

การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5$ - $MoO_3$ / $TiO_2$  ในการกำจัดโพลีอินร่วมกับ  
ไนโตรเจนมอนอกไซด์



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

FEASIBILITY STUDY OF USING  $V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2$  CATALYST TO SIMULTANEOUSLY  
ELIMINATE TOLUENE AND NITROGEN MONOXIDE

Mr. Thodsaphon Phansadsadee



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



ทศพล ปานสัสดี : การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  ในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ (FEASIBILITY STUDY OF USING  $V_2O_5 - MoO_3 /TiO_2$  CATALYST TO SIMULTANEOUSLY ELIMINATE TOLUENE AND NITROGEN MONOXIDE) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ธรรธร มงคลศรี, 72 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  ที่เตรียมโดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมาด้วยเทคนิค ICP-OES, single point BET, XRD, pyridine adsorption และ  $NH_3$ -TPD ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ  $V_2O_5$  2 %wt. และ  $MoO_3$  ที่ 9, 12 และ 14 %wt. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง  $120-450\text{ }^{\circ}C$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวสามารถกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้สำหรับปฏิกิริยา  $NH_3$ -SCR พบว่าในช่วงอุณหภูมิ  $250-300\text{ }^{\circ}C$  การเพิ่มปริมาณโลหะออกไซด์  $MoO_3$  ทำให้ %NO conversion สูงขึ้น เนื่องจากมีปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดสูงขึ้นสำหรับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นทำให้ %Toluene conversion สูงขึ้น แต่การเพิ่มปริมาณ  $MoO_3$  ทำให้ %Toluene conversion ต่ำลง เนื่องจากปริมาณ  $MoO_3$  ที่เพิ่มขึ้นทำให้จับตัวกันเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังตรวจพบสารที่คาดว่าเป็นเบนโซไนโตรลีในช่วงอุณหภูมิ  $200-300\text{ }^{\circ}C$  ของการทำปฏิกิริยาในระบบรวมปฏิกิริยา



ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2558

# # 5770183721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: TOLUENE OXIDATION / NH<sub>3</sub>-SCR / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / MOO<sub>3</sub> / TIO<sub>2</sub> / METAL OXIDE

THODSAPHON PHANSADSADEE: FEASIBILITY STUDY OF USING V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – MoO<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> CATALYST TO SIMULTANEOUSLY ELIMINATE TOLUENE AND NITROGEN MONOXIDE. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 72 pp.

This research is the feasibility study of simultaneous elimination of toluene and nitrogen monoxide using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by wet impregnation method. The prepared catalysts were characterized by ICP-OES, single point BET, XRD, pyridine adsorption and NH<sub>3</sub>-TPD techniques. The catalysts contained 2 %wt. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 9, 12, 14 %wt. MoO<sub>3</sub>. The reactions were carried out in packed bed reactor in the reaction temperature range 120-450 °C. The research found that all catalysts can eliminate both toluene and NO. For NH<sub>3</sub>-SCR reaction, increase MoO<sub>3</sub> content increases %NO conversion in temperature range 200-300 °C due to the amount of acid site and acid strength increases. For toluene oxidation reaction, increases reaction temperature increases %Toluene conversion. But increase MoO<sub>3</sub> content decreases %Toluene conversion due to the formation of MoO<sub>3</sub> crystal. In addition, trace of an intermediate, possibly benzonitrile, is detected in temperature range 200-300 °C in the combine system.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

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

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

Academic Year: 2015

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะไม่สามารสรสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีได้เลยถ้าหากไม่ได้รับความอนุเคราะห์และความช่วยเหลือที่ดีจากบุคคลต่าง ๆ ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ธราธรรมมงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ในการทำวิจัย และให้ข้อคิดเห็นในการแก้ไขปัญหาดังต่าง ๆ ในขณะทำการทดลอง ตลอดจนช่วยเหลือและเพิ่มเติมวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ตั้งแต่ต้นจนสำเร็จสมบูรณ์ออกมาเป็นรูปเล่ม

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย รศ.ดร. สิริรุ่ง ปรีชานนท์ อ.ดร.ชลิตา คล้ายโสม และอ.ดร.วัชรพงษ์ ขาวดี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้ข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ตลอดจนเพื่อน พี่และน้อง ๆ ทุกคน ที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจในการทำวิจัย และทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ท้ายสุดนี้ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. (วังน้อย) ที่สนับสนุนทุนในการทำวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 การเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
2.2 กระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย.....	14
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ $V_2O_5$ - $MoO_3$ / $TiO_2$ .....	14
3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
3.2.1 การวัดปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
3.2.2 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
3.2.3 การวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
3.2.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16

3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	17
3.3.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน .....	17
3.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ .....	17
3.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน .....	18
3.3.4 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีนร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ .....	18
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง .....	21
4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	21
4.1.1 การวัดปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา .....	21
4.1.2 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	22
4.1.3 การวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	22
4.1.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	23
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	25
4.2.1 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว .....	25
4.2.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบรวมปฏิกิริยา .....	30
4.2.3 การเปรียบเทียบระหว่างระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา .....	38
4.2.3.1 ปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> -SCR .....	38
4.2.3.2 ปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน .....	41
4.2.4 การศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณ MoO <sub>3</sub> ของระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> -SCR และปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน .....	43
4.2.4.1 ปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> -SCR .....	43
4.2.4.2 ปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน .....	45
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	48
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	48



5.2 ข้อเสนอแนะ .....	49
รายการอ้างอิง .....	50
ภาคผนวก ก คุณสมบัติของโพลูอิน.....	54
ภาคผนวก ข การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและเตรียมสารละลายที่ใช้ในเทคนิค ICP .....	56
ภาคผนวก ค การสร้าง Calibration curve สำหรับโพลูอินและคาร์บอนไดออกไซด์.....	59
ภาคผนวก ง ข้อมูลผลการทดลอง .....	64
ภาคผนวก จ ตัวอย่างโครมาโตแกรม .....	71
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	72



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	4
ตารางที่ 2.1 สัทธิบัตรเกี่ยวข้องกับการออกซิไดซ์โพลูอินและไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ .....	8
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ .....	14
ตารางที่ 3.2 สภาพของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์ .....	19
ตารางที่ 4.1 ปริมาณโลหะออกไซด์ $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค ICP-OES .....	21
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Single point BET .....	22
ตารางที่ 4.3 ปริมาณพื้นที่ที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ที่เตรียมด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และ $NH_3$ -TPD .....	24
ตารางที่ ง.1 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว .....	64
ตารางที่ ง.2 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว .....	65
ตารางที่ ง.3 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว .....	65
ตารางที่ ง.4 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวรองรับ $TiO_2$ ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว.....	66
ตารางที่ ง.5 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา.....	66
ตารางที่ ง.6 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งรองรับ 2V12Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา.....	67
ตารางที่ ง.7 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งรองรับ 2V14Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา.....	67
ตารางที่ ง.8 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งรองรับ $TiO_2$ ในระบบรวมปฏิกิริยา.....	68

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 ลักษณะของกราฟประสิทธิภาพการกำจัด NO<sub>x</sub> ในปฏิกิริยา SCR..... 12

รูปที่ 3.1 แผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ..... 20

รูปที่ 4.1 รูปแบบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิค XRD ... 23

รูปที่ 4.2 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub>, %NO conversion และความเข้มข้นไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว..... 28

รูปที่ 4.3 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub>, %NO conversion และความเข้มข้นไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว..... 29

รูปที่ 4.4 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub>, %NO conversion และความเข้มข้นไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว..... 29

รูปที่ 4.5 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub>, %NO conversion และความเข้มข้นไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวรองรับ TiO<sub>2</sub> ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว .... 30

รูปที่ 4.6 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub> และ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา ..... 31

รูปที่ 4.7 โคโรมาโตแกรมของสารละลายเบนโซไนโตรล์ ..... 32

รูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันของโทลูอินไปเป็นเบนโซไนโตรล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ..... 32

รูปที่ 4.9 โคโรมาโตแกรมที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในระบบรวมปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo..... 33

รูปที่ 4.10 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub> และ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา ..... 34

รูปที่ 4.11 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub> และ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา ..... 35

รูปที่ 4.12	%Toluene conversion, Toluene conversion to CO <sub>2</sub> และ %NO conversion ของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> ในระบบรวมปฏิกิริยา.....	36
รูปที่ 4.13	โครมาโตแกรมที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในระบบรวมปฏิกิริยาของรองรับ TiO <sub>2</sub> .....	37
รูปที่ 4.14	%NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา.....	39
รูปที่ 4.15	%NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา.....	39
รูปที่ 4.16	%NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา.....	40
รูปที่ 4.17	แบบจำลองกลไกของไนโตรเจนมอนอกไซด์เข้าทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการสลายตัวของโทลูอิน.....	40
รูปที่ 4.18	%Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา.....	42
รูปที่ 4.19	%Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา.....	42
รูปที่ 4.20	%Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา.....	43
รูปที่ 4.21	%NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว.....	44
รูปที่ 4.22	%NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา.....	45
รูปที่ 4.23	%Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว.....	46
รูปที่ 4.24	%Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา.....	46

รูปที่ 4.25	แบบจำลองการจัดเรียงตัวของโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ .....	47
รูปที่ ก.1	สูตรโครงสร้างทางเคมีของโทลูอิน .....	54
รูปที่ ค.1	Calibration curve ของโทลูอินในช่วงความเข้มข้นต่ำ (20 – 100 ppm) .....	59
รูปที่ ค.2	Calibration curve ของโทลูอินในช่วงความเข้มข้นสูง (100 – 700 ppm) .....	60
รูปที่ ค.3	Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm) TCD current 100 mA .....	61
รูปที่ ค.4	Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180 - 620 ppm) TCD current 120 mA .....	62
รูปที่ ค.5	Calibration curve ของแอมโมเนียในช่วงความเข้มข้นต่ำ (0.1 - 0.7 $\mu\text{mol}$ ) .....	62
รูปที่ ค.6	Calibration curve ของแอมโมเนียในช่วงความเข้มข้นสูง (2 - 10 $\mu\text{mol}$ ) .....	63
รูปที่ ง.1	NH <sub>3</sub> -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo .....	68
รูปที่ ง.2	NH <sub>3</sub> -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo .....	69
รูปที่ ง.3	NH <sub>3</sub> -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo .....	69
รูปที่ ง.4	NH <sub>3</sub> -TPD pattern ของตัวรองรับ TiO <sub>2</sub> .....	70
รูปที่ จ.1	ตัวอย่างโครมาโตแกรม (GC-ECD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในปฏิกิริยา NH <sub>3</sub> -SCR .....	71



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้เจริญเติบโตขึ้นอย่างรวดเร็วส่งผลให้มีการปล่อยแก๊สต่าง ๆ ซึ่งเป็นมลพิษทางอากาศออกมามากมาย เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) ไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ เป็นต้น ในการปล่อยแก๊สต่าง ๆ เหล่านี้จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการบริหารจัดการให้มีความเข้มข้นตามที่กฎหมายกำหนดก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ และแก๊สที่เป็นมลพิษตัวหนึ่งที่น่าสนใจคือ โทลูอิน ซึ่งเป็นสารก่อโรคมะเร็งและมีอันตรายต่อสุขภาพอนามัยหากได้รับเป็นประจำ

สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ที่พบในแก๊สที่ปล่อยทิ้งจากการเผาไหม้ในโรงงานอุตสาหกรรมนิยมใช้กระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction : SCR) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ โดยกระบวนการนี้จะเปลี่ยนสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ ไปเป็นแก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) และไอน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม และเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่ายและมีค่าใช้จ่ายในการกำจัดต่ำ

สำหรับโทลูอินซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) ที่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ในประเทศไทยนั้นยังไม่มีมาตรฐานกำหนดค่าการปล่อยโทลูอินออกสู่บรรยากาศที่แน่นอน แต่สำหรับบางประเทศเช่น สหภาพแห่งสาธารณรัฐโซเวียตได้กำหนดมาตรฐานคุณภาพอากาศในบรรยากาศ 0.16 ppm ประเภท short-term standard ในช่วงเวลาการเก็บตัวอย่าง 30 นาที [1] จึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการบริหารจัดการให้มีความเข้มข้นลดลงก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ มีวิธีการกำจัดโทลูอินหลากหลายวิธีและวิธีหนึ่งที่น่าสนใจคือการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic combustion) ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพเนื่องจากใช้อุณหภูมิในการเผาไหม้ไม่สูงมาก สามารถกำจัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายได้ดีแล้วยังปล่อยแก๊สในกลุ่มออกไซด์ของไนโตรเจนออกมาต่ำกว่าการ

เผาไหม้แบบธรรมดา และในปฏิกิริยานี้จะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) และไอน้ำซึ่งไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่ม V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (SCR) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) [2] โดย V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์เป็นไนโตรเจนและไอน้ำ โดยมี TiO<sub>2</sub> เป็นตัวรองรับ (Support) เพื่อให้การกระจายตัวของ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> บนพื้นผิว TiO<sub>2</sub> และยังสามารถเกิดอันตรกิริยา (Strong interaction) ที่สูงกับ TiO<sub>2</sub> [3, 4] ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น สำหรับโรงงานที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้อยู่แล้วสำหรับใช้ในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ จึงเกิดแนวคิดที่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้กำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ในปฏิกิริยาของระบบ NH<sub>3</sub>-SCR ร่วมกับโทลูอินในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) ไปพร้อม ๆ กัน แต่ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานในปฏิกิริยาของระบบ SCR ได้ดีช่วงอุณหภูมิปานกลาง (ประมาณ 250-300°C) และทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือ ปฏิกิริยาซัลเฟอร์ออกซิเดชัน (Sulfur oxidation) ซึ่งเปลี่ยนซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO<sub>3</sub>) [5] นำไปสู่การกัดกร่อนในระบบท่อได้ จึงใช้โลหะออกไซด์ผสมคือ MoO<sub>3</sub> ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานได้ดีช่วงอุณหภูมิต่ำ [2] เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา เพิ่มพื้นที่ความเป็นกรด เพิ่มเสถียรภาพทางอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา (Thermal stability) และช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นได้ [6, 7]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่กำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยาของระบบ SCR อยู่แล้วว่าจะสามารถกำจัดโทลูอินในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันไปพร้อม ๆ กันได้หรือไม่ และโทลูอินที่ทำปฏิกิริยาไปจะทำให้เกิดการเผาไหม้แบบสมบูรณ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ หรือแบบสมบูรณ์เกิดเป็นสารเคมีตัวอื่น ๆ ที่ไม่ใช่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรือเป็นสารตัวอื่นที่มีความอันตรายน้อยกว่าหรือสามารถดักจับได้ง่ายขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาความสามารถในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> โดยกระบวนการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยแอมโมเนีย



### 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยให้มีปริมาณ  $V_2O_5$  2 %wt. ปริมาณ  $MoO_3$  9, 12 และ 14 %wt. และใช้  $TiO_2$  (P25) เป็นตัวรองรับ

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2.1 การวัดปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

1.3.2.2 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับทางกายภาพด้วยแก๊สไนโตรเจน ( $N_2$  physisorption)

1.3.2.3 การวัดโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

1.3.2.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และ  $NH_3$ -TPD

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.3.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในการกำจัดโทลูอิน ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วย โทลูอิน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และไนโตรเจน องค์ประกอบของแก๊สใช้ในการทดสอบแสดงดังตารางที่ 1.1

1.3.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมโมเนีย ( $NH_3$ -SCR) ในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วย ไนโตรเจนมอนอกไซด์ ออกซิเจน แอมโมเนีย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไอน้ำ และไนโตรเจน องค์ประกอบของแก๊สใช้ในการทดสอบแสดงดังตารางที่ 1.1

1.3.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วย ออกซิเจน แอมโมเนีย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไอน้ำ และไนโตรเจน องค์ประกอบของแก๊สใช้ในการทดสอบแสดงดังตารางที่ 1.1

1.3.3.4 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและ  $\text{NH}_3$ -SCR ในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450 °C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วย โทลูอิน ไนโตรเจนมอนอกไซด์ ออกซิเจน แอมโมเนีย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไอน้ำ และไนโตรเจน องค์ประกอบของแก๊สใช้ในการทดสอบแสดงดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

แก๊สดังต้น	ความเข้มข้น
โทลูอิน	200 ppm
แอมโมเนีย	120 ppm
ไนโตรเจนมอนอกไซด์	120 ppm
ออกซิเจน	15 %vol.
ไอน้ำ	15 %vol.
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์	30 ppm
ไนโตรเจน	balance

ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้แบ่งเนื้อหาเป็นบทต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

ข้อมูลเกี่ยวกับคุณสมบัติของโทลูอิน ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการเตรียมสารละลายในเทคนิค ICP Calibration curve ต่าง ๆ  $\text{NH}_3$ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา และตารางผลการทดลองได้รวบรวมไว้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ โดยเนื้อหาจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่

2.1 การเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเผาไหม้โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

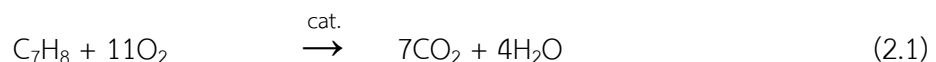
2.2 กระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีดิวซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.1 การเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic combustion)

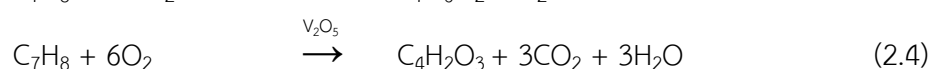
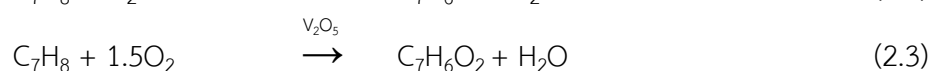
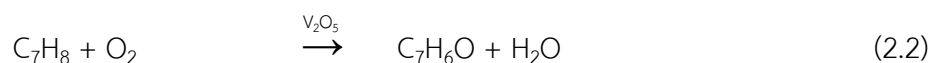
การเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพเนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้ จึงช่วยลดค่าใช้จ่ายที่ใช้ในการเผาไหม้ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยามักจะทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในช่วงหนึ่งเท่านั้น และตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเสื่อมสภาพหากใช้เป็นเวลานาน อุณหภูมิที่ใช้ประมาณ 500 °C หรือต่ำกว่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากในการเผาพวกสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายเป็นพวกโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ที่ความเข้มข้นไม่สูงมากนักคือ 100-3,000 ppm แต่ถ้าสูงกว่านี้ (1,000-5,000 ppm) ควรใช้วิธีการเผาโดยตรงจะเหมาะสมมากกว่า [8]

กระบวนการเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์โดยมี 2 รูปแบบคือ

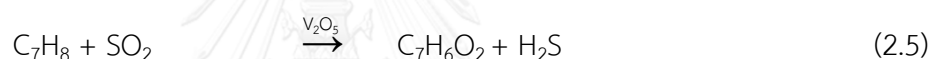
2.1.1 กระบวนการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Total oxidation) เป็นกระบวนการออกซิไดซ์สารอินทรีย์โดยใช้ออกซิเจนเพื่อเปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ สำหรับการเผาไหม้ของโทลูอินที่เกิดการเผาไหม้แบบสมบูรณ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังสมการที่ 2.1



**2.1.2 กระบวนการเผาไหม้แบบบางส่วน (Partial oxidation)** เป็นกระบวนการที่เปลี่ยนสารอินทรีย์ไปเป็นสารประกอบอื่น ๆ เช่น สารประกอบออกซิเจน (Oxygenate compound) สำหรับการเผาไหม้ของโทลูอินที่เกิดการเผาไหม้แบบบางส่วนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5/TiO_2$  ปฏิกิริยาที่มีโอกาสเกิดขึ้นได้ แสดงดังสมการที่ 2.2–2.4 [9]



ในกรณีที่มีแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในปฏิกิริยาเมื่อใช้  $V_2O_5/TiO_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่เมทิลของโทลูอินเกิดเป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) และไฮโดรเจนซัลไฟด์ แสดงดังสมการที่ 2.5 [10]



