป้อนเข้าสู่ระบบ ประกอบด้วยเบนซีน, NO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{N}_2$  อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 120 ถึง  $450^\circ\text{C}$  ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  โดยการวิเคราะห์ผลการทดลองจะแบ่งเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การวิเคราะห์เปรียบเทียบระหว่างระบบกำจัดรวมกับระบบเดี่ยว (ระบบกำจัดเบนซีน และ ระบบ SCR) ในส่วนของการกำจัดเบนซีน และ การกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา

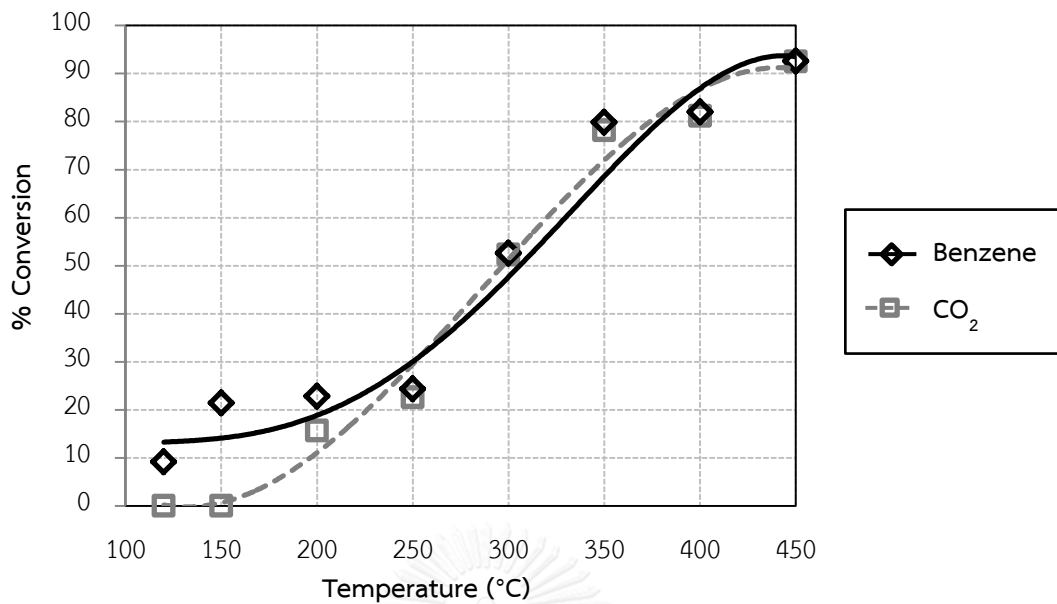
การวิเคราะห์ในส่วนของการกำจัดเบนซีน ผลการทดลองหา %Benzene conversion, %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ภายในระบบกำจัดรวม แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 และ ความสัมพันธ์ระหว่าง %Benzene conversion กับ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวม แสดงในรูปที่ 4.16 - 4.19

**ตารางที่ 4.6** %Benzene conversion และ คาร์บอนไดออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบกำจัดรวม

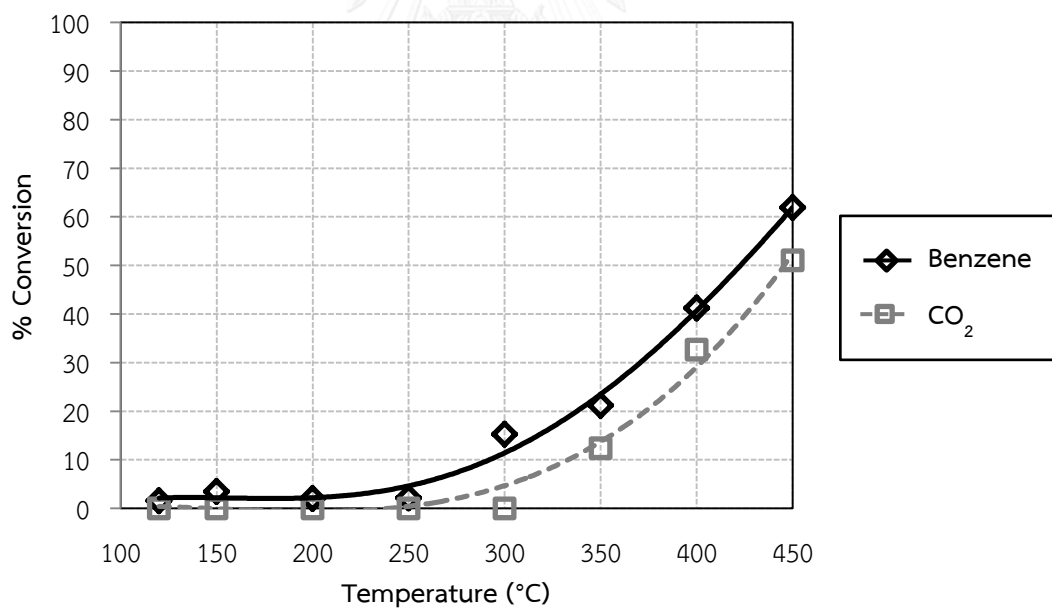
Temp.	%Benzene Conversion				%Benzene conversion to CO <sub>2</sub>			
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Fe-Mo	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Fe-Mo
120	8.02	9.15	1.53	5.19	0	0	0	0
150	10.41	21.40	3.47	2.66	0	0	0	0
200	10.57	22.84	2.01	4.92	0	15.71	0	0
250	18.22	24.36	2.12	5.53	0	22.61	0	0
300	34.44	52.58	15.25	16.35	0	52.32	0	17.4
350	36.86	79.88	21.17	28.35	0	51.07	12.37	18.7
400	44.53	81.97	41.25	43.98	0	81.18	32.64	36.47
450	47.94	92.61	61.91	63.67	19.03	92.51	51.04	57.95



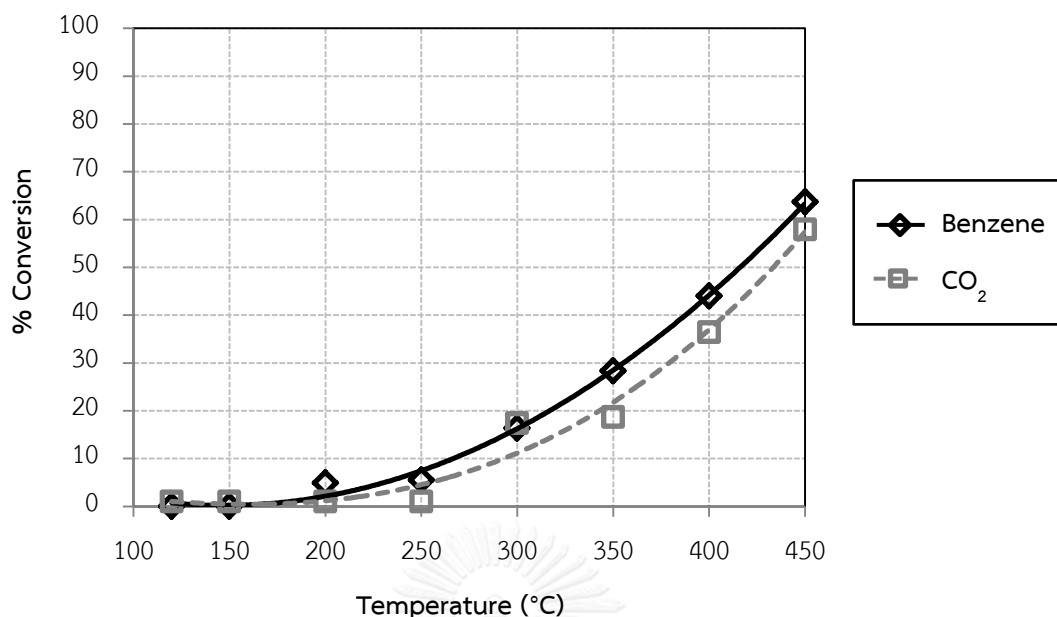
**รูปที่ 4.16** %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวรองรับ TiO<sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวม



รูปที่ 4.17 %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวม



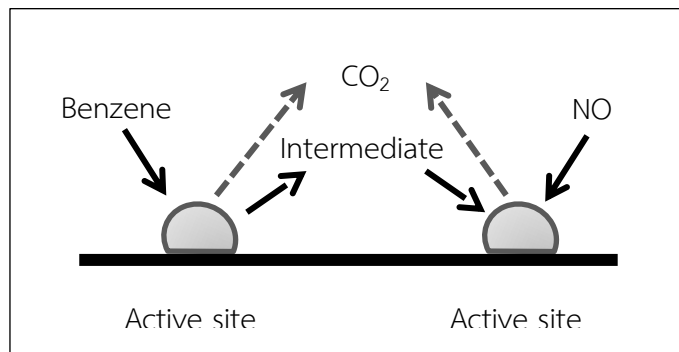
รูปที่ 4.18 %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวม



รูปที่ 4.19 %Benzene conversion และ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบการกำจัดรวม

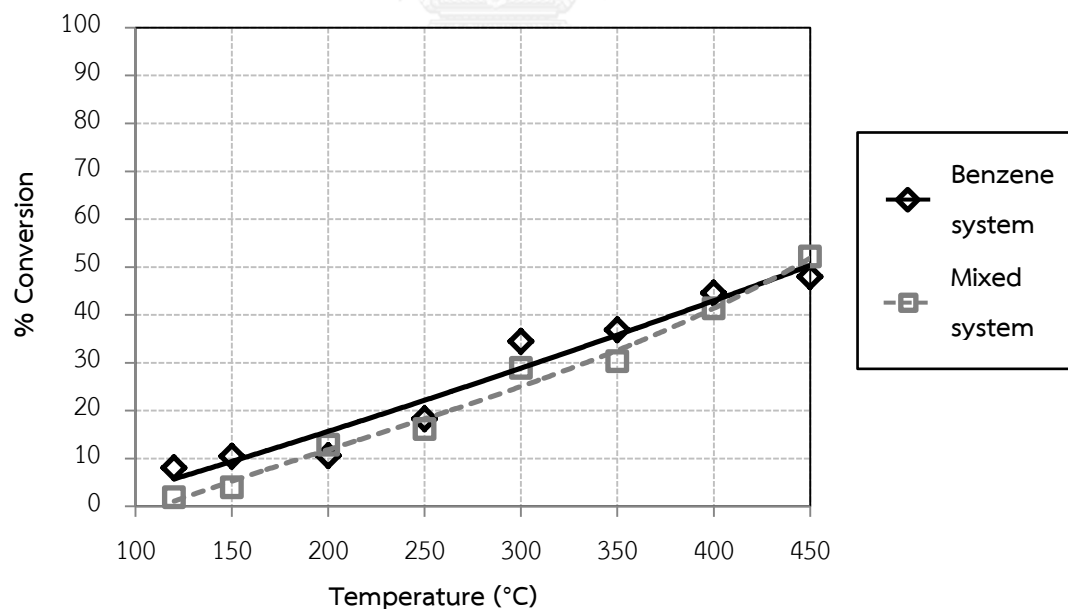
จากตารางที่ 4.16 - 4.19 พบว่า %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิด มีการเปลี่ยนแปลงในทางทิศที่ดีขึ้น (ยกเว้น ตัวรองรับ TiO<sub>2</sub>) คือ มีสัดส่วนการเกิด CO<sub>2</sub> ที่สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับระบบการกำจัดเบนซิน โดยการเปลี่ยนแปลงจากเบนซินไปเป็น CO<sub>2</sub> ที่เพิ่มขึ้นสันนิษฐานว่าเกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาของ NO (ที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์) กับสารออกซิจีเนต (ที่เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้เบนซินที่ไม่สมบูรณ์) แล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็น CO<sub>2</sub> ดังนั้นการสลายตัวของเบนซินไปเป็น CO<sub>2</sub> จะสามารถเกิดได้ด้วย 2 ช่องทาง คือ ปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ของเบนซิน และ ปฏิกิริยาออกซิไดซ์สารออกซิจีเนต ด้วยก๊าซ NO ดังแสดงในภาพที่ 4.20 โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> มีค่าสัดส่วนการสลายตัวของเบนซินไปเป็น CO<sub>2</sub> ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> และ MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ตามลำดับ (สังเกตจากระยะห่างของเส้นแนวโน้มระหว่าง %Benzene conversion กับ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub>)