Bautista และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของโทลูอินในเฟสแก๊สโดยใช้  $V_2O_5/TiO_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณ  $V_2O_5$  ที่ใส่ลงไปเพื่อศึกษา conversion และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 100 g (5, 10, 15 และ 20 wt.% ของ  $V_2O_5$ ) บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 7 mm และมีความยาว 190 mm ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless) โดยป้อนโทลูอิน 0.6 mL/h อัตราส่วนโดยโมลของโทลูอิน/ออกซิเจน/ฮีเลียม คือ 1/13/33 วัดความเข้มข้นของโทลูอินและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องออนไลน์แก๊สโครมาโตกราฟีที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และ Thermal Conductivity Detector (TCD) แบบขนานกัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นทำให้ conversion ของโทลูอินเพิ่มสูงขึ้นและค่าการเลือกเกิดของกรดเบนโซอิกลดลง แต่ตรงกันข้ามกับค่าการเลือกเกิดของเบนซาลดีไฮด์ที่มีค่าไม่คงที่ และที่อุณหภูมิสูง (653 K) จะตรวจพบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย เมื่อเพิ่มปริมาณ  $V_2O_5$  ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากขึ้น ส่งผลให้ %Toluene conversion สูงขึ้น จึงสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5/TiO_2$  มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของโทลูอิน

Kuang และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของโทลูอีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี  $\text{MoO}_3$  ผสมอยู่ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 250 mg บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบ U-type quartz fixed bed microreactor โดยอัตราส่วนโดยปริมาตรของฮีเลียม/ออกซิเจน/โทลูอีน คือ 50/5/1 วัดความเข้มข้นของโทลูอีนและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องออนไลน์แก๊สโครมาโตกราฟ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา คือ  $350^\circ\text{C}$  พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ตรวจพบคือ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ ใส่น้ำและเบนซาลดีไฮด์ และเมื่อเพิ่มโลหะ Fe, Ce และ La ลงไปใน  $\text{MoO}_3$  ทำให้ %Toluene conversion และค่าการเลือกเกิดเบนซาลดีไฮด์มีค่าสูงขึ้นกว่า  $\text{MoO}_3$  ที่ไม่มีโลหะเหล่านี้ผสม

จากการสืบค้นสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการออกซิเดชันโทลูอีนและไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 2.1



ตารางที่ 2.1 สิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการออกซิเดชันโพลีเอทิลีนและไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ

ลำดับ	เลขที่สิทธิบัตร/วันที่เผยแพร่	ชื่อสิทธิบัตร	การอ้างสิทธิ์ (Claims)
1	US 1,636,854 26 July 1927 [13]	Catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons	กระบวนการออกซิเดชัน aromatic hydrocarbons ที่มีหมู่ -CH <sub>3</sub> ในเฟสแก๊สด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> และ UO <sub>3</sub> ในช่วงอุณหภูมิ 300-700 °C เพื่อผลิตสารประกอบออลดีไฮด์เป็นหลัก
2	US 2,289,036 7 July 1942 [14]	Preparation of benzoic acid	การผลิต benzoic acid ด้วยการออกซิเดชันโพลีเอทิลีนในเฟสแก๊สบนตัวเร่งปฏิกิริยา V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ในช่วงอุณหภูมิ 410-430 °C
3	US 3,012,043 5 December 1961 [15]	Oxidation of aromatic hydrocarbons	กระบวนการออกซิเดชันสารประกอบ aromatic hydrocarbon ให้กลายเป็น carboxylic acid หรือ anhydride ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ร่วมกับสารประกอบของโลหะ Tl, Ag, K, Na, Li หรือ Rb
4	US 3,327,017 4 October 1966 [16]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> containing oxidation catalysts	ส่วนผสมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถออกซิเดชันเบนซีนและ aromatic organic compound ต่างๆ ให้กลายเป็น dicarboxylic acid และ anhydride โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวประกอบด้วย V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ที่ได้รับการเสริมด้วย silver orthophosphate โดยอาจมี MoO <sub>3</sub> ร่วมด้วย
5	US 3,403,192 24 September 1968 [17]	Sulfur-promoted oxidative dehydrogenation process	กระบวนการกำจัดไฮโดรเจนจากพันธะ C อิ่มตัวของ paraffins, naphthenes และ alkyl aromatics ด้วยปฏิกิริยาการออกซิเดชัน (Oxidative dehydrogenation) ในสถานะที่มีแก๊ส H <sub>2</sub> S และ O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> และ/หรือ SO <sub>3</sub> ร่วมด้วย
6	US 3,464,930 2 September 1969 [18]	Oxidation catalyst containing vanadium and titanium	ตัวเร่งปฏิกิริยา V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> ที่ประกอบด้วย V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1-15 %wt. โดยอาจมีออกไซด์ของ Mo, W, Cr และ Fe ร่วมด้วย เพื่อใช้ในการออกซิเดชัน aromatic hydrocarbons หรือ unsaturated aliphatic hydrocarbons ให้กลายเป็น carboxylic acids

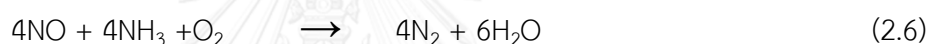
ลำดับ	เลขสิทธิบัตร/วันที่เผยแพร่	ชื่อสิทธิบัตร	การอ้างสิทธิ์ (Claims)
7	US 3,485,876 23 December 1969 [19]	Vapor-phase catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde	กระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยา $AgVO_3$ หรือ $Pb(VO_3)_2$ บนตัวรองรับ $SiO_2$ สำหรับออกซิไดซ์โทลูอีโนให้เป็น benzaldehyde ในเฟสแก๊ส
8	US 3,562,185 9 February 1971 [20]	Oxidation catalyst containing vanadium pentoxide and titanium dioxide	กระบวนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5/TiO_2$ ที่ประกอบด้วย $V_2O_5$ 1-15 %wt. โดยอาจมีออกไซด์ของ Mo, W, Cr และ Fe รวมด้วย เพื่อใช้ในการออกซิไดซ์ aromatic hydrocarbons หรือ unsaturated aliphatic hydrocarbons ให้กลายเป็น carboxylic acids
9	US 3,585,249 15 June 1971 [21]	Sulfur promoted oxidative dehydrogenation of organic compounds	กระบวนการ dehydrogenation สารประกอบ monoolefins, paraffins, alkyl benzenes, alkyl cycloaliphatics ด้วยแก๊สออกซิเจนโดยมีแก๊ส $SO_2$ และ/หรือ $SO_3$ รวมด้วย ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา alumina, titania หรือ titanate
10	US 3,799,886 26 March 1974 [22]	Catalyst for the manufacture of phthalic anhydride	ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิต phthalic anhydride โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวประกอบด้วย $V_2O_5$ บน $TiO_2$ (anatase) ที่มีพื้นที่ผิว BET อยู่ในช่วง $7 - 11 \text{ m}^2/\text{g}$ และ titanium dioxide hydrate ที่มีพื้นที่ผิว BET มากกว่า $100 \text{ m}^2/\text{g}$
11	EP 0 519 569 B1 6 September 1995 [23]	Catalytic oxidation of hydrocarbons	กระบวนการการออกซิไดซ์ไฮโดรคาร์บอน (ไฮโดรอัลคีนและไซโคลเฮกเซน) ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์จากการออกซิไดซ์ โดยใช้โมเลกุลออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Co บน molecular sieve material

ลำดับ	เลขที่สิทธิบัตร/วันที่เผยแพร่	ชื่อสิทธิบัตร	การอ้างสิทธิ์ (Claims)
12	US 6,281,378 B1 28 August 2001 [24]	Vanadium-containing catalysts, process for manufacturing and use of the same	วิธีการเตรียมสารประกอบ oxygenate ด้วยสารออกซิไดซ์สารประกอบ aliphatic และ alkyl aromatic hydrocarbons ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา vanadium oxide ที่เตรียมขึ้นจากสารประกอบ polyvanadic acid โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง
13	US2006/0258528 A1 16 November 2006 [25]	Catalyst for removing aromatic halogenated compounds comprising dioxin, carbonmonoxide, and nitrogen oxides and use thereof	วิธีการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะ Ag ออกไซด์ของ V และออกไซด์ของโลหะหมู่ 6A บน TiO <sub>2</sub> และทำการปรับสภาพด้วยสารละลายกรด H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> เพื่อใช้ในการกำจัด CO, NO และสารประกอบ halogenated aromatic compounds

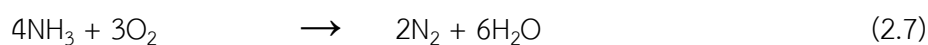


## 2.2 กระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective catalytic reduction-SCR)

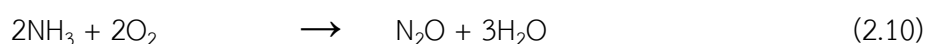
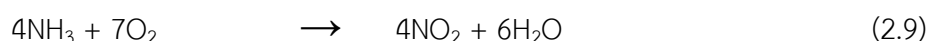
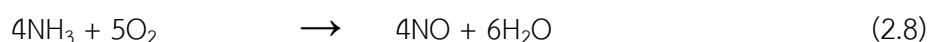
กระบวนการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเทคโนโลยีที่ใช้กำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) ซึ่งประกอบด้วยแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO<sub>2</sub>) และแก๊สไนตรัสออกไซด์ (N<sub>2</sub>O) ผสมกัน โดยใช้ตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) ซึ่งตัวรีดิวซ์แบ่งออกเป็นสองประเภทคือ สารอินทรีย์ (ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวหรือไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจน (Oxygenated hydrocarbons) และสารอินทรีย์ ในงานวิจัยนี้จะใช้การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวรีดิวซ์ที่เป็นแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>-SCR) โดยปฏิกิริยานี้ไนโตรเจนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีออกซิเจนในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมเกิดเป็นไนโตรเจนและไอน้ำ แสดงดังสมการที่ 2.6 [5]



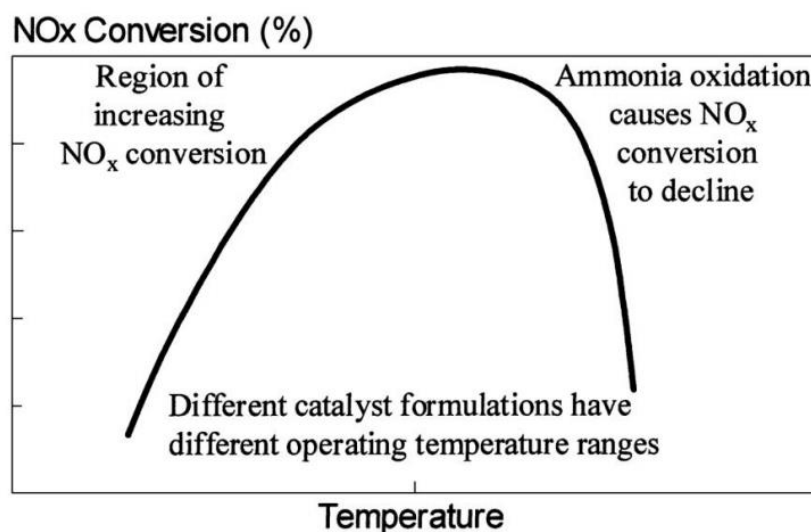
เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอยู่ระหว่าง 120-450 °C ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงแอมโมเนียอาจทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแทนไนโตรเจนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในระหว่างปฏิกิริยา SCR เรียกว่าปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH<sub>3</sub> oxidation) ปฏิกิริยานี้มักจะเกิดที่อุณหภูมิมากกว่า 350 °C โดยไม่จำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้แอมโมเนียจะถูกออกซิไดส์ด้วยออกซิเจนไปเป็นไนโตรเจนและไอน้ำ แสดงดังสมการที่ 2.7



อย่างไรก็ตามมักจะมีการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการอื่น ๆ เกิดขึ้น ได้แก่ ไนโตรเจนมอนอกไซด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ และไนตรัสออกไซด์ แสดงดังสมการที่ 2.8-2.10



เนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียงนี้เกิดขึ้นไปพร้อมกับปฏิกิริยา SCR ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ปริมาณของแอมโมเนียส่วนหนึ่งถูกใช้ไป ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงประสิทธิภาพในการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ที่ได้จึงลดลง ดังแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ลักษณะของกราฟประสิทธิภาพการกำจัด NOx ในปฏิกิริยา SCR [26]

Bussamas Taweasuk [27] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิดด้วยแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  ที่เตรียมตัวรองรับ  $TiO_2$  ด้วยวิธีโซลเจล และเคลือบฝัง V และ Mo แบบเปียกลงบนตัวรองรับ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตร ทดลองในช่วงอุณหภูมิ 100-450 °C โดยแก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วยไนโตรเจนมอนอกไซด์ 120 ppm แอมโมเนีย 120 ppm ออกซิเจน 15 %vol. และปรับปริมาตรด้วยไนโตรเจน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  ทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ และเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะโมลิบดีนัมส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงขึ้น และยังพบอีกว่าอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อความว่องไวของตัวเร่ง

ในส่วนองงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับข้อมูลตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วงอุณหภูมิที่ใช้และองค์ประกอบของแก๊สเข้าที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา และการศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ได้มีการรวบรวมไว้ในงานวิจัยเรื่องการเกิด  $\text{N}_2\text{O}$  และ  $\text{SO}_3$  บนตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ประเภทวานาเดียมระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของ  $\text{NO}$  ด้วย  $\text{NH}_3$  ของอัญรัตน์ มโนวรกุล [28]



### บทที่ 3

#### ระเบียบวิธีวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงอุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีการดำเนินงานวิจัย โดยเนื้อหาจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

- 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5$ - $MoO_3$ / $TiO_2$  แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5$ - $MoO_3$ / $TiO_2$

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
ไททาเนียมออกไซด์ Commercial grade ( $TiO_2$ , P25)	Aeroxide
แอมโมเนียมเมทตาวานาเดท ( $NH_4VO_3$ ) 99.99%	Aldrich
แอมโมเนียมเฮปตาโมลิบเดท ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ) $\geq 99.0\%$	Aldrich
กรดออกซาลิก ( $H_2C_2O_4$ )	Fluka

##### 3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ $V_2O_5$ - $MoO_3$ / $TiO_2$

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $x\%wt.V_2O_5 - y\%wt.MoO_3$  โดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกลงบนตัวรองรับ  $TiO_2$  (P25) ให้มีปริมาณ  $V_2O_5$  2 %wt. และ  $MoO_3$  9, 12 และ 14 %wt. แสดงการคำนวณดังภาคผนวก ข เริ่มต้นโดยการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5$  ที่เตรียมมาจากสารละลายแอมโมเนียมเมทตาวานาเดท ( $NH_4VO_3$ ) ที่ผสมกันกับกรดออกซาลิกเพื่อช่วยในการละลายลงบนตัวรองรับ  $TiO_2$  นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาบดให้ละเอียดและ

นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3$  ที่เตรียมมาจากสารละลายแอมโมเนียมเฮปตาโมลิบเดต  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$  ผสมกันกับกรดออกซาลิกลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  ที่เตรียมไว้ข้างต้น นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดให้ละเอียดและเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo (มีปริมาณ  $\text{V}_2\text{O}_5$  2 %wt. และ  $\text{MoO}_3$  9 %wt.), 2V12Mo (มีปริมาณ  $\text{V}_2\text{O}_5$  2 %wt. และ  $\text{MoO}_3$  12 %wt.) และ 2V14Mo (มีปริมาณ  $\text{V}_2\text{O}_5$  2 %wt. และ  $\text{MoO}_3$  14 %wt.)

### 3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้เตรียมขึ้นมา งานวิจัยนี้เลือกใช้เทคนิคในการวิเคราะห์ 5 เทคนิค ได้แก่

#### 3.2.1 การวัดปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) ด้วยเครื่อง ICP-OES (Perkin Elmer model PLASMA-1000) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.02 กรัมละลายในกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ปริมาตร 10 มิลลิลิตร รอกนสารละลายใสแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร ความเข้มข้นของสารละลายประมาณ 1-24 ppm

#### 3.2.2 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยใช้เทคนิค Single point BET โดยใช้เครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2750 (Pulse Chemisorption system) โดยวิธีการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 °C ลงบนพื้นผิว ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์ 0.1 กรัมบรรจุในเซลล์ และใช้อุณหภูมิในการไล่น้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา 200 °C

### 3.2.3 การวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD pattern) และรูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ X-Ray Diffraction (XRD) โดยใช้เครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT version 3.3 โดยในการวิเคราะห์จะใช้  $\text{CuK}\alpha$  radiation (ความยาวคลื่น  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ) วิเคราะห์ทำมุม  $2\theta$  ระหว่าง  $20\text{-}80^\circ$

### 3.2.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid site) ด้วยเทคนิค Pyridine adsorption โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์ปริมาณ 0.1 กรัมบรรจุในคอลัมน์รูปถ้วยซึ่งทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless) อุณหภูมิคอลัมน์  $150^\circ\text{C}$  จากนั้นฉีดไพรีดีน 0.2 ไมโครลิตรจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพรีดีนจนอิ่มตัว

วิเคราะห์ความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid strength) ด้วยเทคนิค  $\text{NH}_3$  -Temperature Programmed Desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD) ด้วยเครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์ปริมาณ 0.1 กรัมบรรจุในเซลล์ และไล่แก๊สออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอุณหภูมิ  $200^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงเป็น  $100^\circ\text{C}$  แล้วเปิดแก๊สแอมโมเนียเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแอมโมเนียเป็นเวลา 30 นาทีและไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่ดูดซับออกด้วยแก๊สฮีเลียม จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น  $500^\circ\text{C}$  เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคายซับแอมโมเนีย โดยสัญญาณจากขั้นตอนดังกล่าวจะนำมาหาความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.3.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอิน

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในการกำจัดโทลูอิน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ซึ่งทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลองมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วยออกซิเจน 15 %vol. โทลูอิน 200 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm และที่เหลือเป็นไนโตรเจน อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา คือ 120–450°C โดยเก็บแก๊สผสมนี้ทั้งขาเข้าและออกเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร และตรวจวัดความเข้มข้นของโทลูอินด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.2 และแผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน แสดงดังรูปที่ 3.1

#### 3.3.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ซึ่งทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม และบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลองมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วยแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ 120 ppm แอมโมเนีย 120 ppm ออกซิเจน 15 %vol. ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm ไอน้ำ 15 %vol. และที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจน อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 120–450 °C และตรวจวัดความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.2 และแผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.1

### 3.3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ( $\text{NH}_3$ oxidation)

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ซึ่งทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม และบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลองมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วยแก๊สแอมโมเนีย 120 ppm ออกซิเจน 15 %vol. ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm ไอน้ำ 15 %vol. และที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจน อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 120–450°C และตรวจวัดความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.2 และแผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.1

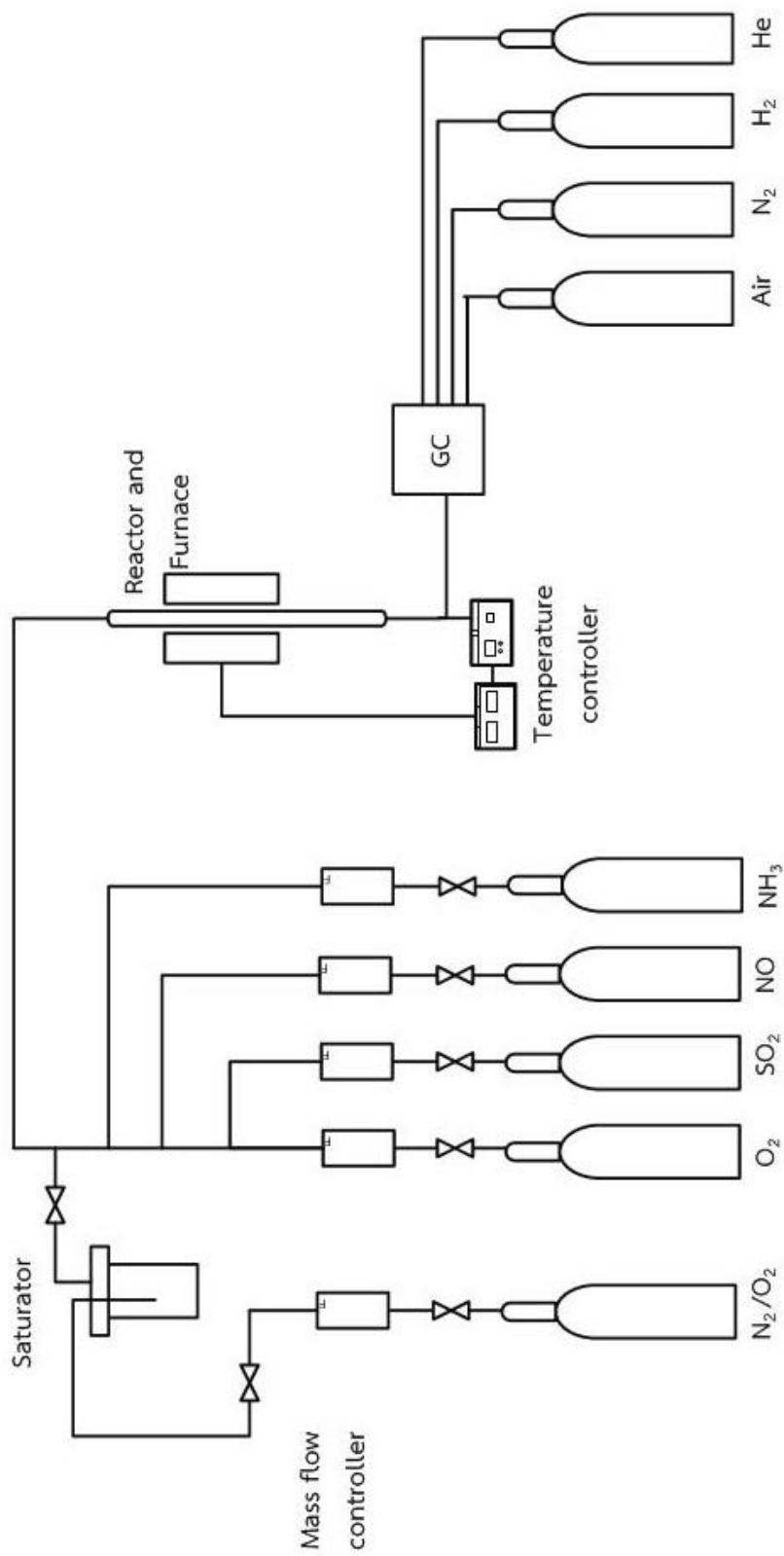
### 3.3.4 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ซึ่งทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม และบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมในเครื่องปฏิกรณ์ แก๊สผสมที่ใช้ในการทดลองมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ประกอบด้วยแก๊สโทลูอิน 200 ppm แอมโมเนีย 120 ppm ไนโตรเจนมอนอกไซด์ 120 ppm ออกซิเจน 15 %vol. ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 30 ppm ไอน้ำ 15 %vol. และที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจน อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 120–450 °C โดยเก็บแก๊สผสมนี้ทั้งขาเข้าและออกเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตร และวัดความเข้มข้นของโทลูอินเครื่องด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD (Thermal Conductivity Detector) และตรวจวัดความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่ออกจาก เครื่องปฏิกรณ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์ แสดงดังตารางที่ 3.2 และแผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.1



ตารางที่ 3.2 สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์

	แก๊สที่ตรวจวัด		
	โทลูอีน	คาร์บอนไดออกไซด์	ไนโตรเจนมอนอกไซด์
แก๊สโครมาโทกราฟ	Shimadzu GC-8A	Shimadzu GC-8A	Shimadzu GC-2014
ตัวตรวจวัด	FID	TCD	ECD
อุณหภูมิตัวตรวจวัด	130 °C	130 °C	200 °C
อุณหภูมิคอลัมน์	130 °C	250 °C	40 °C
แก๊สตัวพา	ไนโตรเจน	ฮีเลียม	ไนโตรเจน
อัตราการไหลแก๊สตัวพา	75 mL/min	75 mL/min	240 kPa



รูปที่ 3.1 แผนผังระบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง โดยเนื้อหาจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่

4.1 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลองในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย การวัดปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และการวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลองในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวม การเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา และการศึกษาผลของการเพิ่มโลหะออกไซด์  $\text{MoO}_3$  สำหรับทั้งปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

#### 4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 การวัดปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมระหว่าง  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{MoO}_3$  บนตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP-OES และคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีค่าปริมาณโลหะออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณโลหะออกไซด์  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  ที่เตรียมด้วยเทคนิค ICP-OES

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ $\text{V}_2\text{O}_5$ (%wt.)	ปริมาณ $\text{MoO}_3$ (%wt.)
2V9Mo	2.18	9.42
2V12Mo	2.01	12.07
2V14Mo	1.99	14.08

#### 4.1.2 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

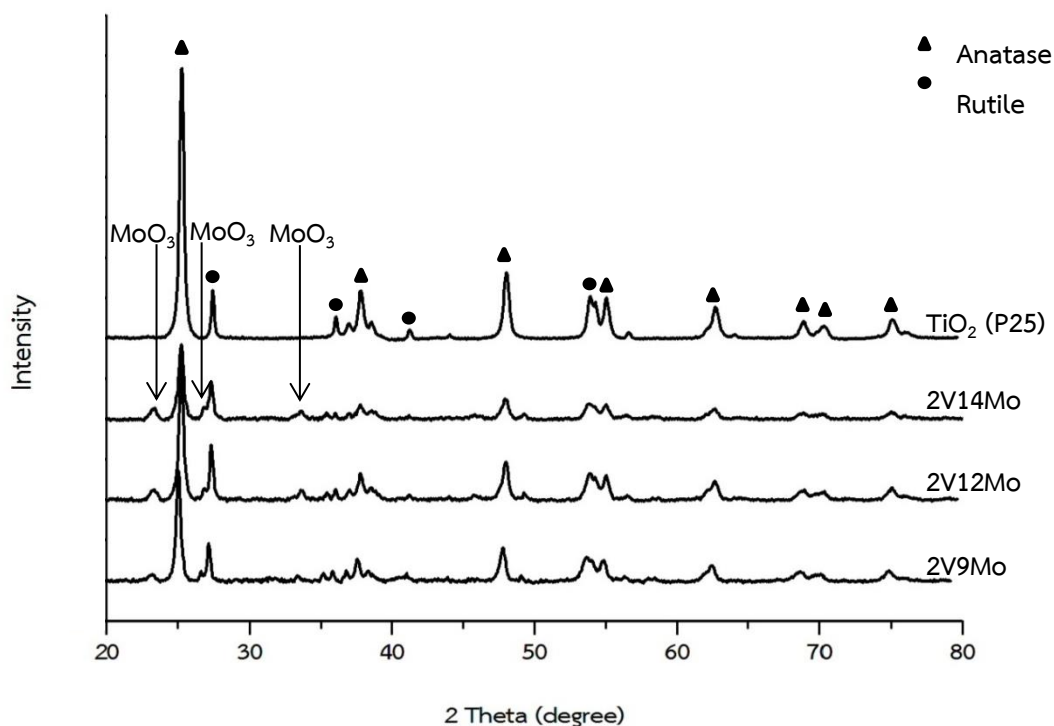
จากการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Single point BET โดยวิธีการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนแสดงดังตารางที่ 4.2 จากตารางพบว่าพื้นที่ผิวของ  $\text{TiO}_2$  (P25) มีพื้นที่เท่ากับ  $28.11 \text{ m}^2/\text{g}$  แต่เมื่อนำโลหะออกไซด์เติมลงไปบนตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  โดยวิธีการเคลือบฝึแบบเปียก แล้วนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝึโลหะออกไซด์มีพื้นที่ผิวลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเติมโลหะออกไซด์ลงไปบนตัวรองรับอาจทำให้เกิดการอุดตันที่รูพรุนของตัวรองรับและการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาที่อุณหภูมิสูงอาจจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการหลอมรวมกัน (Sintering)

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  ที่เตรียมด้วยเทคนิค Single point BET

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{TiO}_2$ (P25)	28.1
2V9Mo	18.8
2V12Mo	23.4
2V14Mo	15.9

#### 4.1.3 การวัดโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.1 โดยทำการวิเคราะห์ที่มุม  $2\theta$  ระหว่าง  $20\text{-}80^\circ$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 เฟสคือ เฟสอนาเทส (Anatase) และเฟสรูไทล์ (Rutile) โดยมีเฟสรูไทล์เพียงเล็กน้อย [29] นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝึโลหะออกไซด์ทำให้มีพีคเพิ่มขึ้นที่  $23$ ,  $27$  และ  $33^\circ$  ซึ่งเป็นพีคของผลึก  $\text{MoO}_3$  [30, 31]



รูปที่ 4.1 รูปแบบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์  $V_2O_5$ - $MoO_3$ / $TiO_2$  ด้วยเทคนิค XRD

#### 4.1.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid site) สามารถวัดได้ด้วยเทคนิค Pyridine adsorption ซึ่งจะบ่งบอกให้ทราบถึงปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคำนวณจากปริมาณไพริดีนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับได้จากพื้นที่ได้กราฟ ส่วนความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid strength) ทดสอบด้วยเทคนิค  $NH_3$ -TPD โดยคำนวณหาจากปริมาณแอมโมเนียที่พื้นผิวคายซับออกมาที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ในงานวิจัยนี้อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ  $500\text{ }^{\circ}C$  เพราะไม่ต้องการให้เฟสของตัวรองรับ  $TiO_2$  เกิดการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นปริมาณแอมโมเนียที่คำนวณจากพื้นที่ได้กราฟจึงบอกได้เพียงปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่คายแอมโมเนียออกมาที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}C$  เท่านั้น ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่แรงกว่านั้นจึงต้องดูจากผลต่างระหว่างค่าที่วัดได้จากการดูดซับไพริดีนและการคายซับของแอมโมเนีย ดังนั้นเทคนิค  $NH_3$ -TPD จะบอกปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดก็ต่อเมื่ออุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการวิเคราะห์นั้นสามารถทำให้แอมโมเนียหลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาได้หมด ผลต่างระหว่างปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่คำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของเทคนิค Pyridine adsorption และเทคนิค  $\text{NH}_3$ -TPD จะบ่งบอกให้เห็นว่ายังคงเหลือแอมโมเนียบนพื้นผิว มากน้อยเพียงใด

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คายแอมโมเนียที่อุณหภูมิน้อยกว่า  $500\text{ }^\circ\text{C}$  จากพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากเทคนิค  $\text{NH}_3$ -TPD และปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่ต้องใช้อุณหภูมิเกิน  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ได้จากการคำนวณ จะเห็นว่า  $\text{TiO}_2$  จะคายแอมโมเนียตรงตำแหน่งที่เป็นกรดที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^\circ\text{C}$  เกือบทั้งหมด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ลงไปจะคายแอมโมเนียตรงตำแหน่งที่เป็นกรดที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ออกมาไม่หมด

ตารางที่ 4.3 ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  ที่เตรียมด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และ  $\text{NH}_3$ -TPD

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรด ( $\mu\text{mol H}^+/\text{g}$ )		
	Pyridine	$\text{NH}_3$ -TPD	
		อุณหภูมิ $< 500\text{ }^\circ\text{C}$	อุณหภูมิ $> 500\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{TiO}_2$ (P25)	49.81	43.30	6.51
2V9Mo	70.97	44.71	26.26
2V12Mo	67.48	35.11	32.37
2V14Mo	95.80	55.75	40.05

## 4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ

(ก) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวซึ่งเป็นการแยกทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและ  $\text{NH}_3\text{-SCR}$

(ข) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบรวมปฏิกิริยาซึ่งเป็นการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่เกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและ  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  ไปพร้อม ๆ กัน

### 4.2.1 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแยกการทดสอบออกเป็น 3 ปฏิกิริยา ประกอบด้วย ปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน และปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน

การทดสอบประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  ในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์และการทดสอบประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในการกำจัดโทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $2\text{V}9\text{Mo}$ ,  $2\text{V}12\text{Mo}$ ,  $2\text{V}14\text{Mo}$  และ  $\text{TiO}_2$  ปริมาณ 0.1 กรัมบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งโดยอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ  $120\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  ทำการเก็บแก๊สขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมาวิเคราะห์ความเข้มข้นของโทลูอินด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และคำนวณหา %Toluene conversion ตามสมการที่ 4.1 ในการวิเคราะห์โทลูอินที่เปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำได้โดยเก็บแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 2 มิลลิลิตรมาวิเคราะห์ความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) และคำนวณหา %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  ตามสมการที่ 4.2 นอกจากนี้ยังมีการเก็บแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์มาวิเคราะห์ความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) และคำนวณหา %NO conversion ตามสมการที่ 4.3 รวมไปถึงการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้นโดยไม่มีการป้อนไนโตรเจนมอนอกไซด์เข้าไปในระบบ เพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน

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

$$\% \text{ Toluene conversion to CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2] \text{ in toluene combustion}}{[\text{Toluene}]_{\text{in}} \times 7} \times 100 \quad (4.2)$$

$$\% \text{ NO conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (4.3)$$

สำหรับปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในช่วงอุณหภูมิ 120-250 °C %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 250 °C คือ 47.81% และหลังจากอุณหภูมิ 250 °C จะลดลงและเป็นลบที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นต้นไป ดังรูปที่ 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในช่วงอุณหภูมิ 120-300 °C %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 300 °C คือ 92.10% และที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นต้นไป จะลดลงและเป็นลบที่อุณหภูมิ 450 °C ดังรูปที่ 4.3 และตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในช่วงอุณหภูมิ 120-300 °C %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 250 และ 300 °C ถึง 100% และที่อุณหภูมิ 300°C เป็นต้นไปจะลดลงและมีค่าเป็นติดลบที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นต้นไป ดังรูปที่ 4.4 ในขณะที่ตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  มีแนวโน้มให้ %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น และสูงสุดที่อุณหภูมิ 300 °C คือ 30.78% และที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นต้นไปลดลงเพียงเล็กน้อย ดังรูปที่ 4.5 จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{MoO}_3$  ลงไปบนตัวรองรับมีความไวต่อปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  ในช่วงอุณหภูมิต่ำประมาณ 120-300°C ได้ดีกว่า  $\text{TiO}_2$  ที่ใช้เป็นตัวรองรับ แต่ในช่วงอุณหภูมิ 350-450 °C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ %NO conversion มีแนวโน้มลดลงในขณะที่ตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

การที่ %NO conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงมีค่าลดลงและเป็นลบนั้นเกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน โดยปฏิกิริยานี้มักเกิดที่อุณหภูมิสูงและเกิดพร้อมกับปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  ทำให้ปริมาณของแอมโมเนียส่วนหนึ่งถูกใช้ไป ประสิทธิภาพในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์จึงลดลง [26] ในปฏิกิริยานี้แอมโมเนียจะถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนไปเป็นไนโตรเจนและไอน้ำ แต่อย่างไรก็ตามมักจะมีการเกิดผลิตภัณฑ์



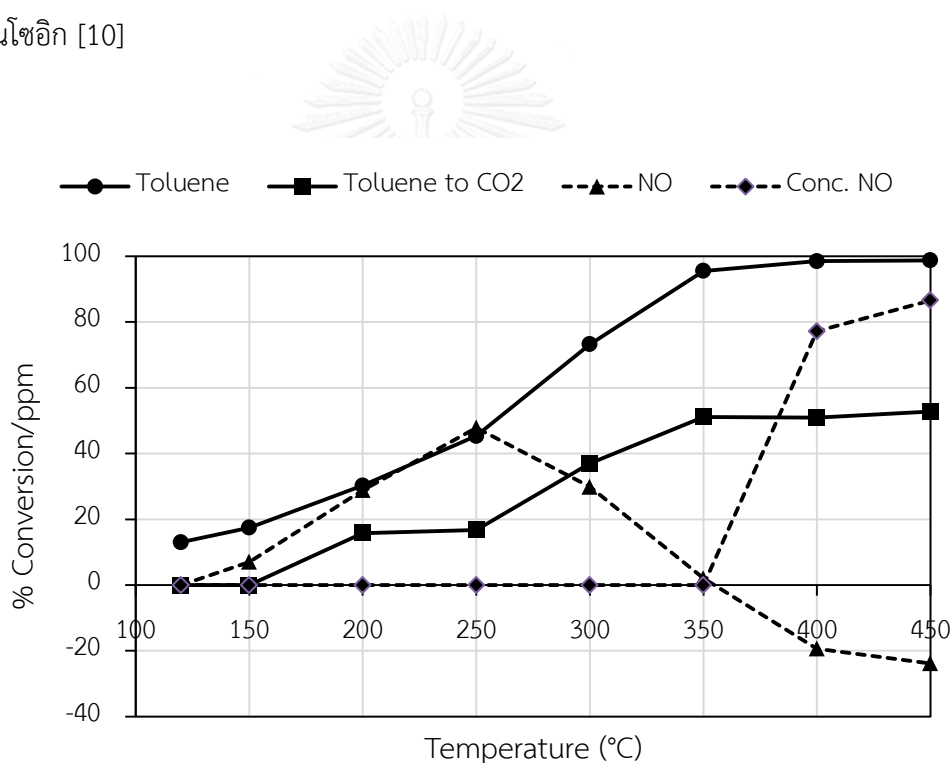
ข้างเคียงอื่นๆ เกิดขึ้น เช่น ไนโตรเจนมอนอกไซด์ ทำให้ความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์ขาออก มีความเข้มข้นสูงกว่าขาเข้าด้วยเหตุนี้ %NO conversion จึงเป็นลบ

ในการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo, 2V14Mo และ  $\text{TiO}_2$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ตรวจพบไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 400 และ 450 °C มีความเข้มข้น 77.16 และ 86.59 ppm สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ตรวจพบไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 450 °C มีความเข้มข้น 75.57 ppm ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ตรวจพบไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 400 และ 450 °C มีความเข้มข้น 73.00 และ 93.81 ppm ตามลำดับ ในขณะที่ตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  ตรวจไม่พบไนโตรเจนมอนอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.2, 4.3, 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ

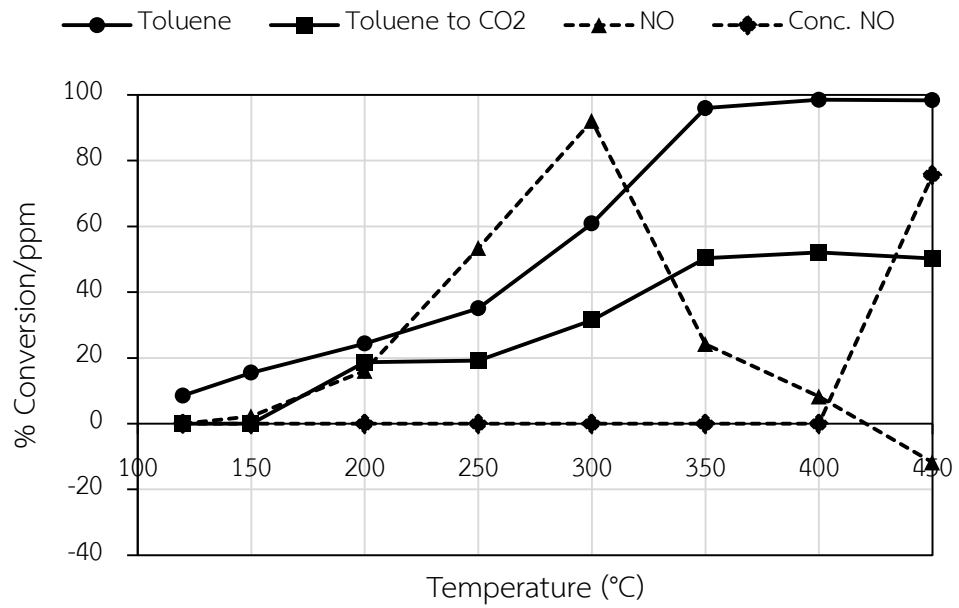
สำหรับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน จากการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นส่งผลให้ %Toluene conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น เมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo พบว่า %Toluene conversion คือ 45.32% ที่อุณหภูมิ 250 °C แสดงดังรูป 4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo พบว่า %Toluene conversion คือ 60.89% ที่อุณหภูมิ 300°C แสดงดังรูป 4.3 และตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo พบว่า %Toluene conversion คือ 35.82% ที่อุณหภูมิ 250 °C แสดงดังรูป 4.4 และที่อุณหภูมิ 400-450 °C พบว่า %Toluene conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาสูงถึง 98% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ที่ใช้เป็นตัวรองรับแสดงดังรูปที่ 4.5 ที่อุณหภูมิ 300 °C พบว่า %Toluene conversion คือ 45.68% และสูงสุดเพียง 77% ที่อุณหภูมิ 400-450 °C อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ลงไปทั้ง 3 ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ให้ %Toluene conversion ที่สูงกว่าตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  ทุกอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์คือ  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{MoO}_3$  ลงไปบนตัวรองรับมีความสามารถในการกำจัดโทลูอินได้ดีกว่า  $\text{TiO}_2$