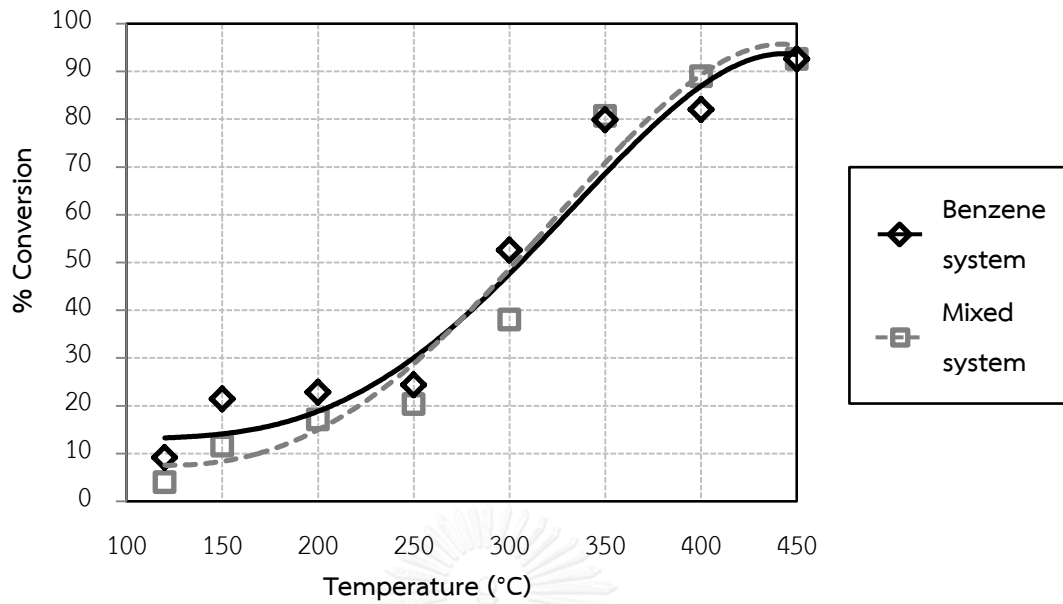


รูปที่ 4.20 แบบจำลองกลไกการสลายเบนซีนเป็น CO<sub>2</sub>

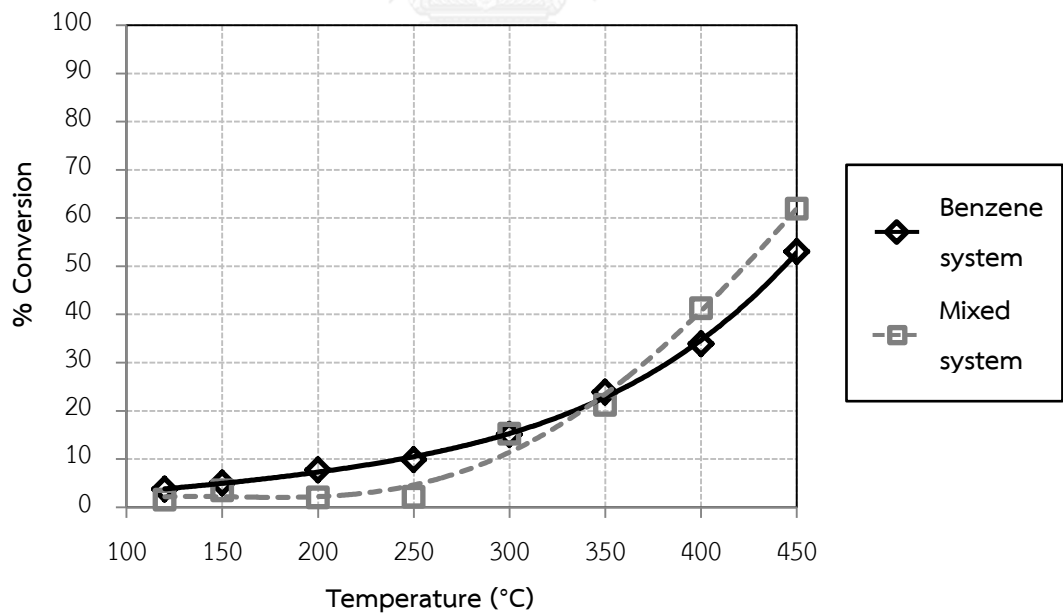
การเปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ทั้งในระบบการกำจัดรวมและระบบการกำจัดเบนซีน แสดงไว้ในรูปที่ 4.21 - 4.24 ซึ่งพบว่าเส้นแนวโน้มของ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในทั้ง 2 ระบบ มีค่าที่ไม่แตกต่างกันอย่าง เป็นนัยสำคัญ เนื่องจากปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา มีจำนวนมากพอ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดเบนซีนและการเกิดปฏิกิริยา SCR ในเวลาเดียวกัน



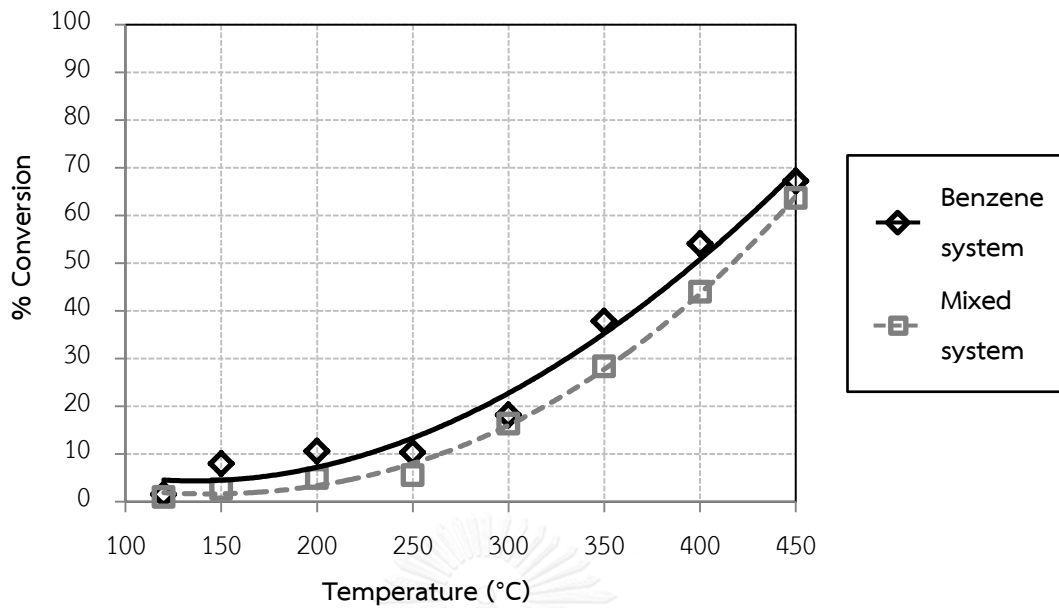
รูปที่ 4.21 เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบกำจัดเบนซีน



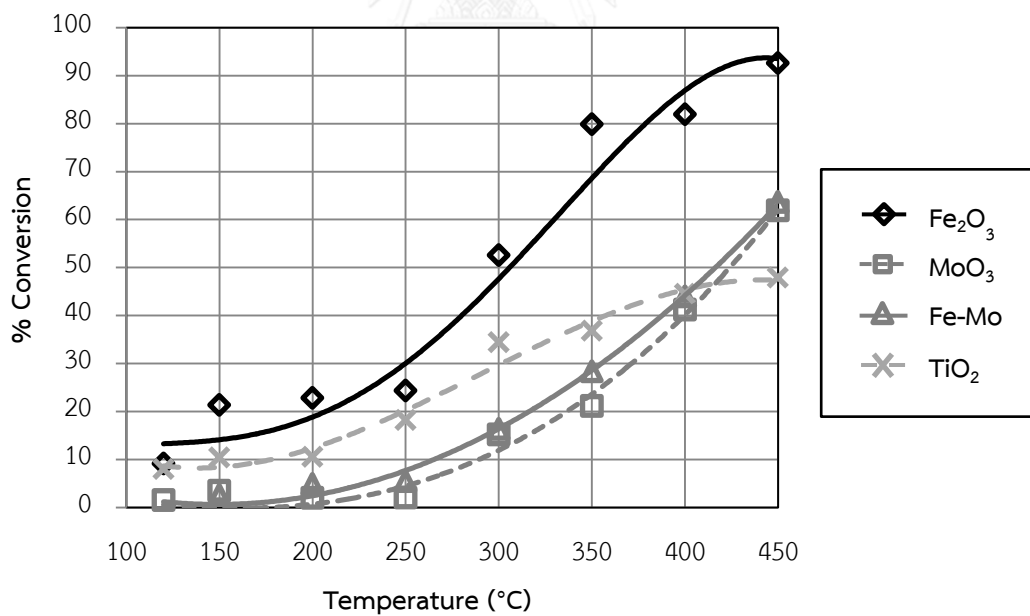
รูปที่ 4.22 เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบกำจัดเบนซีน



รูปที่ 4.23 เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบกำจัดรวมและระบบกำจัดเบนซีน



รูปที่ 4.24 เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ในระบบกำจัดรวมและระบบกำจัดเบนซีน



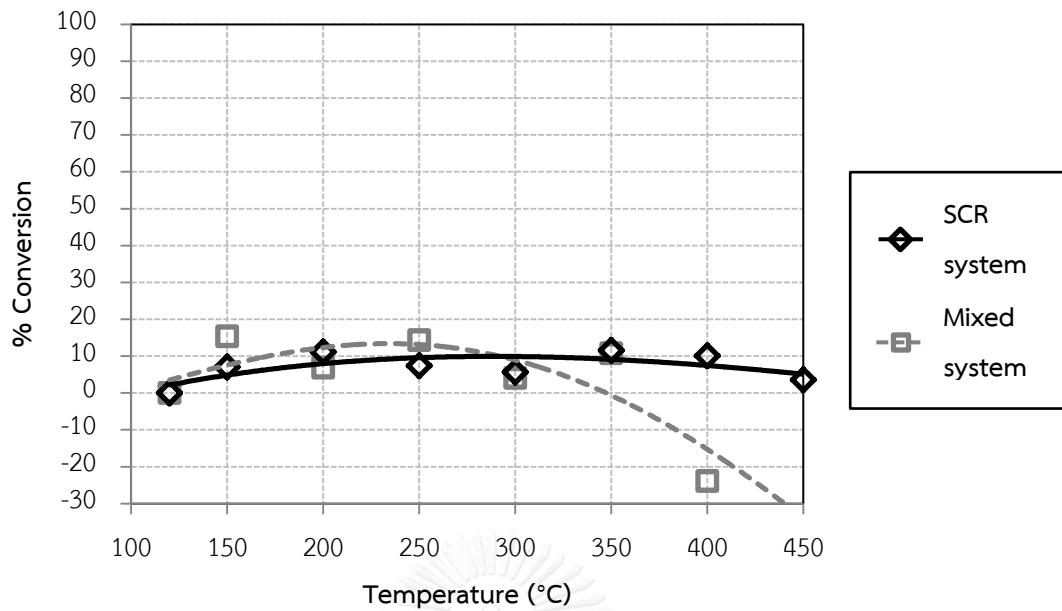
รูปที่ 4.25 เปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบกำจัดรวม

จากรูปที่ 4.25 เมื่อเปรียบเทียบ %Benzene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบกำจัดรวม พบว่ายังคงมีแนวโน้มเดียวกับระบบกำจัดเบนซิน ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งพบว่าภายในระบบกำจัดรวมจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซินที่ต่ำลงเล็กน้อย โดยเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดยังคงมีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซินที่เท่าเดิม เนื่องจาก เบนซินเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลของ  $\text{NH}_3$  ซึ่งขนาดโมเลกุลที่ใหญ่นี้มีขนาดเล็กเพียงพอที่จะเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่กว่ามาก (อ้างอิงจากผลการวิเคราะห์  $\text{N}_2$  Physisorption) จึงทำให้เบนซินสามารถเข้าไปแย่งตำแหน่งที่ว่างไวบนตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่ากรณีของ  $\text{NH}_3$  ดังนั้น สรุปในส่วนของการกำจัดรวมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  นอกจากจะมีความสามารถในการกำจัดเบนซินที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นแล้ว ยังมีความสามารถในการสลายเบนซินไปเป็น  $\text{CO}_2$  ได้เกือบทั้งหมดด้วย