นอกจากนี้ %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  แปรผันตรงกับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและ %Toluene conversion ที่เพิ่มขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo จะตรวจพบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นต้นไป และมี %Toluene to

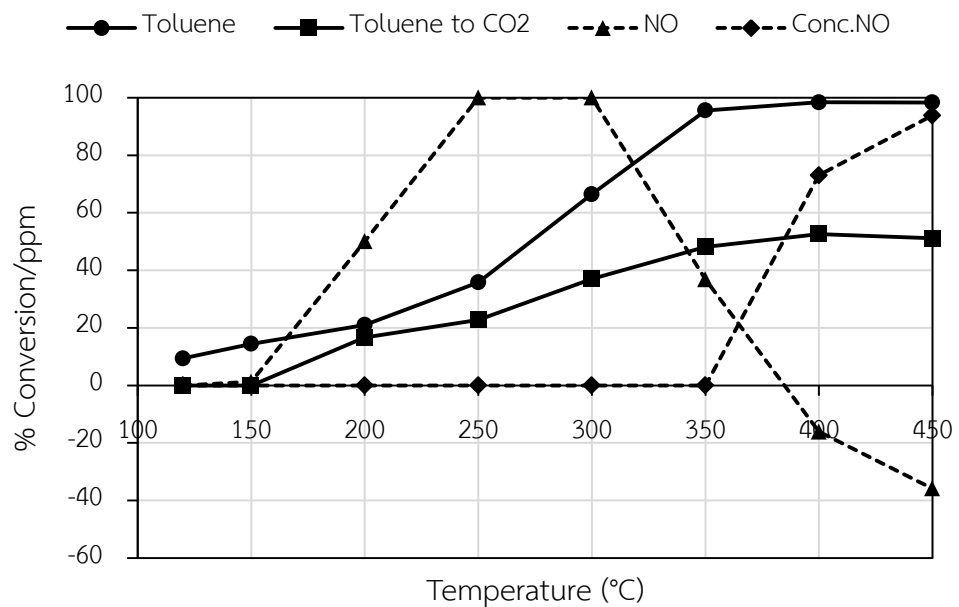
CO<sub>2</sub> สูงสุดคือ 52.76%, 50.26% และ 51.12% ที่อุณหภูมิ 450 °C แสดงดังรูปที่ 4.2, 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ ในขณะที่ตัวรองรับ TiO<sub>2</sub> จะตรวจพบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิ 250°C เป็นต้นไป และมี %Toluene conversion to CO<sub>2</sub> สูงสุดเพียง 26.46% ที่อุณหภูมิ 450 °C แสดงดังรูปที่ 4.5 สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์คือ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> และ MoO<sub>3</sub> ลงไปบนตัวรองรับมีความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า และให้ %Toluene conversion to CO<sub>2</sub> ที่สูงกว่า TiO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิเดียวกัน นอกจากนี้โทลูอินยังสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารอื่นนอกจากคาร์บอนไดออกไซด์เนื่องจาก %Toluene conversion to CO<sub>2</sub> มีค่าน้อยกว่า %Toluene conversion ซึ่งคาดว่าเกิดเป็นสารประกอบพวกออกซิเจน เช่น กรดเบนโซอิก [10]



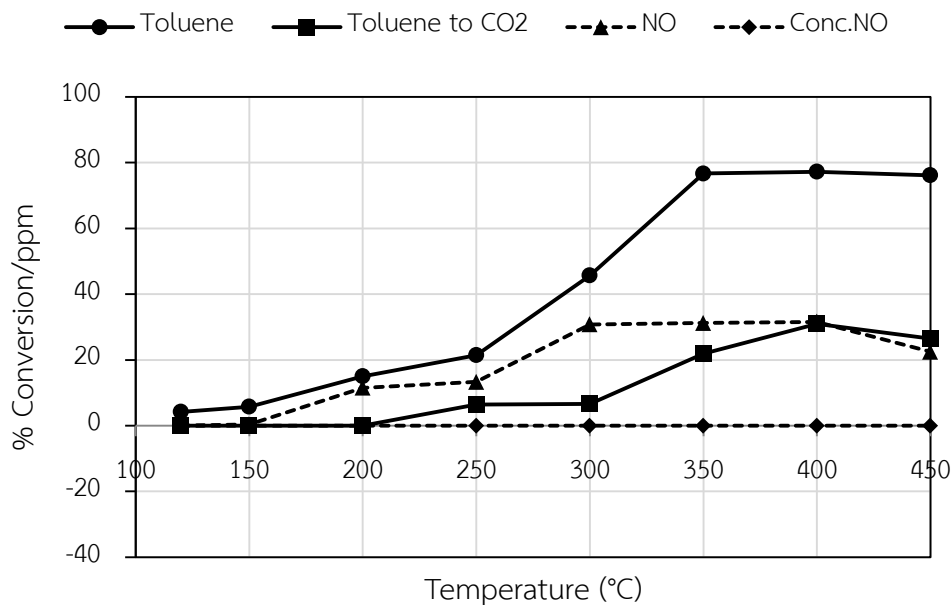
รูปที่ 4.2 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub>, %NO conversion และความเข้มข้นไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว



รูปที่ 4.3 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub>, %NO conversion และความเข้มข้นไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว



รูปที่ 4.4 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub>, %NO conversion และความเข้มข้นไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

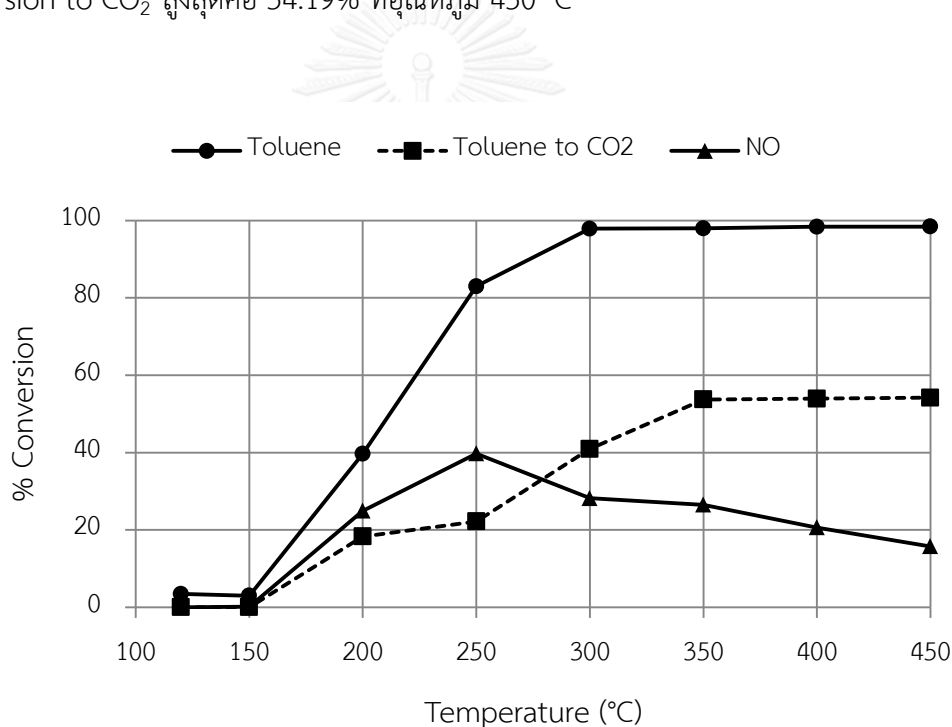


รูปที่ 4.5 %Toluene conversion, Toluene conversion to CO<sub>2</sub>, %NO conversion และความเข้มข้นไนโตรเจนมอนอกไซด์ของตัวรองรับ TiO<sub>2</sub> ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

#### 4.2.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบรวมปฏิกิริยา

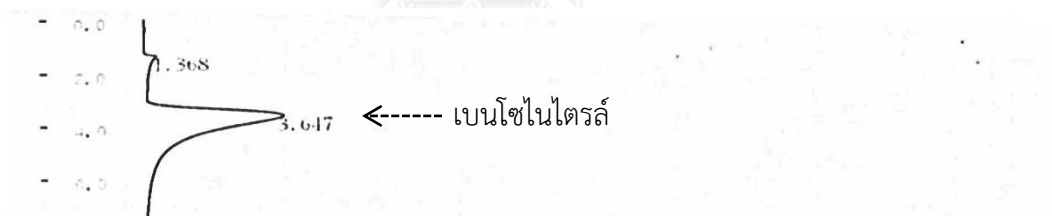
การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา NH<sub>3</sub>-SCR และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยรวมปฏิกิริยาทั้ง 2 เข้าด้วยกัน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo, 2V14Mo และ TiO<sub>2</sub> ปริมาณ 0.1 กรัมบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 120–450 °C เก็บแก๊สขาเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมาวิเคราะห์ความเข้มข้นของโทลูอินด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และคำนวณหา %Toluene conversion ตามสมการที่ 4.1 วิเคราะห์หาโทลูอินที่เปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเก็บแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 2 มิลลิลิตรมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) และคำนวณหา %Toluene conversion to CO<sub>2</sub> ตามสมการที่ 4.2 สำหรับการวิเคราะห์ความเข้มข้นของไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยเก็บแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์มาวิเคราะห์เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) และคำนวณหา %NO conversion ตามสมการที่ 4.3

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo แสดงดังรูปที่ 4.6 ในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-250 °C %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 250 °C คือ 39.76% แต่หลังจากอุณหภูมิ 250 °C เป็นต้นไปจะลดลง และในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นส่งผลให้ %Toluene conversion สูงขึ้น เมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  พบว่า %Toluene conversion คือ 83.00% ที่อุณหภูมิ 250 °C และมีแนวโน้มคงที่ประมาณ 98% ที่อุณหภูมิ 300-450 °C นอกจากนี้ %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  แปรผันตรงกับอุณหภูมิและ %Toluene conversion โดยตรวจพบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นต้นไปและมี %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  สูงสุดคือ 54.19% ที่อุณหภูมิ 450 °C

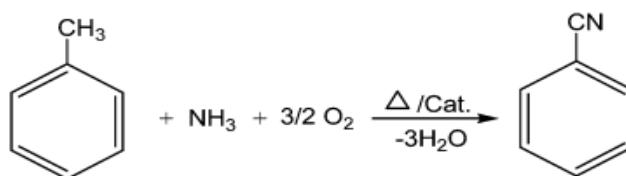


**รูปที่ 4.6** %Toluene conversion, Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  และ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา

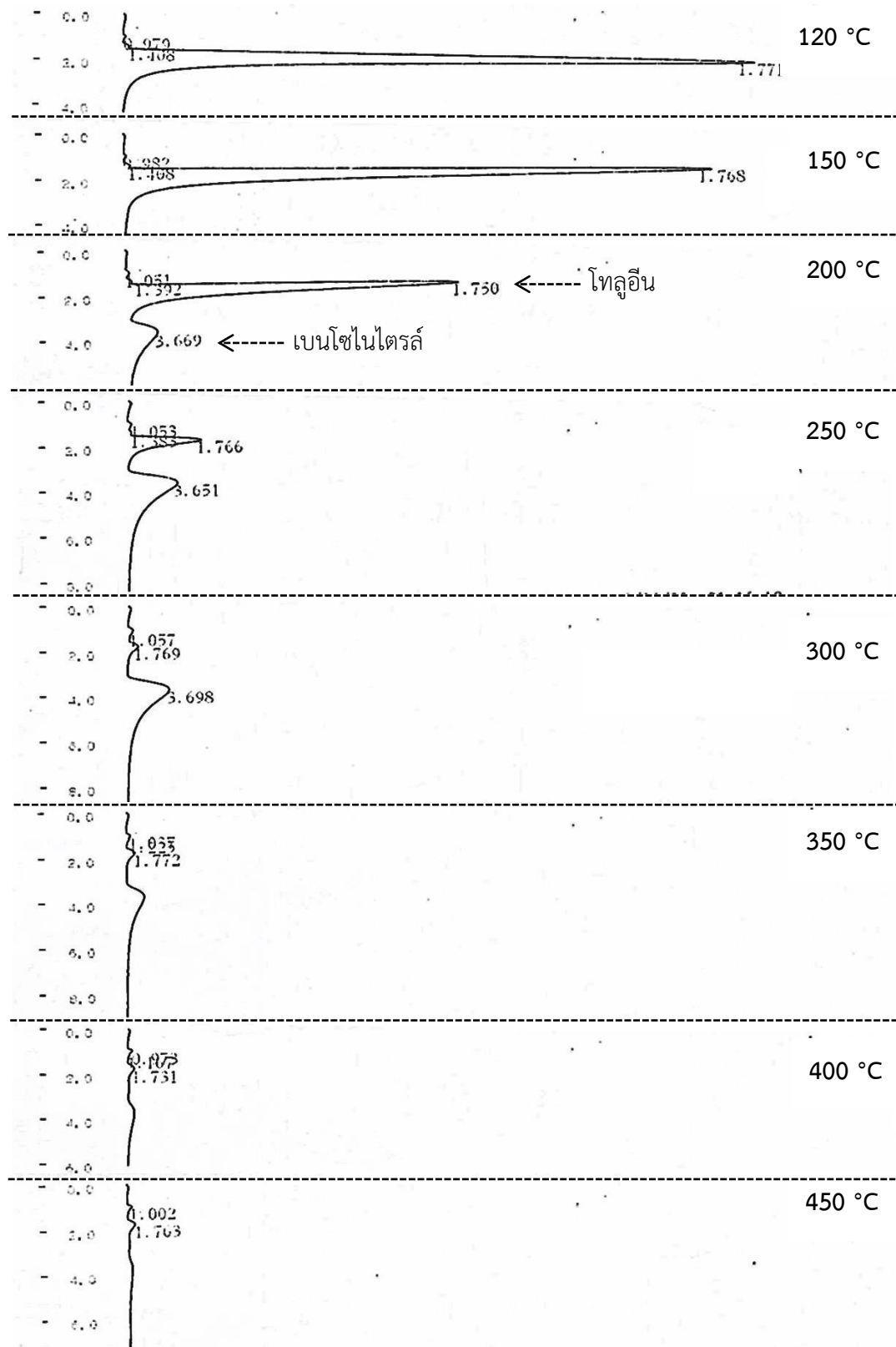
นอกจากนี้มีการตรวจพบสารที่คาดว่าเป็นเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ปะปนมาในแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ด้วยที่ตำแหน่งเวลา 3.6 นาที และเมื่อนำสารละลายเบนโซไนไตรล์บริสุทธิ์ฉีดเข้าไปในเครื่องโครมาโตกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) เพื่อดูเวลาที่สารออกมาจากคอลัมน์ แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าเบนโซไนไตรล์ออกมาที่ตำแหน่งเวลาเดียวกันคือประมาณ 3.6 นาที แต่ยังไม่ยืนยันแน่นอนว่าเป็นเบนโซไนไตรล์ซึ่งควรมีการยืนยันด้วยเทคนิคอื่น ๆ เพิ่มเติม จากรูปที่ 4.9 จะเห็นว่าพีคของสารที่คาดว่าเป็นเบนโซไนไตรล์เริ่มปรากฏที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 °C เป็นต้นไป และขนาดของพีคเพิ่มสูงขึ้นจนถึงที่อุณหภูมิ 300 °C และอุณหภูมิ 350-450 °C พีคมีขนาดเล็กลงจนแทบไม่ปรากฏ โดยสารนี้อาจเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันของโทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic ammoxidation) [32] ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.8 ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 200-350 °C ทำให้ปฏิกิริยา NH<sub>3</sub>-SCR เกิดได้ไม่ดี และที่อุณหภูมิสูงค่าการเลือกเกิดเบนโซไนไตรล์ลดลงเพราะแอมโมเนียเกิดการออกซิเดชัน (ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน) ไปเป็นไนโตรเจนและไนโตรเจนมอนอกไซด์ [33-35]



รูปที่ 4.7 โครมาโตแกรมของสารละลายเบนโซไนไตรล์

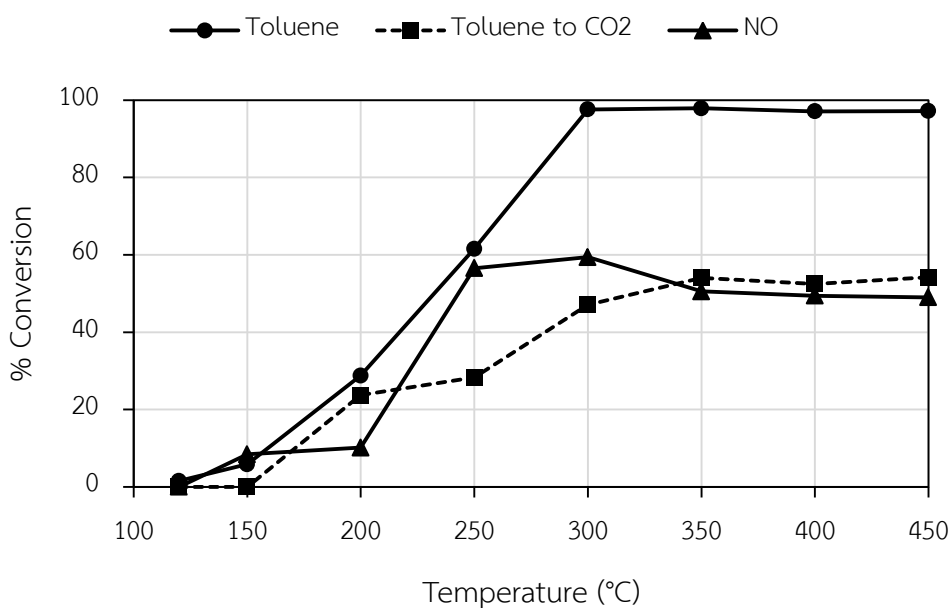


รูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันของโทลูอินไปเป็นเบนโซไนไตรล์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา [34]



รูปที่ 4.9 โครมาโตแกรมที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในระบบรวมปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo

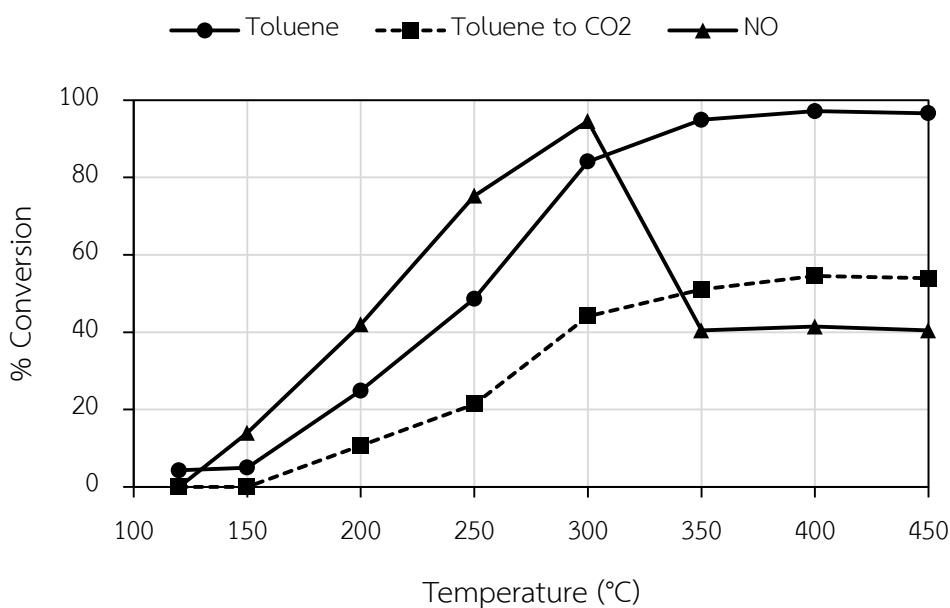
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo แสดงดังรูปที่ 4.10 ในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-300 °C %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 300 °C คือ 59.41% แต่หลังจากอุณหภูมิ 300 °C เป็นต้นไปจะลดลง และในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นส่งผลให้ %Toluene conversion สูงขึ้น เมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  พบว่า %Toluene conversion คือ 97.60% ที่อุณหภูมิ 300 °C และมีแนวโน้มคงที่ประมาณ 97% ที่อุณหภูมิ 300-450 °C นอกจากนี้ %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  แปรผันตรงกับอุณหภูมิและ %Toluene conversion โดยตรวจพบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นต้นไปและมี %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  สูงสุดคือ 53.88% ที่อุณหภูมิ 450 °C อีกทั้งตรวจพบสารที่คาดว่า เป็นเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ที่ปะปนมาในแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยมีลักษณะและแนวโน้มของพีคคล้ายกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



รูปที่ 4.10 %Toluene conversion, Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  และ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา

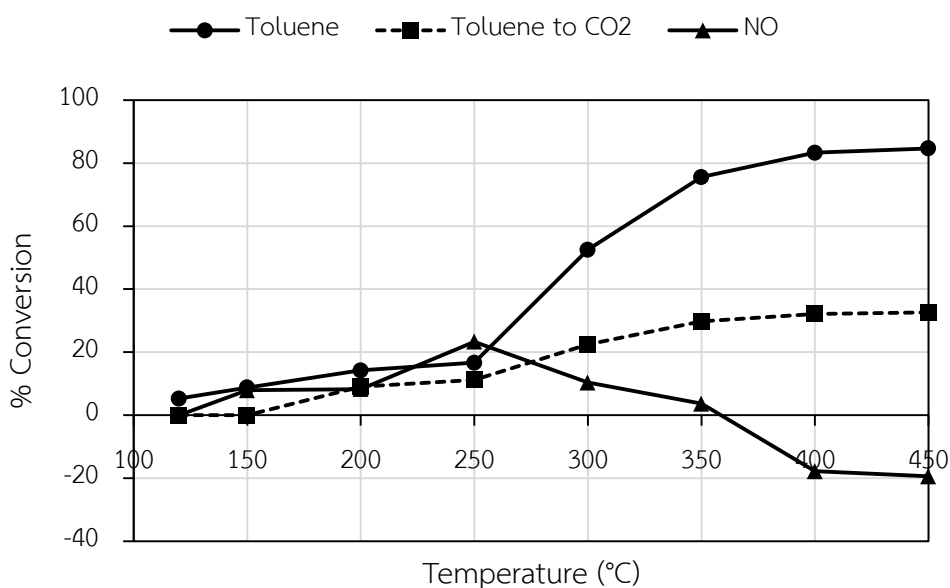


สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo แสดงดังรูปที่ 4.11 ในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-300 °C %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 300 °C คือ 94.60% แต่หลังจากอุณหภูมิ 300 °C เป็นต้นไปจะลดลง และในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นส่งผลให้ %Toluene conversion สูงขึ้น เมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  พบว่า %Toluene conversion คือ 84.10% ที่อุณหภูมิ 300 °C และมีแนวโน้มคงที่ประมาณ 97% ที่อุณหภูมิ 300-450°C นอกจากนี้ %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  แปรผันตรงกับอุณหภูมิและ %Toluene conversion โดยตรวจพบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นต้นไปและมี %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  สูงสุดคือ 54.51% ที่อุณหภูมิ 400 °C อีกทั้งตรวจพบสารที่คาดว่า เป็นเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ที่ปะปนมาในแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยมีลักษณะและแนวโน้มของพีคคล้ายกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในข้างต้น

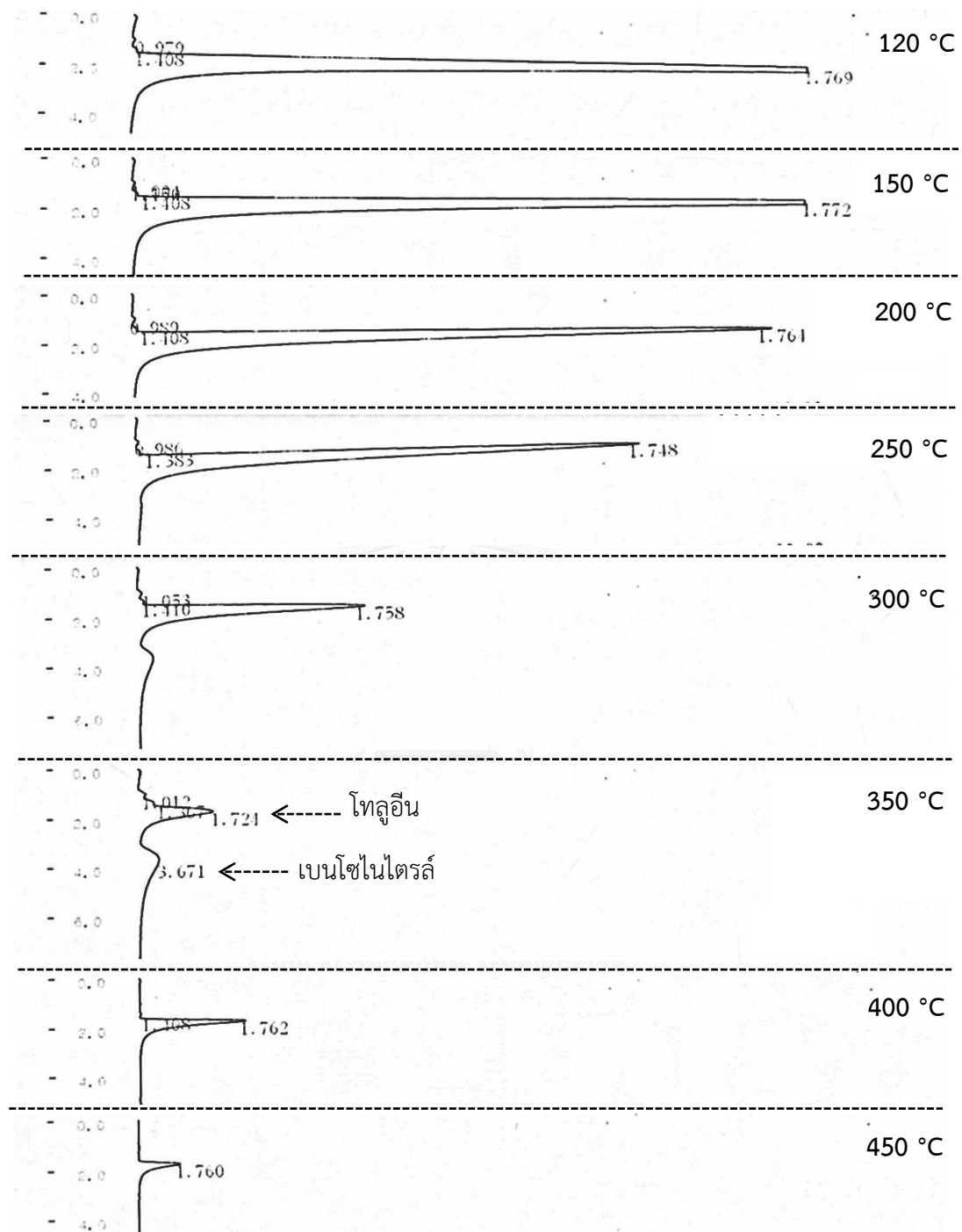


รูปที่ 4.11 %Toluene conversion, Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  และ %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา

สำหรับตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  แสดงดังรูปที่ 4.12 ในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-250 °C %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 250°C คือ 23.32% แต่หลังจากอุณหภูมิ 300 °C เป็นต้นไปจะลดลงเหลือ 3.64% ที่อุณหภูมิ 350 °C และมีค่าเป็นลบที่อุณหภูมิ 400-450 °C และในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นส่งผลให้ %Toluene conversion สูงขึ้น เมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  พบว่า %Toluene conversion คือ 16.63% ที่อุณหภูมิ 250°C และมีแนวโน้มคงที่ประมาณ 83% ที่อุณหภูมิ 400-450°C นอกจากนี้ %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  แปรผันตรงกับอุณหภูมิและ %Toluene conversion โดยตรวจพบแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นต้นไปและมี %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  สูงสุดคือ 32.61% ที่อุณหภูมิ 450 °C อีกทั้งมีการตรวจพบสารซึ่งคาดว่าเป็นเบนโซไนโตรล์ปะปนมาในแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ด้วยที่ตำแหน่งเวลา 3.6 นาทีแสดงดังรูปที่ 4.13 จะเห็นว่าพีคของเบนโซไนโตรล์จะตรวจพบที่อุณหภูมิ 300 และ 350°C แต่มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ลงไป และที่อุณหภูมิ 350°C เป็นต้นไปจะไม่พบพีคของเบนโซไนโตรล์โดยสารนี้เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันของโทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวมาในข้างต้น



รูปที่ 4.12 %Toluene conversion, Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  และ %NO conversion ของตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  ในระบบรวมปฏิกิริยา

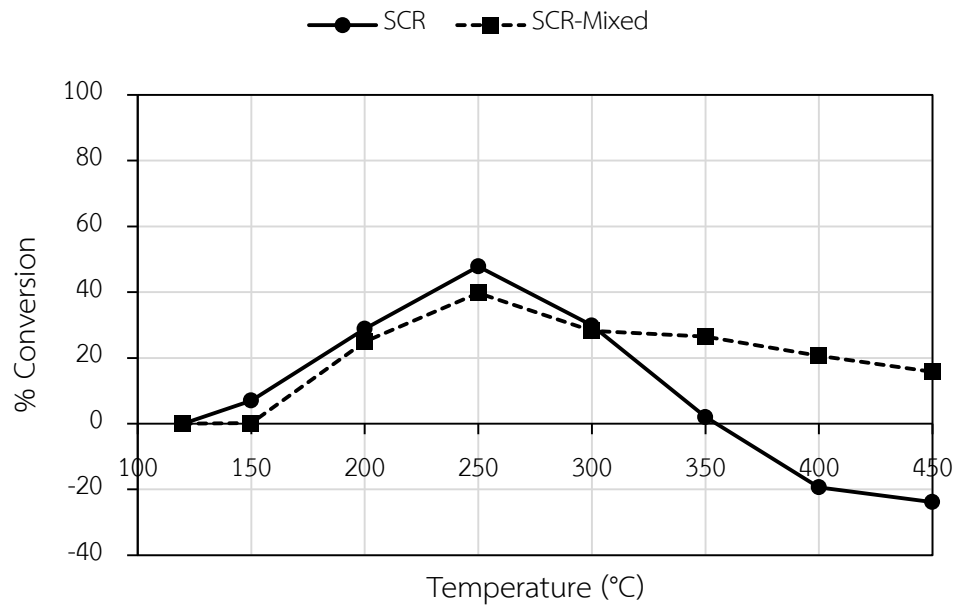


รูปที่ 4.13 โครมาโตแกรมที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในระบบรวมปฏิกิริยาของรองรับ TiO<sub>2</sub>

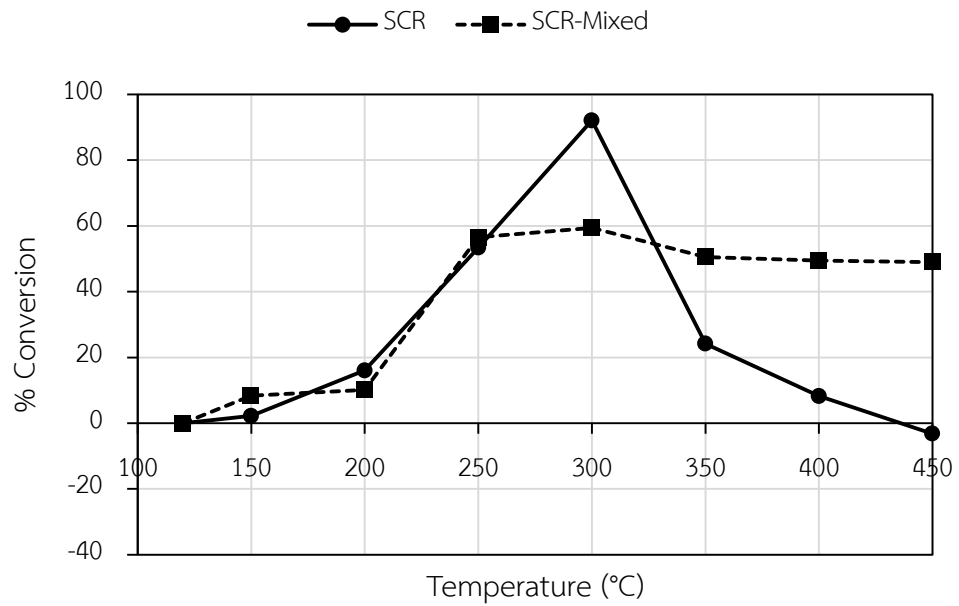
### 4.2.3 การเปรียบเทียบระหว่างระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา

#### 4.2.3.1 ปฏิกิริยา $\text{NH}_3$ -SCR

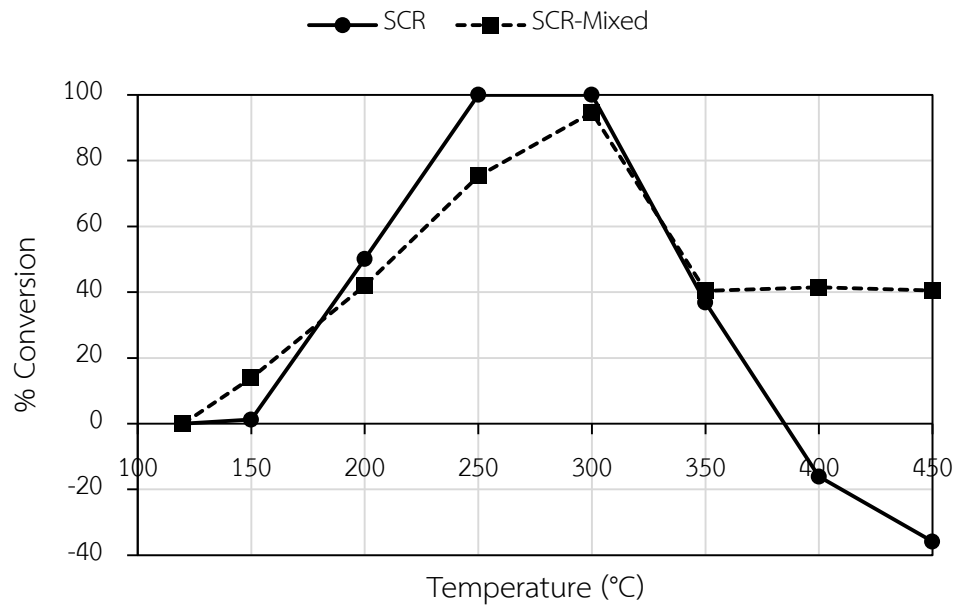
รูปที่ 4.14-4.16 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยาในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ตามลำดับ เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ได้ดีคือ 250-300 °C พบว่าในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวมีแนวโน้มให้ %NO conversion สูงกว่าระบบรวมปฏิกิริยาทุกตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิ 200-300 °C ระบบรวมปฏิกิริยาเกิดการเกิดเบนโซไนโตรล์จากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันในปริมาณที่สูงกว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำ ๆ และปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นพร้อม ๆ กับการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ทำให้แอมโมเนียส่วนหนึ่งถูกใช้ไปกับปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันจึงทำให้การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยแอมโมเนียลดลง ส่งผลให้ %NO conversion ของระบบรวมปฏิกิริยาดำกว่าระบบปฏิกิริยาเดี่ยว แต่ในช่วงอุณหภูมิ 300 °C เป็นต้นไป %NO conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบรวมปฏิกิริยาสูงกว่าระบบปฏิกิริยาเดี่ยว เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิสูงจะไม่เกิดเบนโซไนโตรล์หรือเกิดในปริมาณที่น้อยมาก และในระบบรวมปฏิกิริยาคาดว่าไนโตรเจนมอนอกไซด์เข้าทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่เกิดขึ้นในกระบวนการสลายตัวของโทลูอิน แสดงกลไกการเกิดดังรูปที่ 4.17 ทำให้ไนโตรเจนมอนอกไซด์ส่วนหนึ่งใช้ไปกับกระบวนการนี้ ส่งผลให้ %NO conversion ของระบบรวมปฏิกิริยาสูงกว่าระบบปฏิกิริยาเดี่ยว



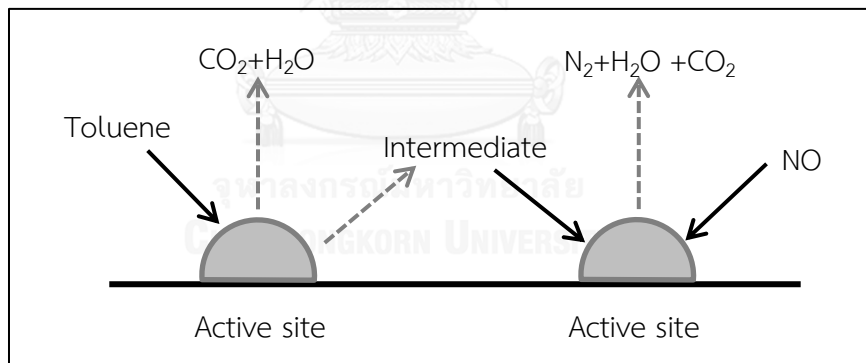
รูปที่ 4.14 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา



รูปที่ 4.15 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา



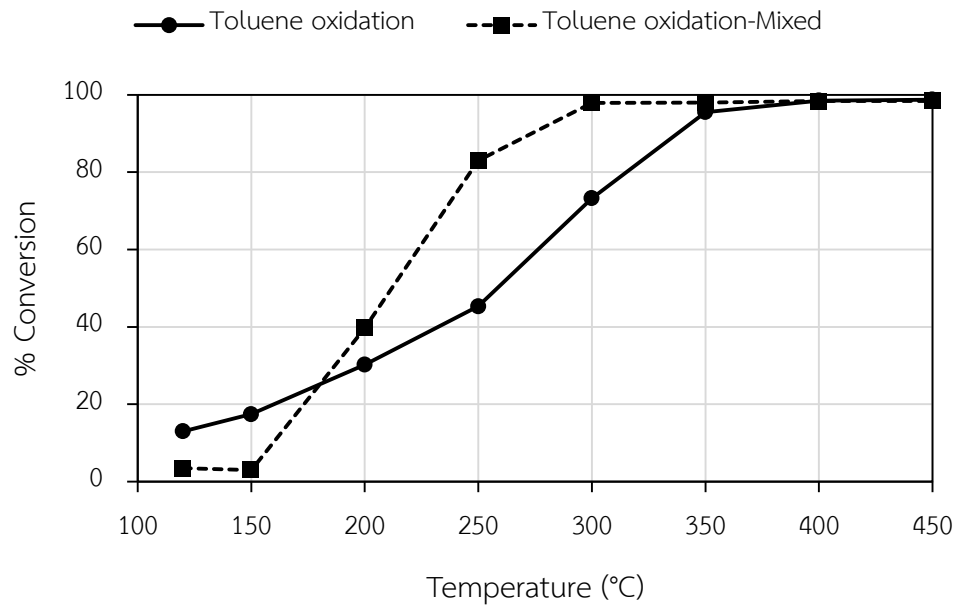
รูปที่ 4.16 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา