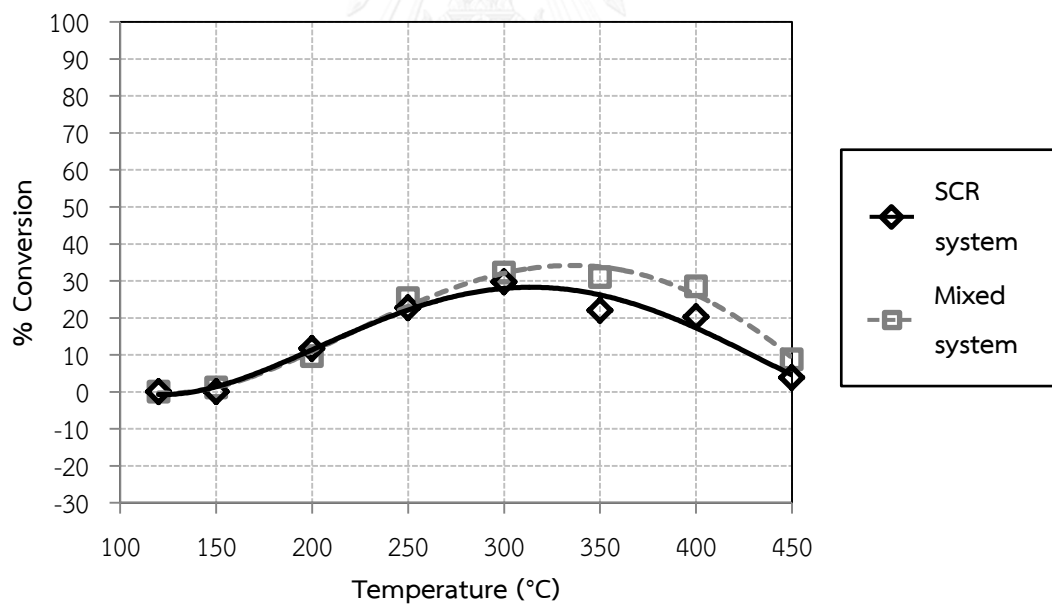
ในส่วนของการวิเคราะห์ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ของระบบกำจัดรวม ผลการทดลองหาค่า %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ภายในระบบกำจัดรวม แสดงไว้ในตารางที่ 4.7 และ กราฟแสดงการเปรียบเทียบ %NO conversion ของระบบกำจัดรวมกับระบบ SCR แสดงในรูปที่ 4.26 - 4.29

ตารางที่ 4.7 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบกำจัดรวม

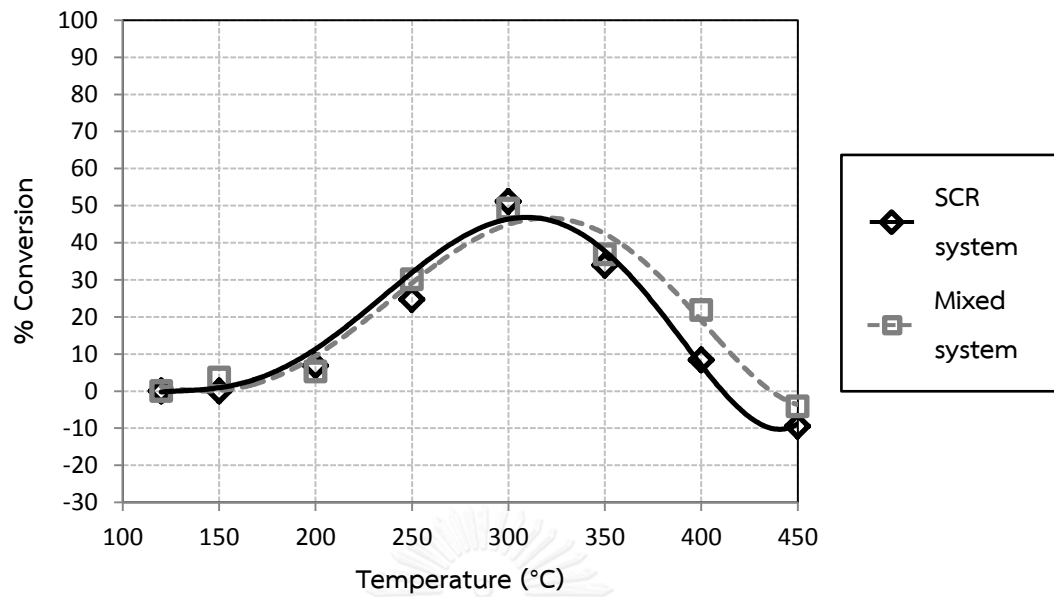
Temp.	NO Conversion			
	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$	Fe-Mo
120	0.00	0.00	0.00	0.00
150	15.31	1.16	3.62	0.00
200	6.87	9.59	5.30	5.11
250	14.34	25.32	30.17	2.59
300	4.03	32.24	49.23	6.94
350	10.71	31.04	36.83	8.92
400	-23.87	28.46	21.86	5.85
450	-31.72	8.72	-4.15	-0.55



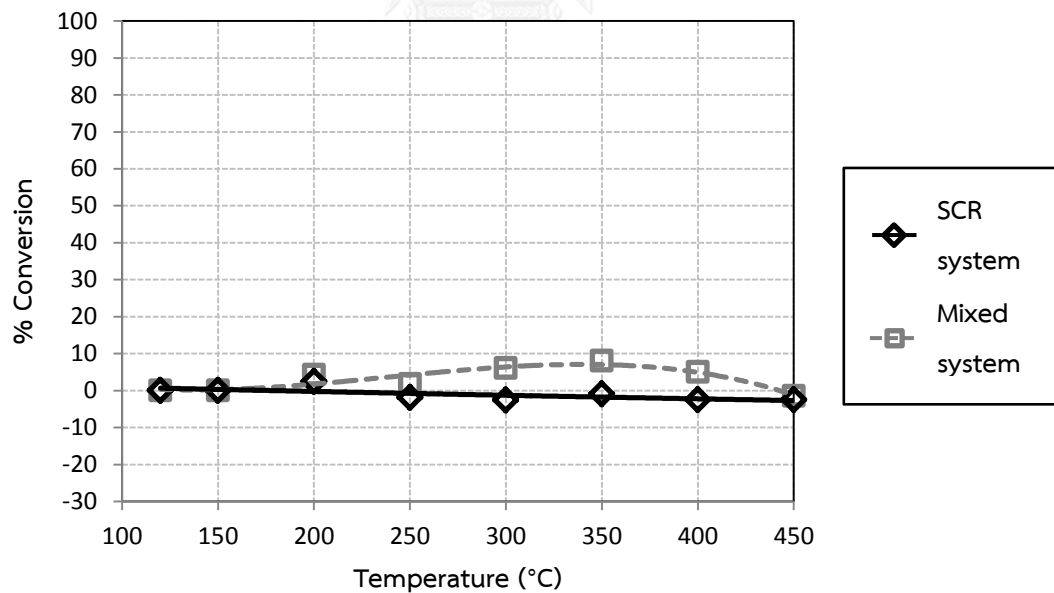
รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  ในระบบกำจัดรวมและระบบ SCR



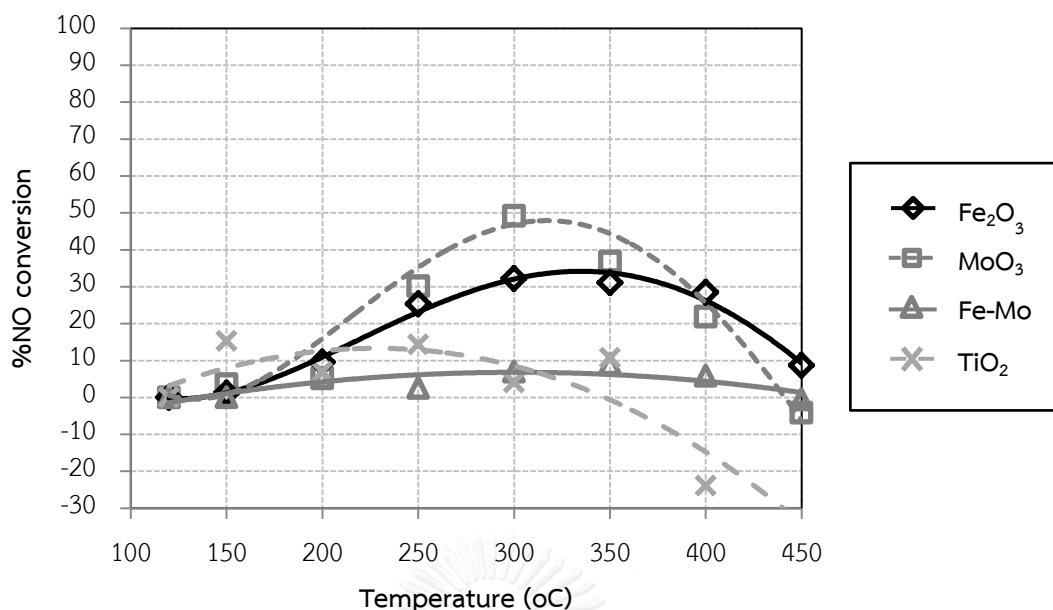
รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ในระบบกำจัดรวมและระบบ SCR



รูปที่ 4.28 เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ในระบบกำจัดรวม และระบบ SCR



รูปที่ 4.29 เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ในระบบกำจัดรวมและระบบ SCR



รูปที่ 4.30 เปรียบเทียบ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ในระบบ กำจัดรวมและระบบ SCR

จากรูปที่ 4.26 – 4.29 พบว่า %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาในทั้งสองระบบ มีค่าที่ค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยเหตุที่ %NO conversion ในระบบรวมไม่แตกต่างกับระบบ SCR มากนัก เนื่องจากเกิดการหักล้างกันระหว่างค่า %NO conversion ที่สูงขึ้นจากการที่ก๊าซ NO บางส่วนถูกนำไปใช้ในการออกซิไดซ์สารออกซิเจนของเบนซีนให้เป็นก๊าซ CO<sub>2</sub> กับค่า %NO conversion ที่ต่ำลง เนื่องจากเบนซีนที่เข้ามาแย่งตำแหน่งที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา และ/หรือ อาจบังตำแหน่งที่ว่องไวสำหรับการเกิดปฏิกิริยา SCR ด้วย

เมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดในระบบ กำจัดรวม ดังรูปที่ 4.30 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการกำจัด NO ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ (300°C) ที่ดีที่สุด ยังคงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> เช่นเคย

แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ที่ใช้ในการทดลองนี้ พบว่ามีปริมาณเหล็กออกไซด์ที่เติมบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ต่ำกว่าปริมาณโมลิบดีนัมออกไซด์ที่เติมบนตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ประมาณ 0.003 mol. % (คิดเทียบจากเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่วัดได้จากเทคนิค ICP)

ซึ่งหากทำการเพิ่ม/ลดปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองให้มีค่าเท่ากัน อาจส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าที่ใกล้เคียงกันมากขึ้น

นอกจากนี้ ในการทดลองยังทำการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำการทดลองที่อุณหภูมิ 450°C แล้วครั้งหนึ่ง มาทำการทดลองซ้ำ ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดยังคงมีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและ NO ที่ใกล้เคียงกับครั้งแรก

สรุปในส่วนของระบบกำจัดรวม พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมสำหรับใช้ในการกำจัดเบนซีนและ NO มากที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนที่สูง อีกทั้งยังสามารถสลายเบนซีนไปเป็น  $\text{CO}_2$  ได้เกือบทั้งหมด ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพในการกำจัด NO จะต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เล็กน้อยก็ตาม



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

บทสรุปผลการทดลองนี้ ประกอบด้วย สรุปผลการทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีน และ NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด และ ข้อเสนอแนะจากงานวิจัย

#### 5.1 สรุปผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการกำจัดเบนซีนและ NO โดยในส่วนของ การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด จะเปรียบเทียบในช่วงอุณหภูมิต่ำ (250-300°C) ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  สามารถกำจัด NO ได้ดีที่สุด โดยผลสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในแต่ละระบบ แสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดในแต่ละระบบ