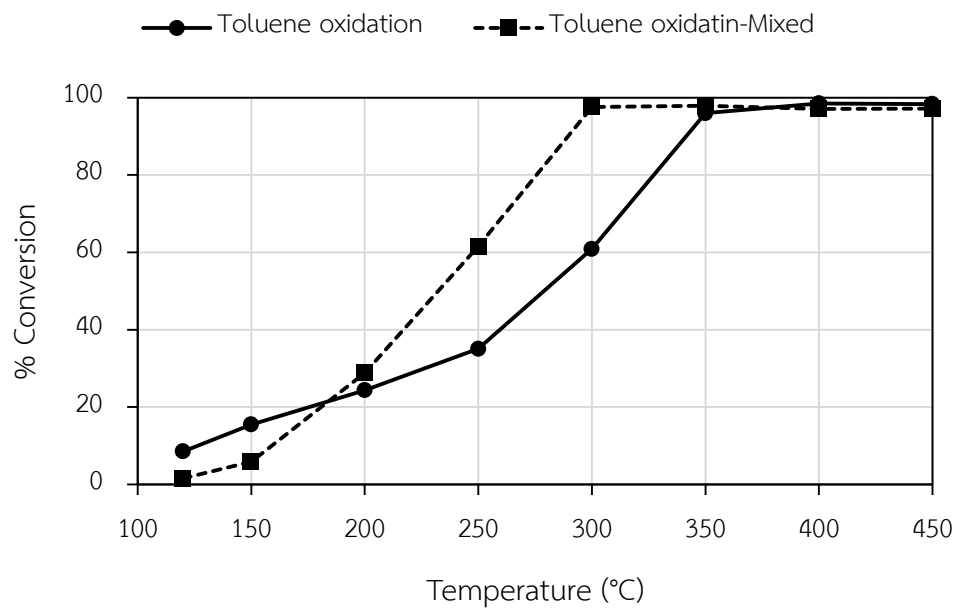
รูปที่ 4.17 แบบจำลองกลไกของสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการสลายตัวของโทลูอินเข้าทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนมอนอกไซด์

#### 4.2.3.2 ปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชัน

รูปที่ 4.18-4.20 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างระบบปฏิกริยาเดี่ยวและรวมปฏิกริยาในปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชันด้วยตัวเร่งปฏิกริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ตามลำดับ พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำ 120-150 °C ระบบปฏิกริยาเดี่ยว %Toluene conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกริยาสูงกว่าระบบรวมปฏิกริยาเนื่องจากในช่วงอุณหภูมินี้ทั้งสองระบบยังไม่เกิดคาร์บอนไดออกไซด์หรืออาจจะเกิดในปริมาณที่น้อยมาก แต่เกิดเป็นสารประกอบอื่น ๆ เช่น สารประกอบพวกออกซิเจนทำให้เกิด %Toluene conversion อีกทั้งในระบบปฏิกริยาเดี่ยวซึ่งมีเพียงปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชันที่เกิดปฏิกริยาทำให้ไม่มีการใช้พื้นที่ที่ว่างในการทำปฏิกริยาร่วมกัน ในขณะที่ระบบรวมปฏิกริยาจะมีการใช้พื้นที่ที่ว่างร่วมกันของ 2 ปฏิกริยา คือ ปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชันและ NH<sub>3</sub>-SCR จึงทำให้ระบบปฏิกริยาเดี่ยว %Toluene conversion สูงกว่าระบบรวมปฏิกริยา เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกริยา NH<sub>3</sub>-SCR ได้ดีคือ 250-300 °C พบว่าทั้งสองระบบจะเริ่มเกิดคาร์บอนไดออกไซด์และเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกริยาและ %Toluene conversion อีกทั้งเกิดเป็นสารประกอบพวกออกซิเจนต่าง ๆ นอกจากนี้ระบบรวมปฏิกริยาในช่วงอุณหภูมิ 200-350 °C ยังเกิดปฏิกริยาแอมมอกซิเดชันทำให้เกิดเป็นสารที่คาดว่าเป็นเบนโซไนโตรล์ ส่งผลให้ %Toluene conversion สูงกว่าระบบปฏิกริยาเดี่ยว และสำหรับในช่วงอุณหภูมิสูง 400-450°C พบว่า %Toluene conversion ที่ใกล้เคียงกันและมีแนวโน้มคงที่

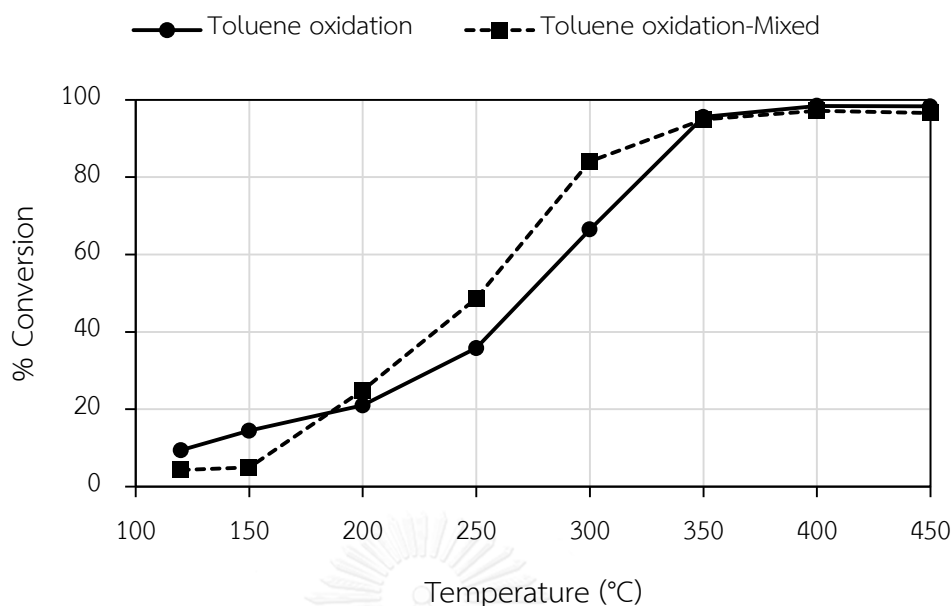


รูปที่ 4.18 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา



รูปที่ 4.19 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา





รูปที่ 4.20 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา

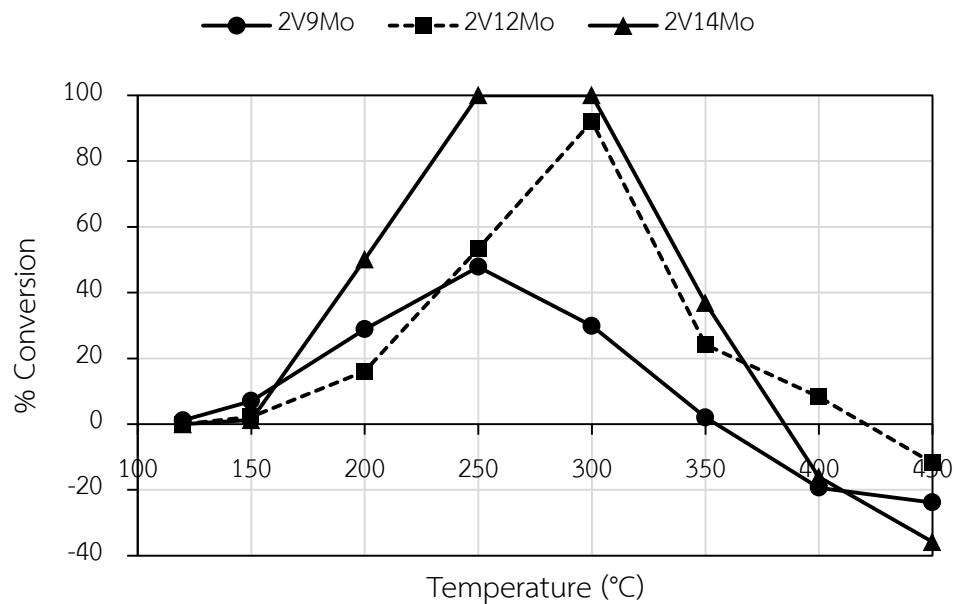
#### 4.2.4 การศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณ $\text{MoO}_3$ ของระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและรวมปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา $\text{NH}_3$ -SCR และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณ  $\text{MoO}_3$  โดยมีปริมาณ  $\text{V}_2\text{O}_5$  คงที่ประมาณ 2 %wt. และเพิ่มปริมาณ  $\text{MoO}_3$  เป็น 9, 12 และ 14 %wt. ตามลำดับ นำตัวเร่งปฏิกิริยามาทดสอบประสิทธิภาพในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

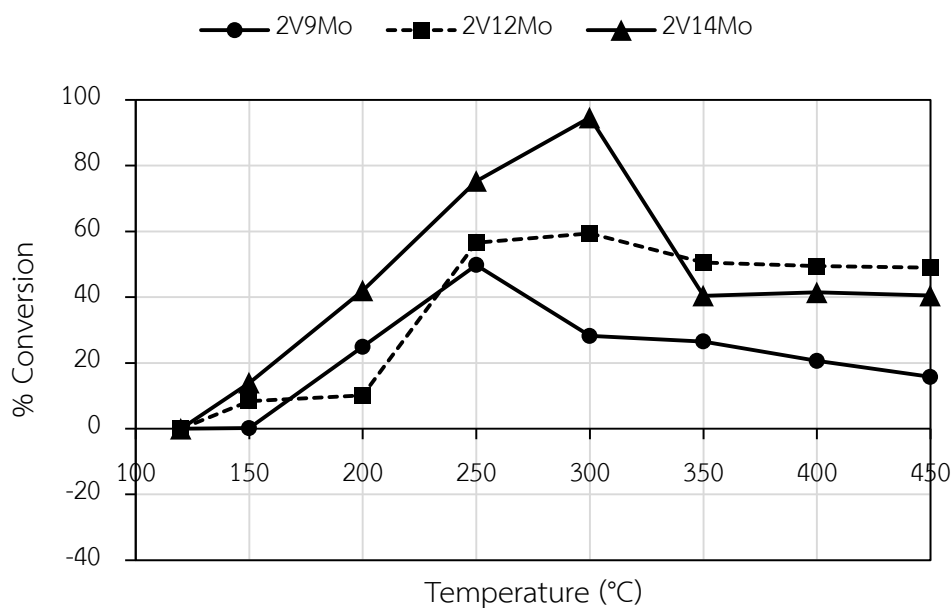
##### 4.2.4.1 ปฏิกิริยา $\text{NH}_3$ -SCR

รูปที่ 4.21 และ 4.22 เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ของระบบเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา ตามลำดับ ในช่วงอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ได้ดีคือ 250-300 °C พบว่าการเพิ่มปริมาณโลหะออกไซด์  $\text{MoO}_3$  ทำให้ความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์สูงขึ้นทั้งสองระบบ แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 °C มีแนวโน้มไม่เป็นตามปริมาณโลหะออกไซด์  $\text{MoO}_3$  ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ต้องการตำแหน่งที่เป็นกรดเพื่อตรึงแอมโมเนียในการทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนมอนอกไซด์ จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่ง

ปฏิกิริยา 2V14Mo มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดมากที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo และ 2V12Mo มีปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่ใกล้เคียงกัน แต่ความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดต้องสูงเพียงพอในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดคายซ์ของแอมโมเนียที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo มีปริมาณมากที่สุด รองลงมาคือ 2V12Mo และ 2V9Mo ตามลำดับ ดังนั้นการเพิ่มโลหะออกไซด์  $\text{MoO}_3$  ทำให้ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดสูงขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์สูงขึ้น



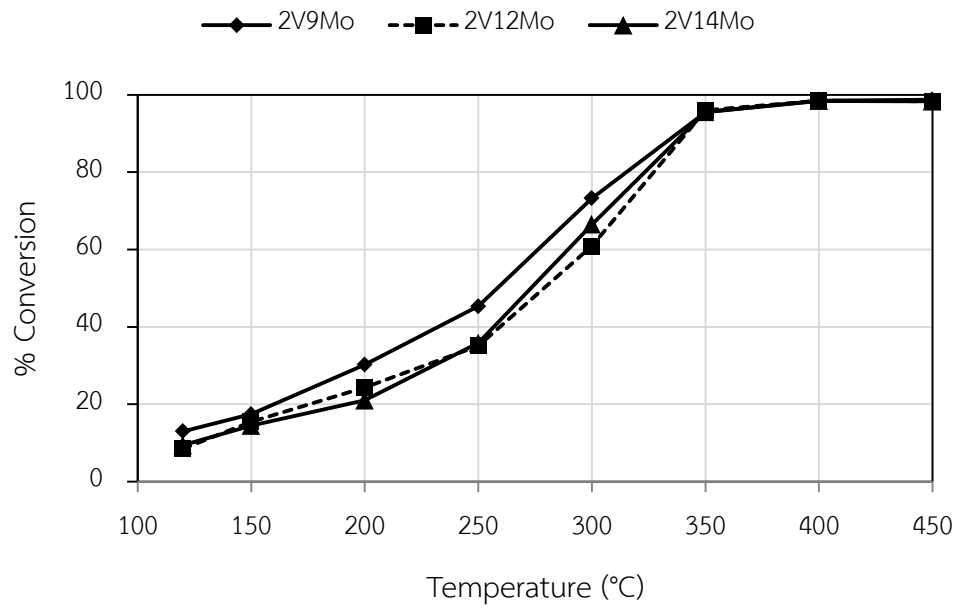
รูปที่ 4.21 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว



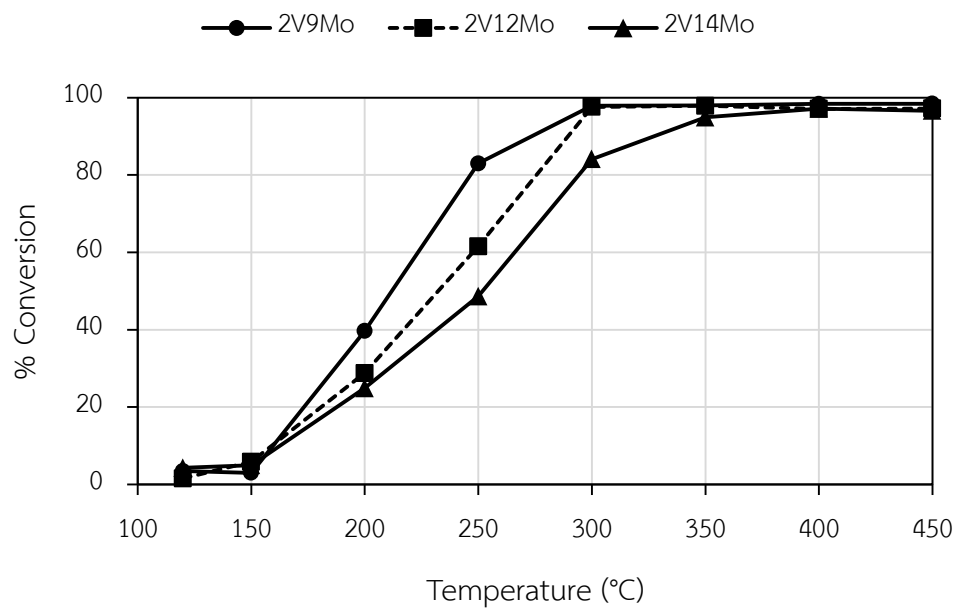
รูปที่ 4.22 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา

#### 4.2.4.2 ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

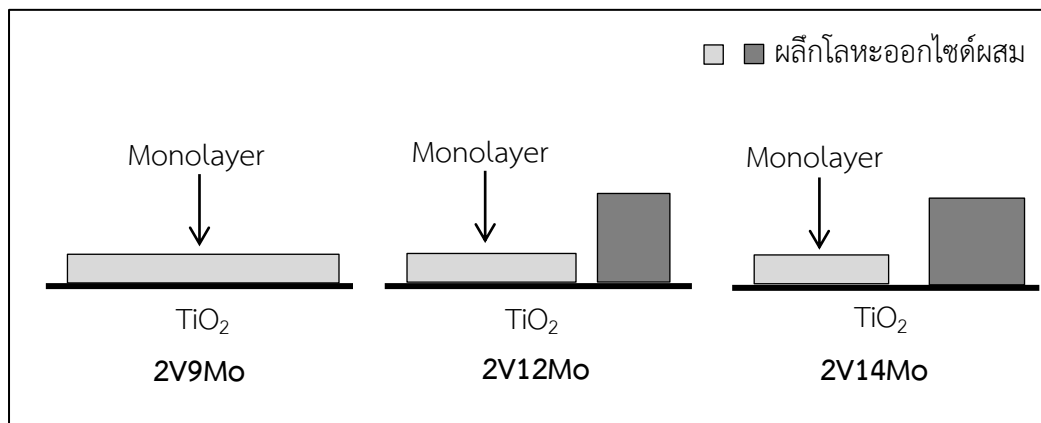
รูปที่ 4.23 และ 4.24 เป็นการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันของระบบเดี่ยวและรวมปฏิกิริยา ตามลำดับ เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยา  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  ได้ดีคือ 250-300 °C พบว่าการเพิ่มปริมาณ  $\text{MoO}_3$  ไม่ส่งผลต่อความสามารถในการกำจัดโทลูอินของทั้งสองระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการกำจัดโทลูอินมากที่สุดคือ 2V9Mo ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ  $\text{MoO}_3$  น้อยที่สุด รองลงมาคือ 2V12Mo และ 2V14Mo ตามลำดับ เนื่องจากรูปแบบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าการเพิ่มโลหะออกไซด์  $\text{MoO}_3$  ทำให้มีพีคเพิ่มขึ้นที่ 23, 27 และ 33 ° ซึ่งเป็นพีคของผลึก  $\text{MoO}_3$  เมื่อเพิ่มปริมาณโลหะออกไซด์  $\text{MoO}_3$  พีคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นแสดงว่าผลึก  $\text{MoO}_3$  จับตัวกันเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้นทำให้เกิดการสูญเสียความหนาแน่นเพียงแค่ชั้นโมเลกุลเดี่ยว (Monolayer) บนพื้นผิวตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  แบบจำลองแสดงดังรูปที่ 4.25 ส่งผลให้การกระจายตัวของตำแหน่งที่ว่องไวบนพื้นผิวตัวรองรับลดลง ทำให้การเกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่เกิดได้ดีบนตำแหน่งที่ว่องไวบริเวณ Monolayer ลดลง และสำหรับระบบรวมปฏิกิริยา Monolayer นี้มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงด้วย



รูปที่ 4.23 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว



รูปที่ 4.24 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา



รูปที่ 4.25 แบบจำลองการจัดเรียงตัวของโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะกล่าวถึงสรุปผลการวิจัยทั้งหมดและข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่ควรจะศึกษาต่อไปในอนาคต

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดโทลูอินร่วมกับไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  ซึ่งปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและปริมาณของ  $MoO_3$  โดยระบบปฏิกิริยาเดี่ยวที่แยกศึกษาปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและปฏิกิริยา  $NH_3-SCR$  และระบบรวมปฏิกิริยาที่ศึกษาปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกับปฏิกิริยา  $NH_3-SCR$  สำหรับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันจะพิจารณาการกำจัดโทลูอิน (%Toluene conversion) และค่าการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Toluene conversion to  $CO_2$ ) และสำหรับปฏิกิริยา  $NH_3-SCR$  จะพิจารณาการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (%NO conversion) สามารถสรุปได้ดังนี้