	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$
Benzene system	Good	Not good	Fair
SCR system	Fair	Good	Not good
Mixed system	Very good	Good	Not good

จากตารางที่ 5.1 สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในระบบการกำจัดเบนซีน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับระบบการกำจัด NO ที่อุณหภูมิ 300°C และ ในระบบกำจัดรวม จะพบว่าทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ต่างให้ประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและ NO ที่โดดเด่นไปทางด้านใดด้านหนึ่ง แต่กรณีที่ต้องเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดชนิดหนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเหมาะสมมากกว่า คือตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  เนื่องจาก มีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีน และ มีความสามารถในการเปลี่ยนเบนซีนให้เป็น  $\text{CO}_2$  ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  อย่างเห็นได้ชัด แม้ว่าในส่วนของ การกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  จะมีประสิทธิภาพที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เล็กน้อยก็ตาม

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการจำลองระบบกำจัดเบนซีน การควบคุมอัตราการระเหยของเบนซีน ให้มีปริมาณที่คงที่ ตลอดการทดลองนั้นเป็นไปได้ยาก ดังนั้น หากใช้ก๊าซผสมระหว่างเบนซีนกับก๊าซเฉื่อยอื่น ๆ ที่ความเข้มข้นหนึ่ง ๆ อาจช่วยให้ระบบมีความเสถียรมากขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีลักษณะเป็นผง ซึ่งทำให้เกิดความดันต้านทานการไหลก๊าซที่สูง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบที่เคลือบฝังบนพื้นผิวของโมนอลิธ (monolith) จะสามารถช่วยลดความดันต้านทานการไหลของก๊าซภายในระบบได้

การกำจัดเบนซีนและ NO อาจเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด คือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  โดยแนวทางหนึ่งที่เป็นไปได้ คือ การซ้อนเบตของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยออกแบบให้เบตของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  อยู่ทางด้านขาเข้าของเบตตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งจะทำให้การกำจัดเบนซีนก่อน จากนั้นจึงกำจัด NO ในลำดับถัดไป ข้อดีของการออกแบบระบบดังกล่าว คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  จะสามารถกำจัดเบนซีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยมีก๊าซ NO เป็นตัวช่วยในการออกซิไดส์สาร intermediate ที่เหลือจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ให้เป็น  $\text{CO}_2$  ซึ่งก๊าซ NO ส่วนหนึ่ง จะถูกกำจัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ที่เบตแรก จากนั้นก๊าซ NO ที่เหลืออีกส่วนหนึ่งจะถูกกำจัดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ในเบตถัดไป

สำหรับระบบการกำจัดก๊าซไอเสียที่มีการปะปนของเบนซีน (กรณีเป็นก๊าซไอเสียที่ไม่มีปะปนของซีแอล) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  อาจเป็นทางเลือกใหม่ ในอุตสาหกรรมกำจัดก๊าซ NO ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ แทนที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

## รายการอ้างอิง

- [1] Nova, I., Lietti, L., Casagrande, L., Dall'Acqua, L., Giamello, E., and Forzatti, P. Characterization and reactivity of TiO<sub>2</sub>-supported MoO<sub>3</sub> De-Nox SCR catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 17(3) (1998): 245-258.
- [2] Lietti, L., et al. Characterization and Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub> SCR Catalysts. JOURNAL OF CATALYSIS 187(2) (1999): 419-435.
- [3] Lietti, L., Nova, I., and Forzatti, P. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> catalysts. Topics in Catalysis 11(1) (2000): 111-122.
- [4] Huang, X., Peng, Y., Liu, X., Li, K., Deng, Y., and Li, J. The promotional effect of MoO<sub>3</sub> doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> for chlorobenzene oxidation. Catalysis Communications 69 (2015): 161-164.
- [5] Dall'Acqua, L., Nova, I., Lietti, L., Ramis, G., Busca, G., and Giamello, E. Spectroscopic characterisation of MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> deNO<sub>x</sub>-SCR catalysts: Redox and coordination properties. Physical Chemistry Chemical Physics 2(21) (2000): 4991-4998.
- [6] Casagrande, L., Lietti, L., Nova, I., Forzatti, P., and Baiker, A. SCR of NO by NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> catalysts: reactivity and redox behavior. Applied Catalysis B: Environmental 22(1) (1999): 63-77.
- [7] Yang, J.S., et al. Catalytic combustion of benzene over metal oxides supported on SBA-15. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14(6) (2008): 779-784.
- [8] Tong, G., Guan, J., Xiao, Z., Huang, X., and Guan, Y. In situ generated gas bubble-assisted modulation of the morphologies, photocatalytic, and magnetic properties of ferric oxide nanostructures synthesized by thermal decomposition of iron nitrate. Journal of Nanoparticle Research 12(8) (2010): 3025-3037.

- [9] Khaleel, A. and Al-Nayli, A. Supported and mixed oxide catalysts based on iron and titanium for the oxidative decomposition of chlorobenzene. Applied Catalysis B: Environmental 80(1-2) (2008): 176-184.
- [10] Heck, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications. Catalysis Today 53(4) (1999): 519-523.
- [11] Sundaram Krishnamoorthy, J.P.B., Michael D. Amiridis. Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over  $V_2O_5/TiO_2$ -based catalysts. Catalysis Today 40 (1998): 39-46.
- [12] Nackena, M. Catalytic activation of ceramic filter elements for combined particle separation, NO<sub>x</sub> removal and VOC total oxidation. Journal of environmental catalysis 70(1-4) (2007): 370-376.
- [13] Liliana Lazar, R.S., Heinz Koser, and Florin Bandrabur. CONVERSION OF NITROGEN OXIDES AND AROMATIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS ON SCR-DeNO<sub>x</sub> COMMERCIAL CATALYST. SCIENTIFIC STUDY & RESEARCH Vol. VII (2) (2006): 283-292.
- [14] Lichtenberger, J. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts. JOURNAL OF CATALYSIS 223 (2004): 296-308.
- [15] Hong, S.-S. Catalytic combustion of benzene over supported metal oxides catalysts. Korean J. Chem. Eng. 20(3) (2003): 440-444.
- [16] He, Z. Mo-modified Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for benzene catalytic combustion. Journal of environmental science 26 (2014): 1481-1487.
- [17] Finocchia, E. A study of the abatement of VOC over  $V_2O_5-WO_3-TiO_2$  and alternative SCR catalysts. Catalysis Today 59(3-4) (2000): 261-268.
- [18] Buscaa, G. Evaluation of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs. Catalysis Today 53(4) (1999): 525-533.
- [19] Bielafiski, A.  $V_2O_5-MoO_3$  catalysts for benzene oxidation. Applied Catalysis A: General 157 (1997): 223-261.
- [20] Balzer, R., Probst, L.F.D., Drago, V., Schreiner, W.H., and Fajardo, H.V. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. Brazilian Journal of Chemical Engineering 31(3) (2014): 757-769.

- [21] Idakiev, V., Ilieva, L., Andreeva, D., Blin, J.L., Gigot, L., and Su, B.L. Complete benzene oxidation over gold-vanadia catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia. Applied Catalysis A: General 243(1) (2003): 25-39.
- [22] Chuenklin, L. FORMATION OF N<sub>2</sub>O AND SO<sub>3</sub> ON Mo BASED CATALYSTS DURING THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO BY NH<sub>3</sub>. Master's Thesis, Department of Chemical Engineering, Graduate School Chulalongkorn University, 2013.
- [23] Murugan, R., Ghule, A., Bhongale, C., and Chang, H. Thermo-Raman investigations on structural transformations in hydrated MoO. Journal of Materials Chemistry 10(9) (2000): 2157-2162.
- [24] Arrak Klinbumrung, T.T., Somchai Thongtem. Characterization of Orthorhombic **α**-MoO<sub>3</sub> Microplates Produced by a Microwave Plasma Process. Journal of Nanomaterials 2012 (2012): 1-5.
- [25] Liu, Y., Wang, S., and Ma, X. Activity and Surface Properties of Titanium Oxide Modified Silica Supported Molybdenum Oxide Catalysts for Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol. Industrial & Engineering Chemistry Research 46(4) (2007): 1045-1050.
- [26] Bond, G.C., Halawy, S.A., Abd El-Salaam, K.M., Hassan, E.A., and Ragih, H.M. MoO<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Characterization and activity for isopropyl alcohol decomposition. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 59(2) (1994): 181-191.



## ภาคผนวก ก

### การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการคำนวณปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียที่ใช้ในการทดลองนี้ คำนวณโดยการเทียบโมลเปอร์เซ็นต์ของโลหะออกไซด์กับโมลเปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5/TiO_2$  3 wt.% โดยจะแสดงในลำดับถัดไป

ข้อมูลที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

1. สารตั้งต้น  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  มวลโมเลกุล 404
2. สารตั้งต้น  $(NH_4)_2MoO_4$  มวลโมเลกุล 196.02
3. โลหะออกไซด์  $V_2O_5$  มวลโมเลกุล 181.88
4. โลหะออกไซด์  $Fe_2O_3$  มวลโมเลกุล 159.69
5. โลหะออกไซด์  $MoO_3$  มวลโมเลกุล 143.94

#### ก.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $Fe_2O_3/TiO_2$

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา  $Fe_2O_3/TiO_2$

$V_2O_5/TiO_2$  3 wt.% มีเปอร์เซ็นต์โดยโมล เท่ากับ  $\frac{3}{181.88} = 0.0165 \text{ mol.}\%$

ถ้าให้  $Fe_2O_3/TiO_2$  มีเปอร์เซ็นต์โดยโมล เท่ากับ 0.0165 mol.%

ดังนั้น  $Fe_2O_3/TiO_2$  จะมีเปอร์เซ็นต์โดยมวล เท่ากับ  $0.0165 \times 159.69 = 2.63 \text{ wt.}\%$

จากนั้นต้องการเตรียม  $Fe_2O_3/TiO_2$  2.63 wt.% โดยใช้ตัวรองรับไทเทเนียปริมาณ 2.5 กรัม

การคำนวณหาปริมาณของ  $Fe_2O_3$  บนตัวรองรับไทเทเนีย เพื่อให้ได้  $Fe_2O_3/TiO_2$  2.63wt.%

$$\text{สูตรการคำนวณ} \quad \frac{x}{2.5+x} = 0.0263$$

$$\text{จะได้ว่า} \quad x = 0.0675 \text{ กรัม}$$

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

ต้องการเตรียม  $Fe_2O_3$  159.69 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$   $404 \times 2$  กรัม

ถ้าต้องการเตรียม  $Fe_2O_3$  0.0675 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  0.3415 กรัม

เพราะฉะนั้น ต้องใช้สารตั้งต้นในการเตรียม  $Fe_2O_3/TiO_2$  คือ 0.3415 กรัม

### ก.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

ถ้าให้ MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> มีเปอร์เซ็นต์โดยโมล เท่ากับ 0.0165 mol.%

ดังนั้น MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> จะมีเปอร์เซ็นต์โดยมวล เท่ากับ  $0.0165 \times 159.69 = 2.63 \text{ wt.}\%$

จากนั้นต้องการเตรียม MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 4.75 wt.% โดยใช้ตัวรองรับไทเทเนียปริมาณ 5 กรัม

การคำนวณหาปริมาณของ MoO<sub>3</sub> บนตัวรองรับไทเทเนีย เพื่อให้ได้ MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 4.75 wt.%

$$\text{สูตรการคำนวณ} \quad \frac{x}{5+x} = 0.0475$$

$$\text{จะได้ว่า} \quad x = 0.2493 \text{ กรัม}$$

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

ต้องการเตรียม MoO<sub>3</sub> 143.94 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 196.02 กรัม

ถ้าต้องการเตรียม MoO<sub>3</sub> 0.2493 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 0.3396 กรัม

เพราะฉะนั้น ต้องใช้สารตั้งต้นในการเตรียม MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> คือ 0.3396 กรัม

### ก.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

ต้องการเตรียม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 2.63-4.75 wt.% โดยใช้ตัวรองรับไทเทเนียปริมาณ