สำหรับระบบปฏิกิริยาเดี่ยว ปฏิกิริยา  $NH_3-SCR$  ในช่วงอุณหภูมิการทำงาน 250-350 °C การเพิ่มปริมาณ  $MoO_3$  ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ รองลงมาคือ 2V12Mo และ 2V9Mo ตามลำดับ และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน การเพิ่มปริมาณโลหะออกไซด์  $MoO_3$  ไม่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอิน ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดโทลูอิน ในขณะที่ 2V12Mo และ 2V14Mo มีประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกันและเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณที่ใกล้เคียงกันทุกตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับระบบรวมปฏิกิริยา ในช่วงอุณหภูมิการทำงาน 250-350 °C เมื่อพิจารณาปฏิกิริยา  $NH_3-SCR$  และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันร่วมกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในระบบนี้มากที่สุดคือ 2V14Mo

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรมีการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (By product) ที่เกิดขึ้น โดยพัฒนาระบบให้มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากเพียงพอต่อการวิเคราะห์
- ควรวิเคราะห์สารที่คาดว่าเป็นเบนโซโซไนโตรล์ด้วยเทคนิคอื่น ๆ เพื่อยืนยันว่าสารที่เกิดขึ้นนั้นเป็นเบนโซโซไนโตรล์จริง
- ศึกษาเพิ่มเติมโดยลด Weight Hourly Space Velocity (WHSV) เพื่อดูว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัดได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้นหรือไม่



## รายการอ้างอิง

- [1] กรมควบคุมมลพิษ. เอกสารเผยแพร่ทางวิชาการของสารเคมีเฉพาะเรื่อง โทลูอิน. กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม (2541).
- [2] Matsuda, S., Kato, A., Uno, S., Sakuta, Y., and Nakajima, F. Process for reducing an eliminating nitrogen oxides in an exhaust gas. 1982, Google Patents.
- [3] Perathoner, G.C.a.S. Metal Oxides Chemistry and Applications. CRC press: Boca Raton, 2006.
- [4] Satsuma, A., et al. Preparation of  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst for  $NH_3$ -SCR: Controlling factor of  $TiO_2$  support for highly active catalyst. in E.M. Gaigneaux, M.D.D.E.D.V.S.H.P.A.J.J.A.M. and Ruiz, P. (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, pp. 785-792: Elsevier, 2006.
- [5] Grassian, V.H. Environmental catalysis. CRC press, 2005.
- [6] Alemany, L.J., et al. Reactivity and Physicochemical Characterization of  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  De- $NO_x$  Catalysts. Journal of Catalysis 155(1) (1995): 117-130.
- [7] Ji, P.S., et al.  $V_2O_5$ -based catalyst for removing  $NO_x$  from flue gas and preparing method therefor. 2002, Google Patents.
- [8] กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, ก. ระบบการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  
Available from: [http://www.pcd.go.th/info\\_serv/Datasmell/l4catalytic.htm](http://www.pcd.go.th/info_serv/Datasmell/l4catalytic.htm)
- [9] Ge, H., Chen, G., Yuan, Q., and Li, H. Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. Catalysis Today 110(1-2) (2005): 171-178.
- [10] Alan, B. and Strickland, T.H. Oxidation of hydrocarbons with sulfur dioxides. 1960, Google Patents.
- [11] Bautista, F.M., Campelo, J.M., Luna, D., Luque, J., and Marinas, J.M. Gas-phase selective oxidation of toluene on  $TiO_2$ -sepiolite supported vanadium oxides: Influence of vanadium loading on conversion and product selectivities. Catalysis Today 128(3-4) (2007): 183-190.
- [12] Kuang, W., Fan, Y., Chen, K., and Chen, Y. Partial Oxidation of Toluene over Ultrafine Mixed Mo-Based Oxide Particles. Journal of Catalysis 186(2) (1999): 310-317.



- [13] E, C.A. Catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons. 1927, Google Patents.
- [14] George, P.W. and Yula, R.W. Preparation of benzoic acid. 1942, Google Patents.
- [15] Albert, D.D. and Ure, C.A.M. Oxidation of aromatic hydrocarbons. 1961, Google Patents.
- [16] Stefaniak, W.J. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> containing oxidation catalysts. 1966, Google Patents.
- [17] Vadekar, M. and Israel, S.P. Sulfur-promoted oxidative dehydrogenation process. 1968, Google Patents.
- [18] Friedrichsen, W. and Goehre, O. Oxidation catalyst containing vanadium and titanium. 1969, Google Patents.
- [19] Van De Mond, T.J. Vapor-phase catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde. 1969, Google Patents.
- [20] Friedrichsen, W., Goehre, O., and Poehler, G. Oxidation catalysts containing vanadium pentoxide and titanium dioxide. 1971, Google Patents.
- [21] Abraham D. Cohen, N.J.G., and Israel S. . Sulfur promoted oxidative dehydrogenation of organic compounds. 1971, Google Patents.
- [22] Felice, K., Frey, W., Gierer, W., Sedlmeier, J., and Wiedemann, O. Catalysts for the manufacture of phthalic anhydride. 1974, Google Patents.
- [23] Hoogervorst, W.G.M.B. Catalytic oxidation of hydrocarbons. 1995.
- [24] Kishimoto, N. and Matsunami, E. Vanadium-containing catalysts, process for manufacturing and use of the same. 2001, Google Patents.
- [25] Kim, D., Lee, J.K., Kim, B.S., Lee, S., and Kha, M.J. Catalyst for removing aromatic halogenated compounds comprising dioxin, carbon monoxide, and nitrogen oxide and use thereof. 2006, Google Patents.
- [26] Heck, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications. Catalysis Today 53(4) (1999): 519-523.
- [27] Taweasuk, B. Selective Catalytic Reduction of nitrogen oxide by ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst. Master Degree, Chemical Engineering Chulalongkorn University, 2011.

- [28] มโนวรกุล, อ. การเกิด  $N_2O$  และ  $SO_3$  บนตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ประเภทวานาเดียม ระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของ NO ด้วย  $NH_3$ . ปรินญามหาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2556.
- [29] M. Nasir Khan, J.B. Small Angle Neutron Scattering and X-Ray Diffraction Studies of Nanocrystalline Titanium Dioxide. Journal of Modern Physics 2(9) (2011): 962-965.
- [30] Balaji, M., Chandrasekaran, J., and Raja, M. Morphological and optical evolution of different organic acids used  $MoO_3$  thin films by spin coating method. Optik - International Journal for Light and Electron Optics 127(15) (2016): 6015-6027.
- [31] NITIN R. DIGHORE, P.L.A., SURESH T. GAIKWAD, ANJALI S. RAJBHOJ. Nanosized  $MoO_3$  as a reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of 2,6-bis(benzylidene)cyclohexanones. Materials Science-Poland 33(1) (2015): 163-168.
- [32] Stobbelaar, P.J. Catalytic Conversion of Alkylaromatics to Aromatic Nitriles. in, pp. 11-39. Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
- [33] Busca, G., Cavani, F., and Trifirò, F. Oxidation and ammoxidation of toluene over vanadium-titanium oxide catalysts: A Fourier transform infrared and flow reactor study. Journal of Catalysis 106(2) (1987): 471-482.
- [34] Teimouri, A., Najari, B., Najafi Chermahini, A., Salavati, H., and Fazel-Najafabadi, M. Characterization and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on  $ZrO_2$ -[gamma]- $Al_2O_3$  for ammoxidation of toluene. RSC Advances 4(71) (2014): 37679-37686.
- [35] Haber, J. and Wojciechowska, M. Surface structure and catalytic properties of the  $MoO_3$ - $MgF_2$  system. Journal of Catalysis 110(1) (1988): 23-36.



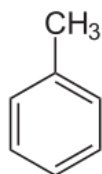
ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## ภาคผนวก ก

### คุณสมบัติของโทลูอีน

โทลูอีน หรือที่รู้จักกันในชื่อ ฟีนิลมีเทน (Phenylmethane) หรือเมทิลเบนซีน (Methyl benzene) เป็นของเหลวที่ไม่ละลายน้ำ เป็นสารตัวทำละลายอินทรีย์ที่สำคัญในกลุ่มของสารอินทรีย์ระเหยง่ายที่ไม่มีกลุ่มฮาโลจีเนตเต็ต เป็นสารประกอบอะโรมาติกที่นิยมใช้สำหรับเป็นตัวทำละลาย และเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตสารชนิดอื่น ๆ เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของโทลูอีนดังรูปที่ ก-1 ซึ่งจะมีหมู่เมทิลเกาะที่วงเบนซีน 1 หมู่ทำให้โทลูอีนว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าเบนซีนถึง 25 เท่าในปฏิกิริยาแบบเดียวกัน ปฏิกิริยาของโทลูอีนเป็นเช่นเดียวกับอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนทั่วไป คือการแทนที่ที่วงอะโรมาติก



รูปที่ ก.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของโทลูอีน

#### คุณสมบัติเฉพาะของโทลูอีน

ชื่อทางเคมี : Methyl-Benzene

ชื่ออื่น ๆ : Toluol, Methylbenzol, Monomethyl benzene, Methacide

สูตรทางเคมี :  $C_7H_8$

มวลโมเลกุล : 92.13

สถานะ : ของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นฉุนเล็กน้อย คล้ายกลิ่นเบนซีน

จุดเดือด :  $110.6\text{ }^{\circ}\text{C}$

จุดหลอมเหลว :  $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$

จุดวาบไฟ :  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$

ลุกติดไฟได้เอง :  $535\text{ }^{\circ}\text{C}$

ความดันไอ : 22 mmHg ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

ความหนาแน่น : 0.8669 (g/ml ที่ 20 °C)

ความถ่วงจำเพาะ : 0.8623 (ที่ 20 °C)

การละลายน้ำ : ละลายน้ำได้น้อยมาก ละลายในเบนซีน แอลกอฮอล์ คลอโรฟอร์ม อะซิโตน และอีเทอร์



## ภาคผนวก ข

## การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและเตรียมสารละลายที่ใช้ในเทคนิค ICP

ข.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5$ - $MoO_3$ / $TiO_2$ สารตั้งต้นที่ใช้

- ไททาเนียมออกไซด์ Commercial grade ( $TiO_2$ , P25)
- แอมโมเนียมเมทตาวานาเดท ( $NH_4VO_3$ ) 99.99%
- แอมโมเนียมเฮปตาโมลิบเดท ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ )  $\geq 99.0\%$
- กรดออกซาลิก ( $H_2C_2O_4$ )

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5$ / $TiO_2$ 

## ข้อมูลจำเป็นที่ใช้ในการคำนวณ

- $NH_4VO_3$	มวลโมเลกุล เท่ากับ 116.98	กรัม/โมล
- $(NH_4)_6MO_7O_{24}$	มวลโมเลกุล เท่ากับ 1251.98	กรัม/โมล
- $V_2O_5$	มวลโมเลกุล เท่ากับ 181.88	กรัม/โมล
- $MoO_3$	มวลโมเลกุล เท่ากับ 143.93	กรัม/โมล

ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5$ / $TiO_2$  ที่มีปริมาณโลหะออกไซด์คิดในรูป  $V_2O_5$  2.0 %wt. โดยใช้เกลือ  $NH_4VO_3$  ถ้าใช้น้ำหนักของ  $TiO_2$  4 กรัม เป็นเกณฑ์และคิดเทียบจากน้ำหนัก  $TiO_2$  จะได้ว่า

$$\frac{x}{4+x} = 0.02 \text{ หรือ } x = 0.0816 \text{ กรัม}$$

ถ้าต้องการ  $V_2O_5$  หนัก 181.88 กรัม จะต้องใช้เกลือ  $NH_4VO_3 = 2 \times 116.98 = 233.96$  กรัม

ต้องการ  $V_2O_5$  หนัก 0.0816 กรัม จะต้องใช้เกลือ  $NH_4VO_3 = (233.96 \times 0.0816) / 181.88 = 0.1050$  กรัม

จะได้น้ำหนัก  $TiO_2 +$  น้ำหนักเกลือ  $NH_4VO_3 = 4.1050$  กรัม

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

ต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ที่มีปริมาณโลหะออกไซด์คิดในรูป MoO<sub>3</sub> 10.0 %wt. โดยใช้เกลือ (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> ถ้าใช้น้ำหนักของ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 4.1591 กรัม เป็นเกณฑ์และคิดเทียบจากน้ำหนัก V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> จะได้ว่า

$$\frac{x}{4.1050+x} = 0.10 \text{ หรือ } x = 0.4561 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้าต้องการ MoO}_3 \text{ หนัก } 143.93 \text{ กรัม} \quad \text{จะต้องใช้เกลือ } (NH_4)_6Mo_7O_{24} &= 1251.98/7 \\ &= 178.85 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ต้องการ MoO}_3 \text{ หนัก } 0.4561 \text{ กรัม} \quad \text{จะต้องใช้เกลือ } (NH_4)_6Mo_7O_{24} \\ &= (178.85 \times 0.4561) / 143.93 \\ &= 0.5668 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{จะได้น้ำหนัก V}_2\text{O}_5\text{/TiO}_2 + \text{น้ำหนักเกลือ } (NH_4)_6Mo_7O_{24} = 4.6718 \text{ กรัม}$$

**ข.2 การคำนวณการเตรียมสารละลายที่ใช้ในเทคนิค ICP**

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ในตัวเร่งปฏิกิริยา

Standard V ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้นไม่เกิน 15 ppm (15 mg/l)

ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2 %wt.

$$V_2O_5 \quad 181.88 \text{ กรัม} \quad \text{มี V} \quad 101.88 \text{ กรัม}$$

$$V_2O_5 \quad 0.02 \text{ กรัม} \quad \text{มี V} \quad 0.0112 \text{ กรัม}$$

$$\text{ที่ V หนัก } 11.2030 \text{ มิลลิกรัม} \quad \text{ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา } V_2O_5\text{-MoO}_3\text{/TiO}_2 = 1 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{ที่ V หนัก } 8 \text{ มิลลิกรัม/1000 มิลลิลิตร} \quad \text{ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา } V_2O_5\text{-MoO}_3\text{/TiO}_2 \\ &= 0.7141 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้น ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> เท่ากับ 0.0714 กรัม

ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ  $\text{MoO}_3$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา

Standard Mo ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้น 100 ppm (100 mg/L)

ตัวเร่งปฏิกิริยามี  $\text{MoO}_3$  10 %wt.

$\text{MoO}_3$  144 กรัม      มี Mo 96 กรัม

$\text{MoO}_3$  0.1 กรัม      มี Mo 0.067 กรัม

ที่ Mo หนัก 67 มิลลิกรัม      ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  1 กรัม

ที่ Mo หนัก 100 มิลลิกรัม/1000 มิลลิลิตร ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$

$$= 1.49 \text{ กรัม}$$

ดังนั้น ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 มิลลิลิตร จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  เท่ากับ 0.15 กรัม



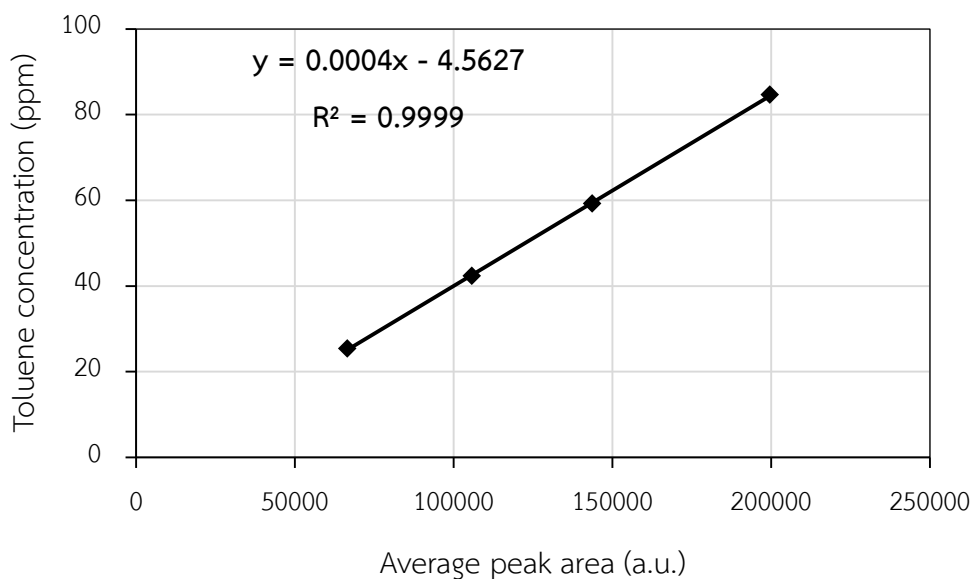


## ภาคผนวก ค

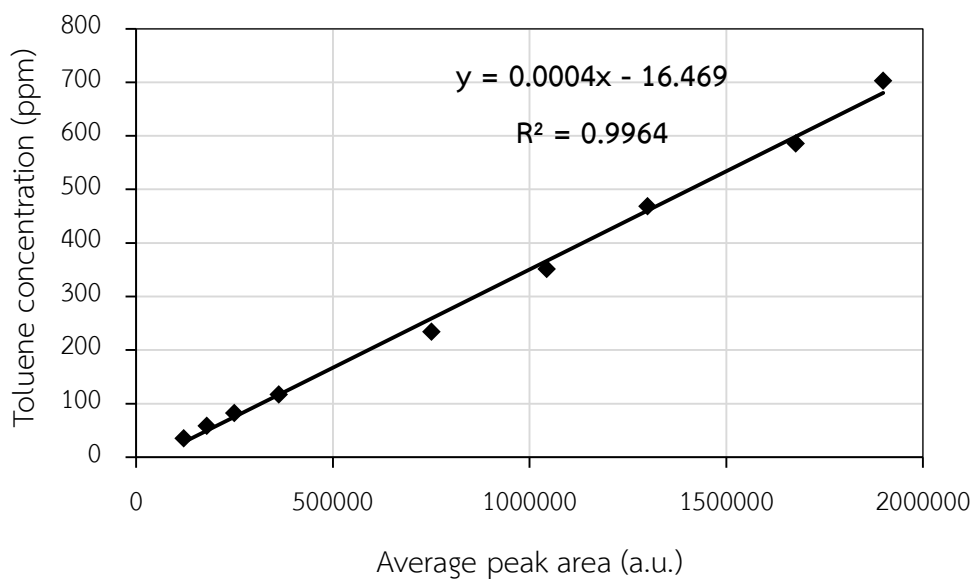
### การสร้าง Calibration curve สำหรับโทลูอีนและคาร์บอนไดออกไซด์

#### ค.1 Calibration curve ของโทลูอีน

การสร้าง Calibration curve ของโทลูอีนโดยใช้สารละลายผสมระหว่างโทลูอีน เมทิลแอลกอฮอล์ และน้ำ การเตรียมสารละลายโดยชั่งโทลูอีน 0.1204 กรัมลงในขวดวัดปริมาตร 100 มิลลิลิตรก่อนเติมน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร จากนั้นค่อยๆเติมตัวทำละลายเมทิลแอลกอฮอล์ลงในขวดวัดปริมาตรจนได้สารละลายใส ก่อนปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้สารละลายมีปริมาณ 100 มิลลิลิตร โดยความเข้มข้นของโทลูอีนในสารละลายคำนวณได้จากน้ำหนักของโทลูอีนในสารละลายนั้น