2.5 กรัม นำตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ที่เตรียมไว้ก่อนหน้านี้ มาทำการเติม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพิ่มเข้าไป

TiO<sub>2</sub> 5 กรัม มี TiO<sub>2</sub> กับ MoO<sub>3</sub> น้ำหนักรวมกัน 5.2493 กรัม

ถ้า TiO<sub>2</sub> 2.5 กรัม จะมี TiO<sub>2</sub> กับ MoO<sub>3</sub> น้ำหนักรวมกัน 2.6247 กรัม

การคำนวณหาปริมาณของ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เพื่อให้ได้ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 2.63-4.75 wt.%

$$\text{สูตรการคำนวณ} \quad \frac{x}{2.6247+x} = 0.0263$$

$$\text{จะได้ว่า} \quad x = 0.0709 \text{ กรัม}$$

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

ต้องการเตรียม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 159.69 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 404x2 กรัม

ถ้าต้องการเตรียม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0709 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 0.3587 กรัม

เพราะฉะนั้น ต้องใช้สารตั้งต้นในการเตรียม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> คือ 0.3587 กรัม



## ภาคผนวก ข

### การคำนวณสำหรับการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### ข.1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค N<sub>2</sub> Physisorption

##### ข.1-1 การหา surface area ของ TiO<sub>2</sub> (P25)

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ประกอบด้วย

1. น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ 0.1001 กรัม
2. อัตราการไหลของก๊าซ N<sub>2</sub> (prep. gas) เท่ากับ 15 mL/min
3. อัตราการไหลของก๊าซ 30% N<sub>2</sub> ใน He (test gas) เท่ากับ 15 mL/min
4. อุณหภูมิในการไล่น้ำ 200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

##### ตารางที่ ข.1 แสดงค่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวรองรับ TiO<sub>2</sub>

	Adsorb	Desorb	Calibrate N <sub>2</sub>
Test round 1	3.33	2.39	2.38
Test round 2	3.83	2.34	2.36
Test round 3	3.34	2.31	2.38
Average	3.50	2.35	2.37

$$\text{Correction factor} = \frac{\text{value from theory}}{\text{experimental value}} = \frac{2.84}{2.37} = 1.198$$

$$\text{Surface area} = \text{desorb value} \times \text{correction factor} \times \frac{1}{\text{g.catalyst}}$$

$$= 2.35 \times 1.198 \times \frac{1}{0.1001}$$

$$= 28.15$$

ดังนั้น พื้นที่ผิว single point BET ของ TiO<sub>2</sub> (P25) มีค่าเท่ากับ 28.15 m<sup>2</sup>/g

ข.1-2 การหา surface area ของ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ประกอบด้วย

1. น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ 0.0550 กรัม
2. อัตราการไหลของก๊าซ N<sub>2</sub> (prep. gas) เท่ากับ 15 ml/min
3. อัตราการไหลของก๊าซ 30% N<sub>2</sub> ใน He (test gas) เท่ากับ 15 ml/min
4. อุณหภูมิในการไล่น้ำ 200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ ข.2 แสดงค่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

	Adsorb	Desorb	Calibrate N <sub>2</sub>
Test round 1	1.10	1.21	2.39
Test round 2	1.12	1.33	2.42
Test round 3	1.05	1.05	2.41
Average	1.09	1.20	2.41

$$\text{Correction factor} = \frac{\text{value from theory}}{\text{experimental value}} = \frac{2.84}{2.41} = 1.18$$

$$\text{Surface area} = \text{desorb value} \times \text{correction factor} \times \frac{1}{\text{g.catalyst}}$$

$$= 1.20 \times 1.18 \times \frac{1}{0.0550}$$

$$= 25.75$$

ดังนั้น พื้นที่ผิว single point BET ของ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> มีค่าเท่ากับ 25.75 m<sup>2</sup>/g

ข.1-3 การหา surface area ของ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ประกอบด้วย

1. น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ 0.0549 กรัม
2. อัตราการไหลของก๊าซ  $\text{N}_2$  (prep. gas) เท่ากับ 15 ml/min
3. อัตราการไหลของก๊าซ 30%  $\text{N}_2$  ใน He (test gas) เท่ากับ 15 ml/min
4. อุณหภูมิในการไล่น้ำ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ ข.3 แสดงค่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

	Adsorb	Desorb	Calibrate $\text{N}_2$
Test round 1	1.17	1.38	2.55
Test round 2	1.12	1.37	2.54
Test round 3	0.61	1.38	2.55
Average	0.97	1.38	2.55

$$\text{Correction factor} = \frac{\text{value from theory}}{\text{experimental value}} = \frac{2.84}{2.55} = 1.114$$

$$\text{Surface area} = \text{desorb value} \times \text{correction factor} \times \frac{1}{\text{g.catalyst}}$$

$$= 1.38 \times 1.114 \times \frac{1}{0.0549}$$

$$= 28.00$$

ดังนั้น พื้นที่ผิว single point BET ของ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  มีค่าเท่ากับ  $28.00 \text{ m}^2/\text{g}$

ข.1-4 การหา surface area ของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ประกอบด้วย

1. น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ 0.0550 กรัม
2. อัตราการไหลของก๊าซ  $\text{N}_2$  (prep. gas) เท่ากับ 15 ml/min
3. อัตราการไหลของก๊าซ 30%  $\text{N}_2$  ใน He (test gas) เท่ากับ 15 ml/min
4. อุณหภูมิในการไล่น้ำ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ ข.4 แสดงค่าการดูดซับและคายซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

	Adsorb	Desorb	Calibrate $\text{N}_2$
Test round 1	0.84	0.99	1.90
Test round 2	0.82	0.94	1.89
Test round 3	0.84	0.97	1.89
Average	0.83	0.97	1.89

$$\text{Correction factor} = \frac{\text{value from theory}}{\text{experimental value}} = \frac{2.84}{1.89} = 1.50$$

$$\text{Surface area} = \text{desorb value} \times \text{correction factor} \times \frac{1}{\text{g.catalyst}}$$

$$= 0.97 \times 1.50 \times \frac{1}{0.0550}$$

$$= 26.45$$

ดังนั้น พื้นที่ผิว single point BET ของ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  มีค่าเท่ากับ  $26.45 \text{ m}^2/\text{g}$

## ข.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

ข.2-1 เตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ Fe ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  โดย Standard Fe ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้น 10 ppm (10 mg/1000ml) ตัวเร่งปฏิกิริยามี  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2.63 wt.%

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	160 กรัม	มี Fe	$56 \times 2 = 112$ กรัม
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.0263 กรัม	มี Fe	0.01841 กรัม
Fe	0.0184 กรัม (18.41 mg)	ต้องใช้ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	1 กรัม
Fe	10 mg/1000ml	ต้องใช้ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	0.5432 กรัม
ต้องการเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 ml			
Fe	10 mg/100ml	ต้องใช้ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	0.0543 กรัม

ดังนั้น ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0543 กรัม ละลายในสารละลาย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร

ข.2-2 เตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ Mo ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  โดย Standard Mo ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้น 100 ppm (100 mg/1000ml) ตัวเร่งปฏิกิริยามี  $\text{MoO}_3$  4.75 wt.%

$\text{MoO}_3$	144 กรัม	มี Mo	96 กรัม
$\text{MoO}_3$	0.0475 กรัม	มี Mo	0.03167 กรัม
Mo	0.0317 กรัม (31.67 mg)	ต้องใช้ $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	1 กรัม
Mo	100 mg/1000ml	ต้องใช้ $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	3.1576 กรัม
ต้องการเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 ml			
Mo	100 mg/100ml	ต้องใช้ $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	0.3158 กรัม

ดังนั้น ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3158 กรัม ละลายในสารละลาย  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร

### ข.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption และ NH<sub>3</sub>-TPD

#### ข.3-1 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค pyridine adsorption

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ประกอบด้วย

1. สารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ปริมาณ 0.1 กรัม
2. ปริมาตรของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม 0.2  $\mu$ l
3. อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน เท่ากับ 25 ml/min
4. อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจน เท่ากับ 50 kPa
5. อัตราการไหลของอากาศ เท่ากับ 100 kPa
6. อุณหภูมิคอลัมน์ เท่ากับ 150°C

การวิเคราะห์นี้ จะทำการฉีดสารไพริดีนเข้าเครื่อง GC ปริมาตรเข็มละ 0.2  $\mu$ l ทำซ้ำจนกระทั่งสารตัวอย่างดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว โดยจะพบว่าพื้นที่ใต้กราฟของไพริดีนจะเริ่มมีค่าคงที่ จากนั้นจึงกำหนดให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนได้อิ่มตัว เป็นค่ามาตรฐาน แล้วนำค่าผลรวมของผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับไพริดีน และ ตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัวแล้ว มาทำการเทียบบัญญัติไตรยางค์กับค่ามาตรฐาน จะได้ค่าปริมาณไพริดีนที่ตัวสารตัวอย่างสามารถดูดซับได้ โดยผลการคำนวณปริมาณการดูดซับไพริดีนของตัวรองรับ และ ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในตารางที่ ข.5 – ข.8

ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม คิดจาก

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

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

ตารางที่ ข.5 แสดงผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริตินของตัวรองรับ TiO<sub>2</sub>

	Peak Area	μmol/g
ตำแหน่งที่อิมตัว	1278212	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	2816771	54.22

ตารางที่ ข.6 แสดงผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริตินของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

	Peak Area	μmol/g
ตำแหน่งที่อิมตัว	270718	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	441767	40.15

ตารางที่ ข.7 แสดงผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริตินของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

	Peak Area	μmol/g
ตำแหน่งที่อิมตัว	940306	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	2025180	52.99

ตารางที่ ข.8 แสดงผลการคำนวณปริมาณการดูดซับของไพริตินของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

	Peak Area	μmol/g
ตำแหน่งที่อิมตัว	782889	24.60
ปริมาณที่ดูดซับทั้งหมด	1209911	38.02

### ข.3-2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ ประกอบด้วย

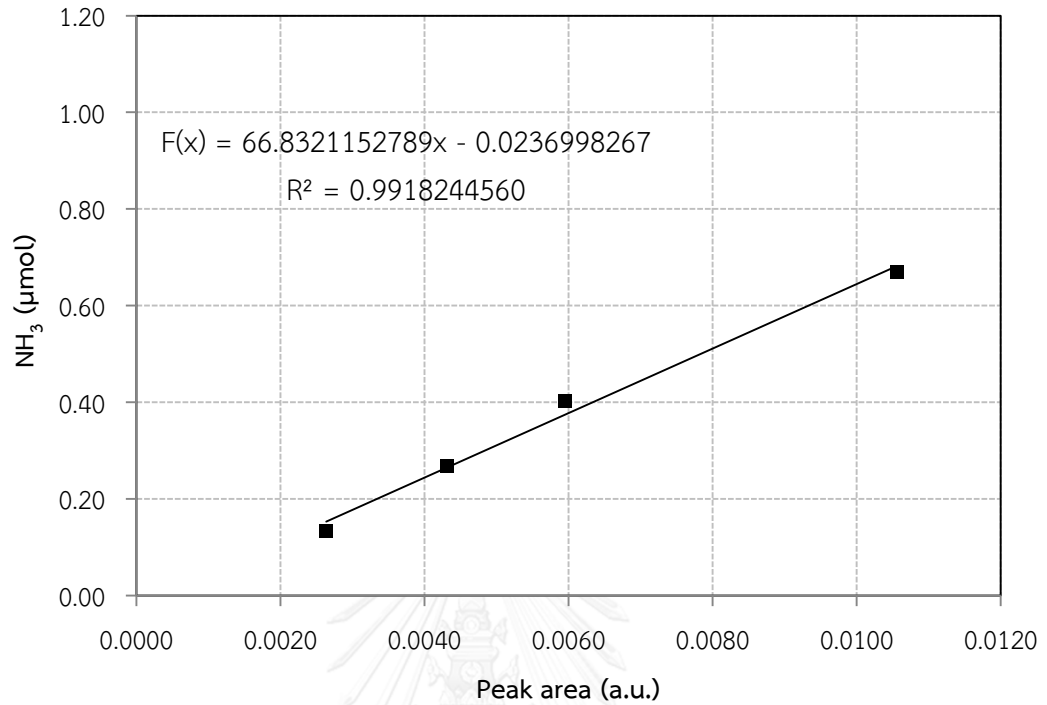
1. สารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ ปริมาณ 0.1 กรัม
2. อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม (test gas) เท่ากับ 50 ml/min
3. อัตราการไหลของก๊าซแอมโมเนีย (prep. gas) เท่ากับ 25 ml/min
4. อุณหภูมิในการไล่ไอน้ำ เท่ากับ 200°C นาน 2 ชั่วโมง
5. อุณหภูมิดูดซับแอมโมเนีย เท่ากับ 120°C ใช้เวลา 30 นาที
6. อุณหภูมิคายซับแอมโมเนีย เท่ากับ 500°C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 10°C/min

การคำนวณปริมาณการคายซับของแอมโมเนีย เพื่อใช้หาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD สามารถนำมาแปลงเป็นค่าปริมาณตำแหน่งที่กรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาคายซับแอมโมเนีย ได้โดยการใช้ calibration curve ของ NH<sub>3</sub> ซึ่งผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟ และ ความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ ข.9 และ เมื่อนำมาค่าทั้งสอง มาพล็อตกราฟจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ และ ความเข้มข้นสูง ดังแสดงในรูปที่ ข.1 และ ข.2 ตามลำดับ

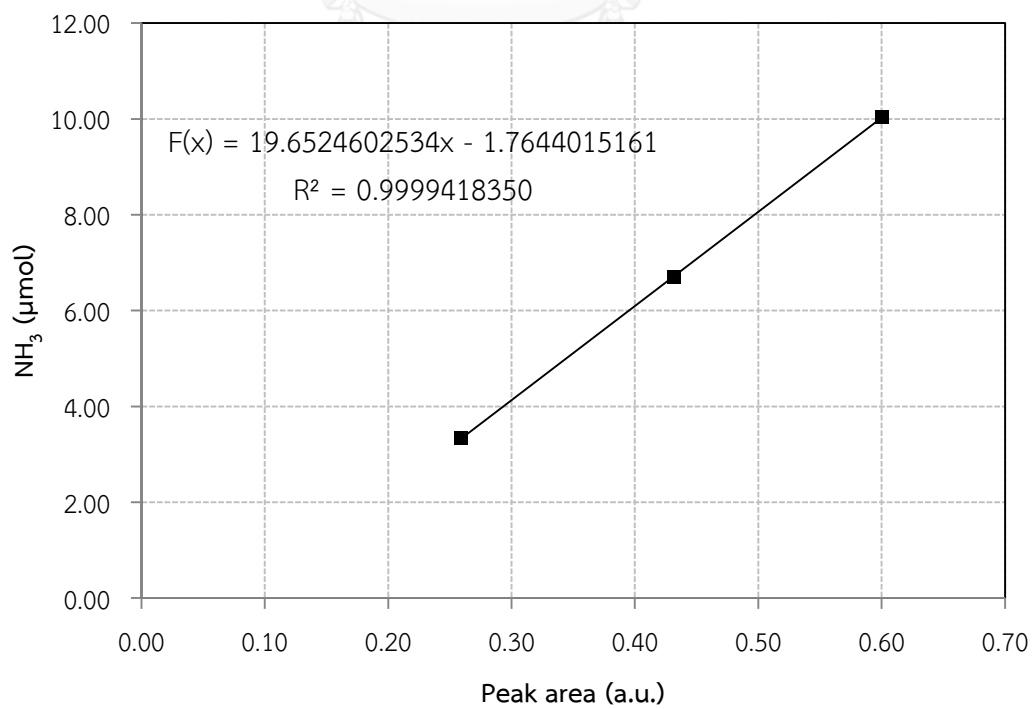
#### ตารางที่ ข.9 พื้นที่ใต้กราฟ NH<sub>3</sub> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

Peak	NH <sub>3</sub> low concentration (μmol)				NH <sub>3</sub> high concentration (μmol)		
	area						
	0.1339	0.2678	0.4017	0.6695	3.3475	6.6950	10.0425
1	0.0029	0.0052	0.0064	0.0110	0.2594	0.4265	0.5763
2	0.0025	0.0036	0.0055	0.0103	0.2453	0.4320	0.5534
3	0.0027	0.0047	0.0064	0.0110	0.2645	0.4492	0.6361
4	0.0025	0.0037	0.0055	0.0100	0.2683	0.4201	0.6343
average	0.0026	0.0043	0.0059	0.0106	0.2594	0.4320	0.6000





รูปที่ ข.1 Calibration curve ของ  $\text{NH}_3$  ช่วงความเข้มข้นต่ำ (0.1-0.7  $\mu\text{mol}$ )



**รูปที่ ข.2** Calibration curve ของ  $\text{NH}_3$  ช่วงความเข้มข้นสูง (3-10  $\mu\text{mol}$ )

ผลการคำนวณหาปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิคการคายซ้บ  $\text{NH}_3$  ของตัวรองรับ และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงไว้ในตารางที่ ข.10 – ข.13 ซึ่งคำนวณโดยใช้สมการที่ได้จาก calibration curve ของ  $\text{NH}_3$  ที่ช่วงความเข้มข้นสูง ในการแปลงพื้นที่ใต้กราฟ เป็นปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

**ตารางที่ ข.10** แสดงผลการคำนวณปริมาณการคายซ้บของ  $\text{NH}_3$  ของตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$

peak	peak area	$\mu\text{mol/g}$
1	0.00993121	N/A
2	0.0656609	N/A
3	0.0851335	N/A
4	0.0754537	N/A
5	0.0739814	N/A
sum	0.31016071	43.30

**ตารางที่ ข.11** แสดงผลการคำนวณปริมาณการคายซ้บของ  $\text{NH}_3$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

peak	peak area	$\mu\text{mol/g}$
1	0.0468883	N/A
2	0.0348031	N/A
3	0.0324972	N/A
sum	0.1141886	4.78

**ตารางที่ ข.12** แสดงผลการคำนวณปริมาณการคายซ้บของ  $\text{NH}_3$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

peak	peak area	$\mu\text{mol/g}$
1	0.124303	N/A
2	0.0964361	N/A
sum	0.2207391	25.73

ตารางที่ ข.13 แสดงผลการคำนวณปริมาณการคายซ้บของ  $\text{NH}_3$  ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

peak	peak area	$\mu\text{mol/g}$
1	0.161308	N/A
2	0.105304	N/A
sum	0.266612	34.74



## ภาคผนวก ค

### การคำนวณในส่วนของการทดลอง

#### ค.1 การคำนวณหาค่า %Benzene conversion

##### ค.1-1 calibration curve ของเบนซีน

การสร้าง calibration curve ของเบนซีนกระทำโดยใช้สารละลาย เบนซีน + น้ำ + acetone เตรียมโดยเริ่มจากการเติมน้ำกลั่น 30 ml ลงไปใน volumetric flask 100 ml เติมเบนซีนปริมาณ 0.0744 g แล้วเติม acetone ลงไปเล็กน้อย ใช้เป็นตัวประสานเพื่อช่วยให้เบนซีนละลายในน้ำ ปรับปริมาตรสารละลายด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 100 ml ผลการคำนวณของเบนซีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงในตารางที่ ค.1 โดยความเข้มข้นของเบนซีน (ppm) คัดจาก

$$\text{Benzene concentration} = \frac{\text{Mass of benzene} \times \text{Inject volume} \times 10^6}{\text{M.W.of benzene} \times \text{Solution volume} \times \text{Mole of solution}}$$

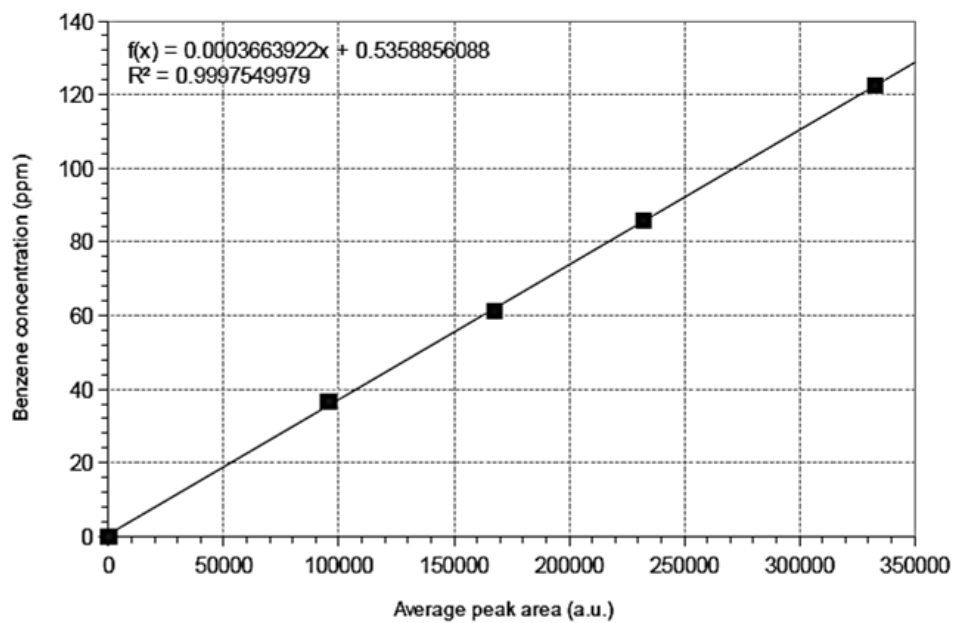
ตัวอย่างเช่น กรณีที่ฉีดสารละลายเบนซีน 0.3  $\mu\text{l}$

$$\text{ความเข้มข้นเบนซีน} = \frac{0.0427 \times 0.0003 \times 22,400 \times 10^6}{78.11 \times 100} = 36.74 \text{ ppm}$$

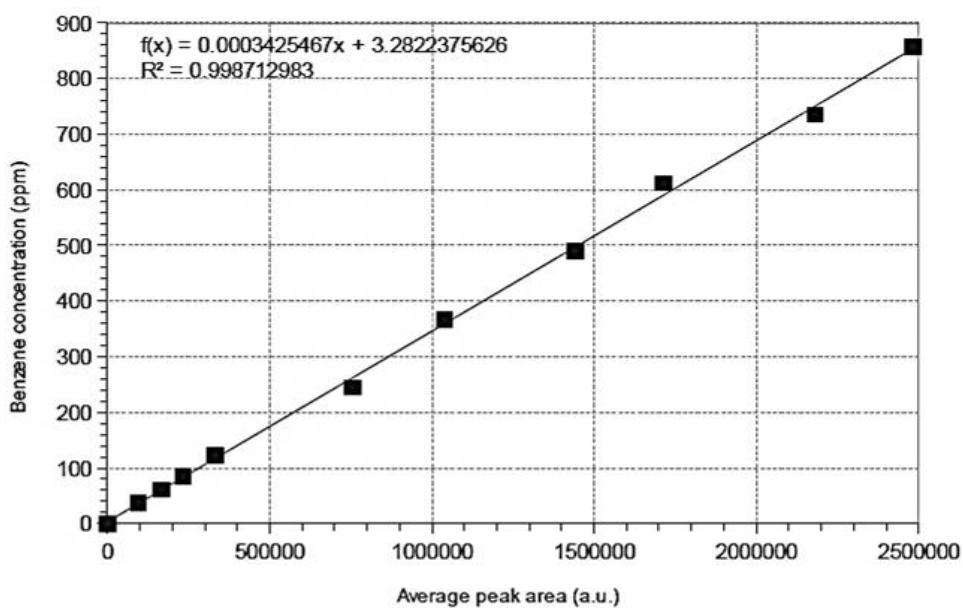
ตารางที่ ค.1 แสดงผลการคำนวณของเบนซีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)

Benzene (g.)	Solution (ml)	C <sub>BZ1</sub> (mol/ml)	Sample ( $\mu\text{L}$ )	N <sub>BZ</sub> (mol)	%N <sub>G</sub> (mol.%)	Benzene (ppm)
0.0427	100	5.47E-06	0.3	1.64E-09	0.0037	36.74
0.0427	100	5.47E-06	0.5	2.73E-09	0.0061	61.23
0.0427	100	5.47E-06	0.7	3.83E-09	0.0086	85.72
0.0427	100	5.47E-06	1.0	5.47E-09	0.0122	122.45
0.0427	100	5.47E-06	2.0	1.09E-08	0.0245	244.91
0.0427	100	5.47E-06	3.0	1.64E-08	0.0367	367.36
0.0427	100	5.47E-06	4.0	2.19E-08	0.0490	489.81
0.0427	100	5.47E-06	5.0	2.73E-08	0.0612	612.26
0.0427	100	5.47E-06	6.0	3.28E-08	0.0735	734.72
0.0427	100	5.47E-06	7.0	3.83E-08	0.0857	857.17

ผลการพล็อตค่าระหว่างพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้จากเครื่อง GC กับ ปริมาณของเบนซีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (calibration curve ของเบนซีน) โดยจะแบ่งเป็น 2 ช่วงคือช่วงความเข้มข้นต่ำ และ ช่วงความเข้มข้นสูง แสดงในรูปที่ ค.1 และ ค.2



รูปที่ ค.1 Calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นต่ำ (0 – 120 ppm)

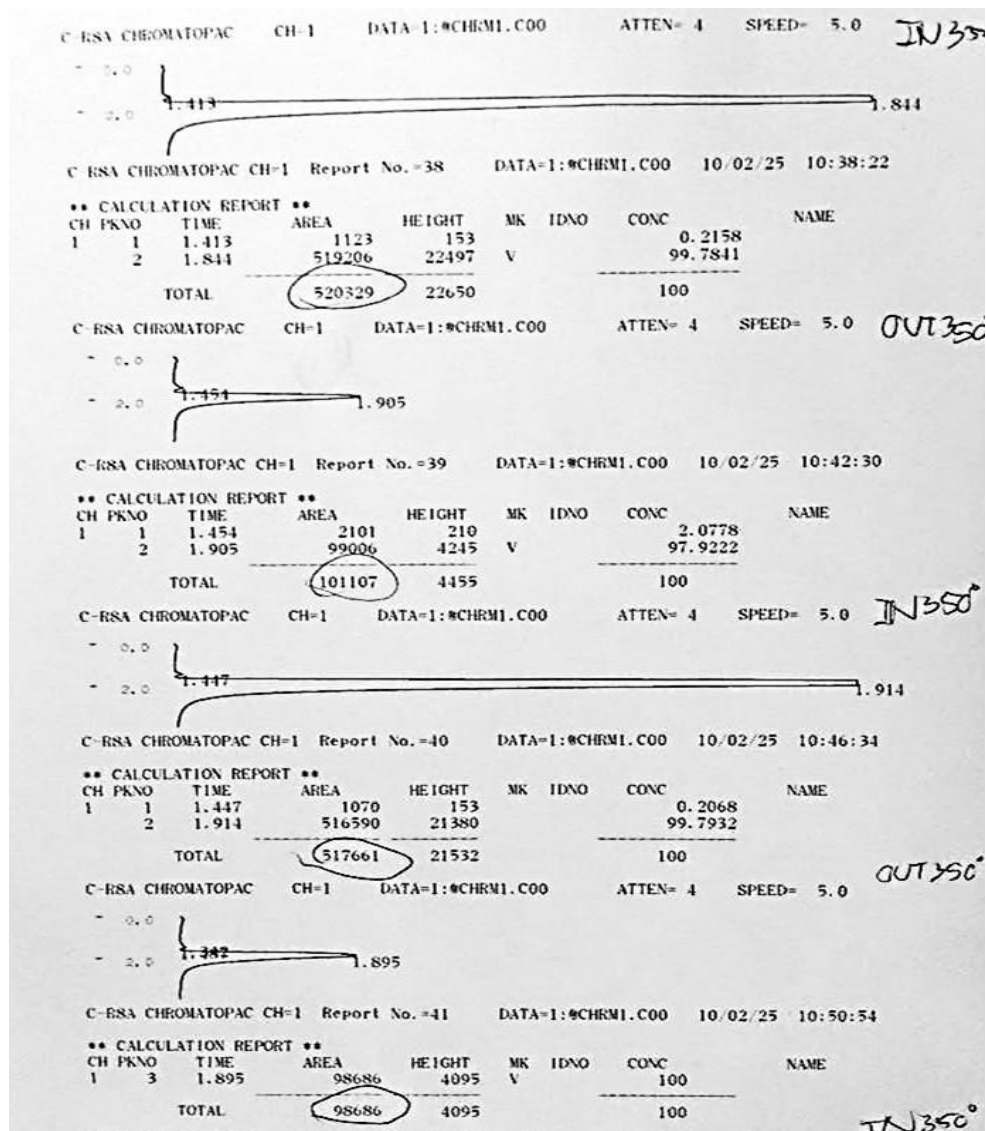


รูปที่ ค.2 Calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นสูง (100 – 800 ppm)

## ค.1-2 การหาค่า %Benzene conversion

การคำนวณหา %Benzene conversion เริ่มต้นจากการนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด FID มาแปลงค่าเป็นความเข้มข้นเบนซีน โดยใช้สมการจาก calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นสูง จากนั้นนำค่าความเข้มข้นเบนซีนทั้งขาเข้าและออกจากท่อปฏิกรณ์มาคำนวณ %Benzene conversion โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\%Benzene\ conversion = \frac{\text{Concentration of benzene (inlet - outlet)} \times 100}{\text{Concentration of benzene (inlet)}}$$



รูปที่ ค.3 ตัวอย่างข้อมูลที่วัดได้จาก FID ซึ่งแสดงตำแหน่งที่เกิดพีค และพื้นที่ใต้กราฟของเบนซีนทั้งขาเข้าและออกจากท่อปฏิกรณ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $Fe_2O_3/TiO_2$  ที่อุณหภูมิ  $350^\circ C$

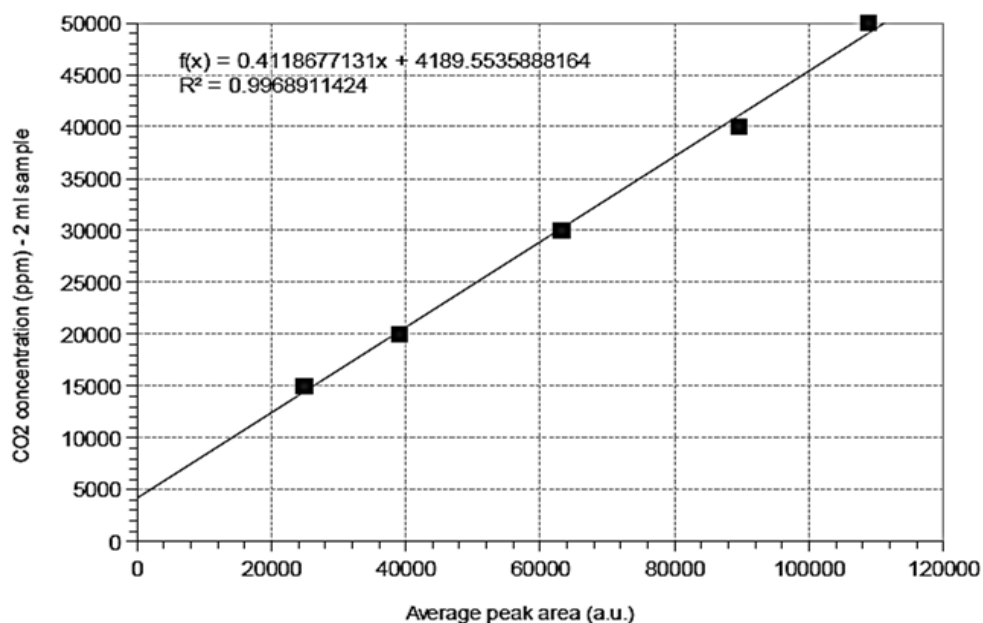
## ค.2 การคำนวณหาค่า %Benzene conversion to CO<sub>2</sub>

### ค.2-1 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์

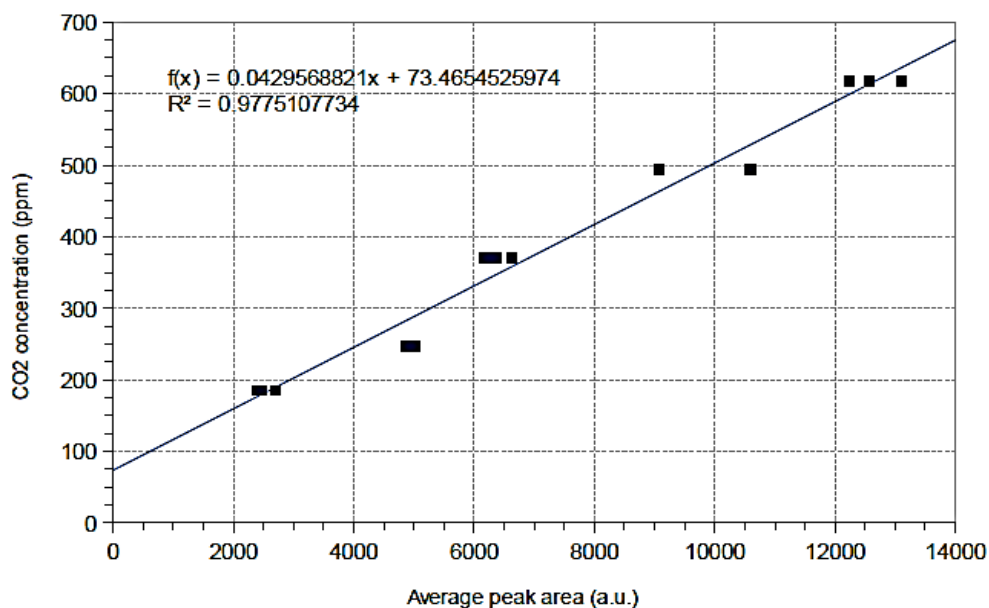
การทำ calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำโดยการฉีดก๊าซ CO<sub>2</sub> (ความเข้มข้น 100%) ที่ปริมาตรต่าง ๆ โดยใช้เข็มขนาด 100 µl แล้วคำนวณว่าปริมาณ CO<sub>2</sub> ที่ฉีดไปเมื่อเทียบกับกรณีที่ฉีดด้วยเข็ม 2 ml จะเทียบความเข้มข้นเป็น ppm โดยค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> ที่ช่วงความเข้มข้นสูง แสดงในตารางที่ ค.2 และ กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และ ความเข้มข้นของ CO<sub>2</sub> ที่ช่วงความเข้มข้นสูงและต่ำ แสดงในรูปที่ ค.4 และ ค.5 ตามลำดับ

ตารางที่ ค.2 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> ที่ช่วงความเข้มข้นสูง

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



รูปที่ ค.4 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm)  
TCD current 100 mA



รูปที่ ค.5 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm)  
TCD current 120 mA อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C อุณหภูมิ TCD 150°C

จากรูปที่ ค.2-2 เป็นการสร้าง calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ ทำโดยการนำสารละลาย ammonium bicarbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  M.W. 79.056) ความเข้มข้น 0.1mol/L ฉีดเข้าไปในคอลัมน์ GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD ปริมาตร 0.3 – 1.0  $\mu\text{l}$  เมื่อได้รับความร้อน (สูงกว่า 50°C) สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ ค.1 และ ผลการแสดงผลค่าพื้นที่ใต้กราฟของ  $\text{CO}_2$  ในช่วงความเข้มข้นต่ำ แสดงในตารางที่ ค.3



ตารางที่ ค.3 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ  $\text{CO}_2$  ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ

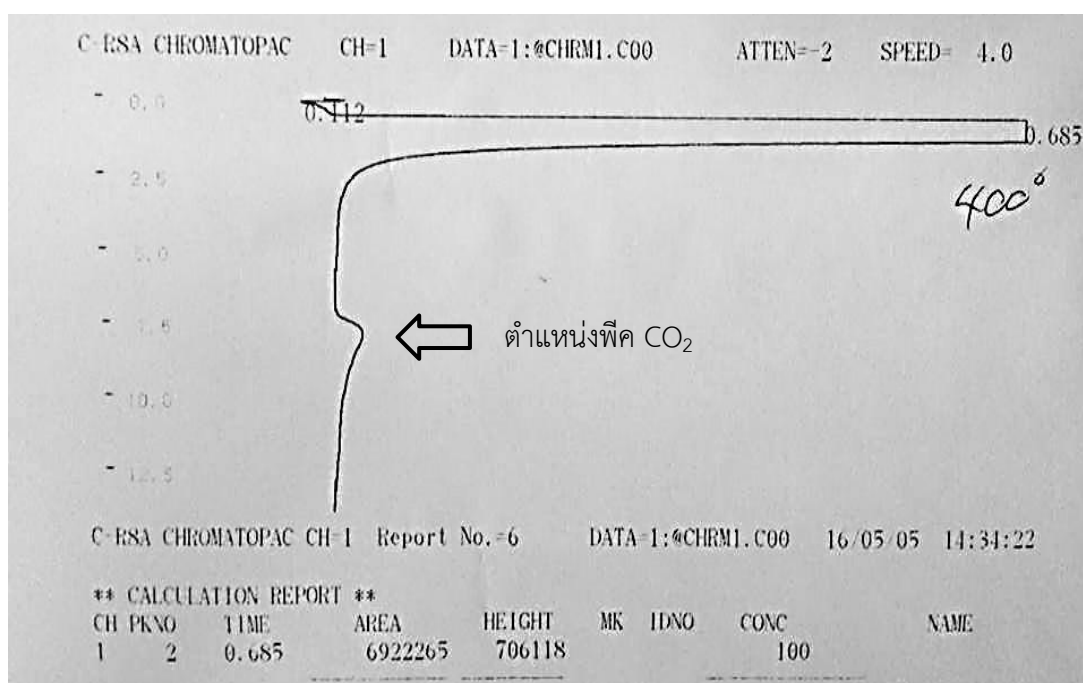
Peak	$\text{CO}_2$ concentration (ppm)				
	180	245	370	490	620
area	2302	4520	6243	9041	12234
1	2311	4496	6375	10563	12602
3	2524	4489	6532	10684	13129
average	2379	4502	6383	10096	12655



### ค.2-2 การหาค่า %Benzene conversion to CO<sub>2</sub>

การคำนวณหา %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> เริ่มต้นจากการนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD มาแปลงค่าเป็นความเข้มข้น CO<sub>2</sub> โดยใช้สมการจาก calibration curve ของ CO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้นสูง จากนั้นนำค่าความเข้มข้น CO<sub>2</sub> ทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์มาคำนวณ %Benzene conversion to CO<sub>2</sub> โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

$$\% \text{Benzene conversion to CO}_2 = \frac{\text{Concentration of CO}_2 \times 100}{6 \times \text{Concentration of benzene (inlet)}}$$



รูปที่ ค.6 ตัวอย่างข้อมูลที่วัดได้จาก TCD ซึ่งแสดงตำแหน่งที่เกิดพีกและพื้นที่ใต้กราฟของ CO<sub>2</sub> ทางด้านขาออกจากท่อปฏิกรณ์ ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 400°C

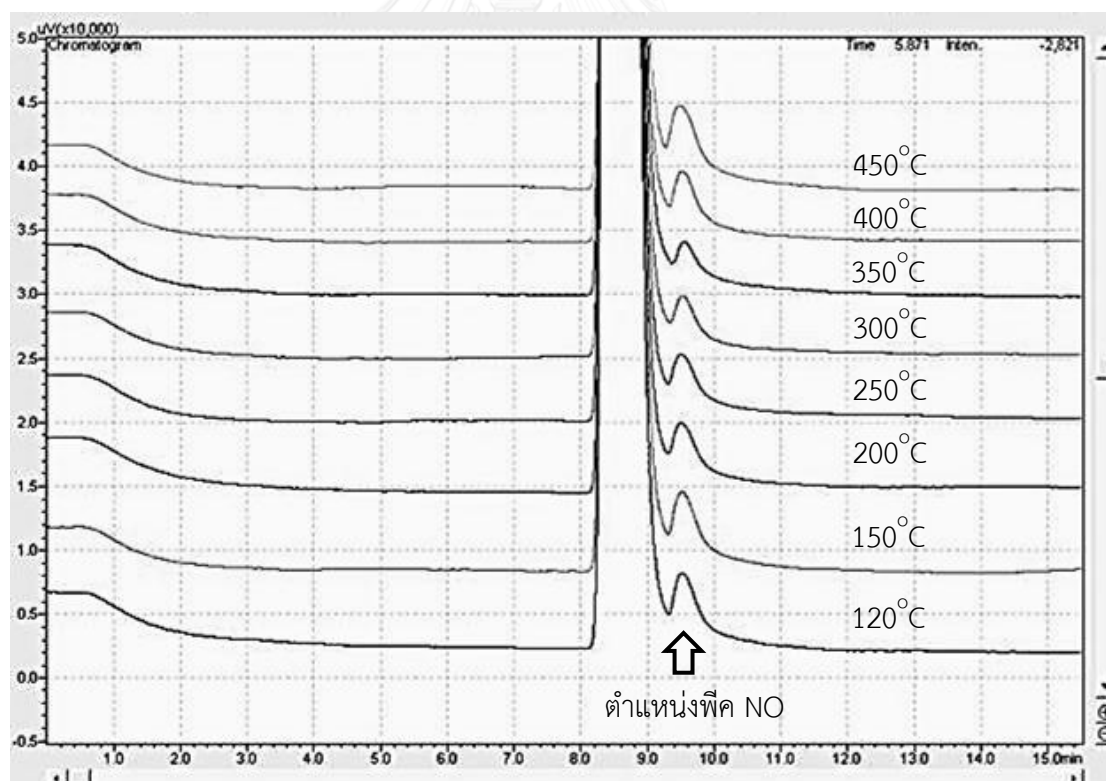
### ค.3 การคำนวณหา % NO conversion และ NO (ppm) จากปฏิกิริยาข้างเคียง

#### ค.3-1 การหาค่า %NO conversion

การหาค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่วัดได้จากเครื่อง GC/ECD จะอาศัยโปรแกรม Fityk เพื่อช่วยในการหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ โดยจะกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่าเริ่มต้น ซึ่งจะนำค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120°C มาทำการเปรียบเทียบกับค่าเริ่มต้น ดังแสดงในสมการดังต่อไปนี้

$$\%NO \text{ conversion} = \frac{\text{Concentration of NO (in-out)} \times 100}{\text{Concentration of NO (in)}}$$

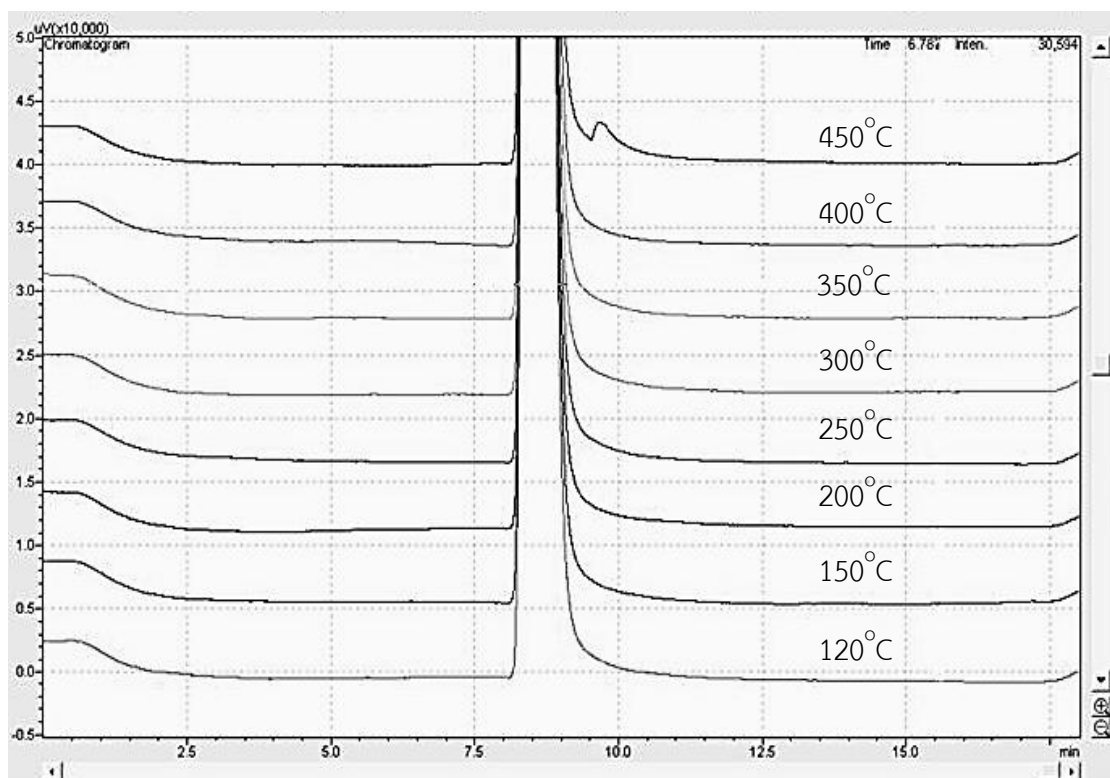
โดยที่ %NO conversion ที่อุณหภูมิ 120°C จะมีค่าเท่ากับ 0 เสมอ และ ที่อุณหภูมิใด %NO conversion อาจมีค่าเป็นลบได้ และ การเปรียบเทียบปริมาณของ NO ที่เครื่อง GC/ECD สามารถตรวจวัดได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงในรูปที่ ค.7



รูปที่ ค.7 การเปลี่ยนแปลงของพีค NO ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

### ค.3-2 การหาค่า NO (ppm) จากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation

ในการคำนวณหาความเข้มข้นของ NO (ppm) ที่เกิดจากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation จะต้องทำการฉีดก๊าซ NO ที่ความเข้มข้น 120 ppm เข้าเครื่อง GC/ECD เพื่อหาพื้นที่ใต้กราฟและกำหนดให้เป็นค่ามาตรฐาน จากนั้นนำพื้นที่ใต้กราฟที่อุณหภูมิใด ๆ มาทำการเทียบบัญญัติไตรยางค์ ซึ่งจะได้ความเข้มข้นของ NO ที่เกิดจากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation ที่อุณหภูมินั้น โดยกราฟแสดงอุณหภูมิที่เกิดพีค NO เนื่องจากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation แสดงในรูปที่ ค.8



รูปที่ ค.8 การเกิดพีคของ NO เนื่องจากปฏิกิริยา NH<sub>3</sub> oxidation ที่อุณหภูมิสูง (450°C) ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายคณิน เสลามาศสกุล เกิดวันศุกร์ที่ 1 พฤศจิกายน พ.ศ. 2534 ภูมิลำเนา จังหวัด กรุงเทพมหานคร ประวัติการศึกษา จบการศึกษาระดับ มัธยมศึกษาตอนต้น และ ตอนปลาย สาขา วิทยาศาสตร์-คณิต จากโรงเรียน ทวีธาภิเศก แขวง วัดอรุณ เขต บางกอกใหญ่ จังหวัด กรุงเทพมหานคร ในปี พ.ศ. 2553 และได้สำเร็จศึกษาในระดับปริญญาตรี สาขา วิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล วิทยาลัยเขต ศาลายา ในปี พ.ศ. 2557 จากนั้นได้เข้ารับการ ศึกษาต่อในระดับปริญญาโท หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขา วิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ. 2557 -2559

งานวิจัยที่ได้รับการเผยแพร่ หัวข้อเรื่อง " A development of graphene-based chemiresistive sensor for a detection of cancer cell."

ตำแหน่งที่เคยได้รับ

1. ผู้ช่วยวิจัย ของอาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาตรี หัวข้องานวิจัย " An enzymatic graphene-based biosensor for determination of glucose in sugar cane juice."
2. ประธานชมรมขับร้องประสานเสียง คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย มหิดล ประจำปีการศึกษา 2556
3. คณะกรรมการกลุ่มจิตอาสา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย มหิดล ประจำปี การศึกษา 2556
4. คณะกรรมการชมรมขับร้องประสานเสียง คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย มหิดล ประจำปีการศึกษา 2554-2555
5. หัวหน้าฝ่ายประชาสัมพันธ์ และ รักษาความปลอดภัย ในกิจกรรมค่าย “Chem E Camp #6” จัดโดย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย มหิดล ประจำปี การศึกษา 2554