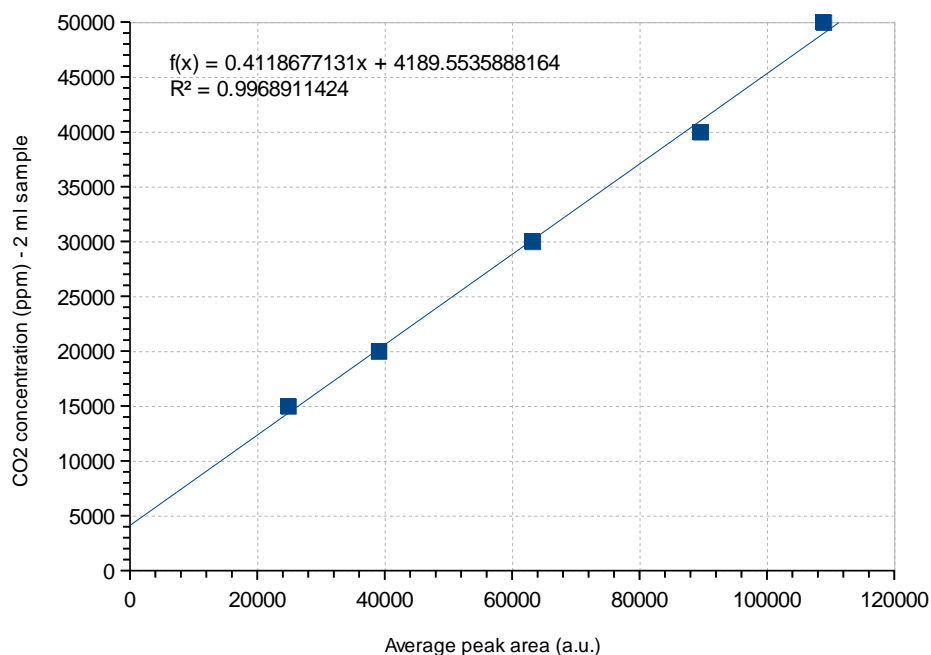
รูปที่ ค.1 Calibration curve ของโทลูอีนในช่วงความเข้มข้นต่ำ (20–100 ppm)



รูปที่ ค.2 Calibration curve ของโทลูอีนในช่วงความเข้มข้นสูง (40–700 ppm)

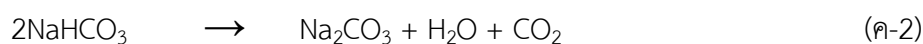
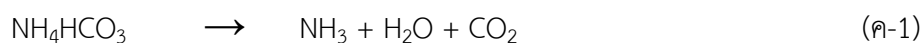
### ค.2 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์

การสร้าง Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการฉีดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (เข้มข้น 100%) ที่ปริมาตรต่างๆ เข้าไปแล้วทำการคำนวณกลับว่าถ้าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณดังกล่าวมาจากการฉีดแก๊สตัวอย่าง 2 มิลลิลิตร จะเทียบเท่ากับความเข้มข้นกี่ ppm ในอัตราการไหลของ carrier gas ที่ประมาณ 30-40 ml/min (วัดที่อุณหภูมิห้อง) และใช้อุณหภูมิคอลัมน์ประมาณ 210-230 °C ทำการปรับขนาดของพีคที่ได้โดยใช้การเพิ่ม detector current ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะได้กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง ดังรูปที่ ค-3

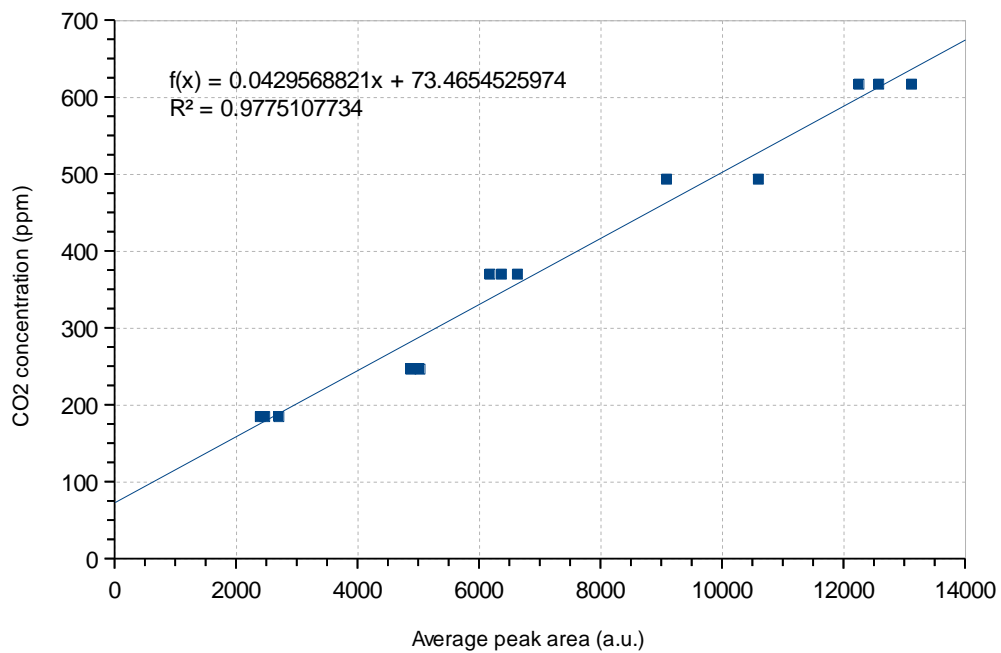


รูปที่ ค.3 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm)  
TCD current 100 mA

การสร้าง Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) และโซเดียมไบคาร์บอเนต ( $\text{NaHCO}_3$ ) เข้มข้น 0.1 mol/l เพื่อใช้จำลองแก๊สที่มี  $\text{CO}_2$  เข้มข้นในระดับ 0 - 1000 ppm (ฉีดสารละลายดังกล่าวในปริมาตร 0.3 - 1.0  $\mu\text{l}$  หรือความเข้มข้นในช่วง 180 - 620 ppm) เพิ่มอุณหภูมิการทำงานของคอลัมน์ของเครื่องโครมาโตกราฟเป็น 230  $^\circ\text{C}$  เพื่อให้สารเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงดังสมการ ค-1 และ ค-2

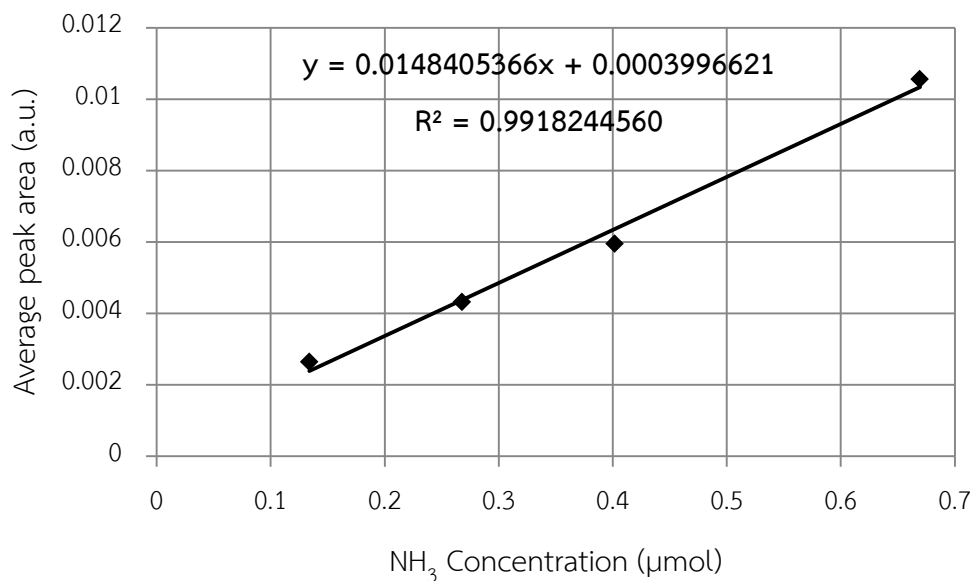


ที่ปริมาตร 0.3 - 1.0  $\mu\text{l}$  จะได้กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ดังรูปที่ ค-4

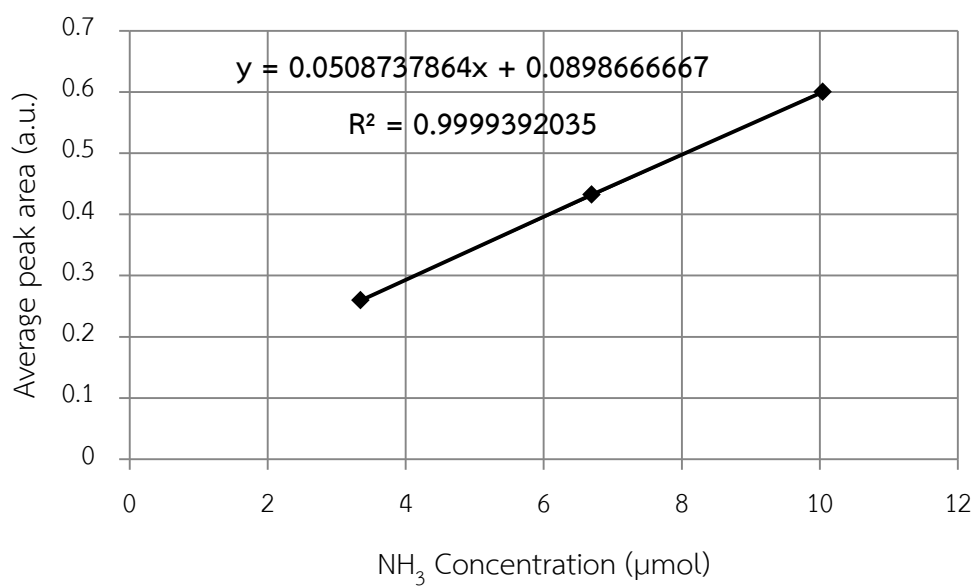


รูปที่ ค.4 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180 - 620 ppm)  
TCD current 120 mA

ค.3 Calibration curve ของแอมโมเนีย



รูปที่ ค.5 Calibration curve ของแอมโมเนียในช่วงความเข้มข้นต่ำ (0.1 - 0.7 µmol)



รูปที่ ค.6 Calibration curve ของแอมโมเนียในช่วงความเข้มข้นสูง (2 - 10 μmol)



## ภาคผนวก ง

## ข้อมูลผลการทดลอง

## ง.1 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแยกการทดสอบออกเป็น 3 ปฏิกิริยา ประกอบด้วย ปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน และปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว และทดสอบปฏิกิริยาปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR และปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในระบบรวมปฏิกิริยา โดย %Toluene conversion และ %Toluene conversion to  $\text{CO}_2$  คำนวณมาจากปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน %NO conversion คำนวณมาจากปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR และความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์คำนวณมาจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ข้อมูลผลการทดลองแสดงดังตารางที่ ง.1-ง.8

ตารางที่ ง.1 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

อุณหภูมิ (°C)	%Conversion			NO (ppm)
	Toluene	Toluene to $\text{CO}_2$	NO	
120	13.00	0.00	0.00	0.00
150	17.44	0.00	7.02	0.00
200	30.24	15.78	28.84	0.00
250	45.32	16.71	47.81	0.00
300	73.25	37.00	22.86	0.00
350	95.53	51.13	2.04	0.00
400	98.51	50.96	-19.37	77.16
450	98.75	52.76	-23.82	86.59

ตารางที่ ง.2 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

อุณหภูมิ (°C)	%Conversion			NO (ppm)
	Toluene	Toluene to CO <sub>2</sub>	NO	
120	8.53	0.00	0.00	0.00
150	15.50	0.00	2.22	0.00
200	24.37	18.69	16.04	0.00
250	35.06	19.20	53.36	0.00
300	60.89	31.48	92.10	0.00
350	95.99	50.38	24.17	0.00
400	98.51	52.07	8.23	0.00
450	98.35	50.96	-11.80	75.57

ตารางที่ ง.3 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

อุณหภูมิ (°C)	%Conversion			NO (ppm)
	Toluene	Toluene to CO <sub>2</sub>	NO	
120	9.40	0.00	0.00	0.00
150	14.46	0.00	1.25	0.00
200	20.99	16.63	50.07	0.00
250	35.82	22.73	100	0.00
300	66.48	37.04	100	0.00
350	95.59	48.10	36.84	0.00
400	98.41	52.60	-16.07	73.00
450	98.33	51.12	-35.86	93.81

ตารางที่ ง.4 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

อุณหภูมิ (°C)	%Conversion			NO (ppm)
	Toluene	Toluene to $\text{CO}_2$	NO	
120	4.22	0.00	0.00	0.00
150	5.77	0.00	0.36	0.00
200	15.02	0.00	11.51	0.00
250	21.45	6.39	13.33	0.00
300	45.68	6.66	30.78	0.00
350	76.69	21.93	31.24	0.00
400	77.21	30.96	31.58	0.00
450	76.14	26.46	24.44	0.00

ตารางที่ ง.5 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $2\text{V}9\text{Mo}$  ในระบบรวมปฏิกิริยา

อุณหภูมิ (°C)	%Conversion		
	Toluene	Toluene to $\text{CO}_2$	NO
120	3.44	0.00	0.00
150	2.99	0.00	0.19
200	39.6	18.33	24.91
250	83.00	22.20	39.76
300	97.89	40.94	28.19
350	97.98	53.75	26.49
400	98.40	53.94	20.63
450	98.42	54.19	15.73



ตารางที่ ง.6 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งรองรับ 2V12Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา

อุณหภูมิ (°C)	%Conversion		
	Toluene	Toluene to CO <sub>2</sub>	NO
120	1.56	0.00	0.00
150	5.88	0.00	8.42
200	28.78	23.75	10.14
250	61.54	28.30	56.55
300	97.60	47.10	59.41
350	97.92	54.08	50.57
400	97.10	52.51	49.45
450	97.20	53.88	49.01

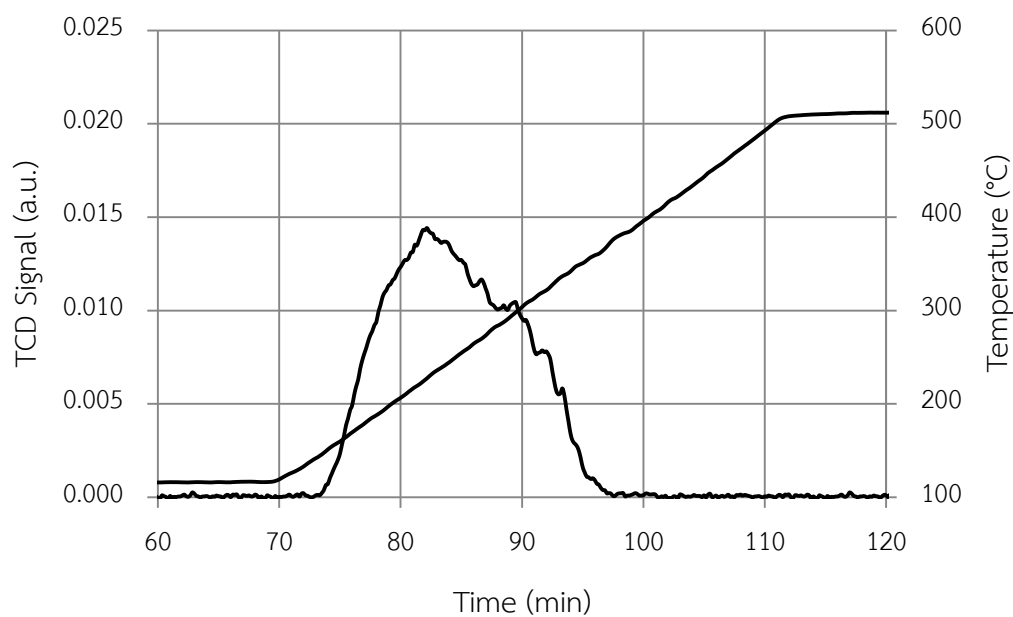
ตารางที่ ง.7 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งรองรับ 2V14Mo ในระบบรวมปฏิกิริยา

อุณหภูมิ (°C)	%Conversion		
	Toluene	Toluene to CO <sub>2</sub>	NO
120	4.27	0.00	0.00
150	4.99	0.00	13.95
200	24.91	10.71	42.00
250	48.64	21.37	75.26
300	84.10	44.15	94.60
350	94.92	51.04	40.44
400	97.13	54.51	41.45
450	96.60	53.96	40.47

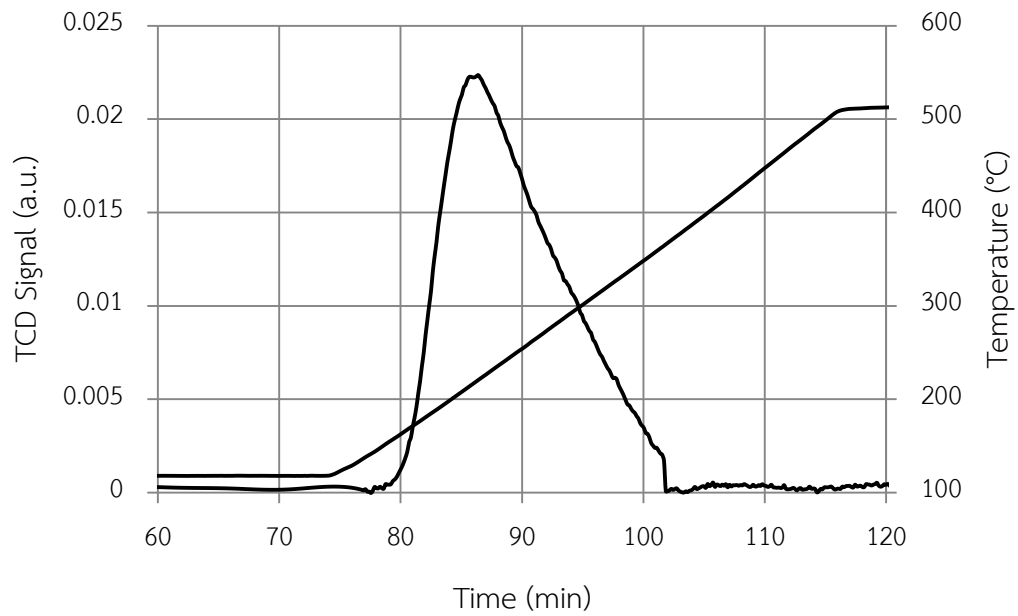
ตารางที่ ง.8 ข้อมูลผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งรองรับ  $\text{TiO}_2$  ในระบบรวมปฏิกิริยา

อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	%Conversion		
	Toluene	Toluene to $\text{CO}_2$	NO
120	5.28	0.00	0.00
150	8.76	0.00	7.91
200	14.21	9.07	8.29
250	16.63	11.17	23.32
300	52.52	22.47	10.36
350	75.56	29.74	3.64
400	83.32	32.14	-17.80
450	84.67	32.61	-19.43

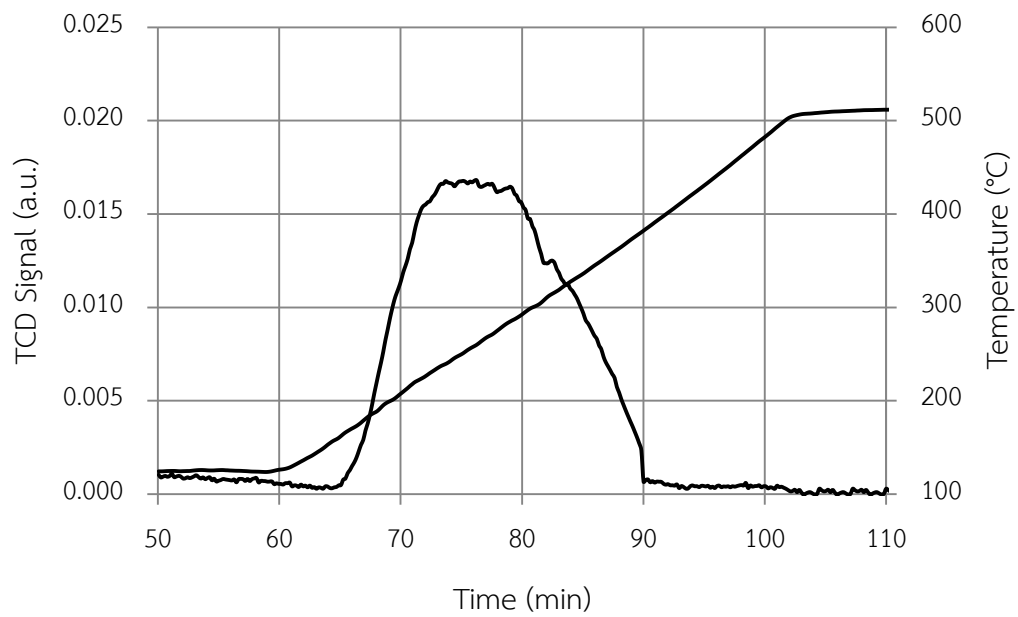
ง.2 ข้อมูล  $\text{NH}_3$ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา



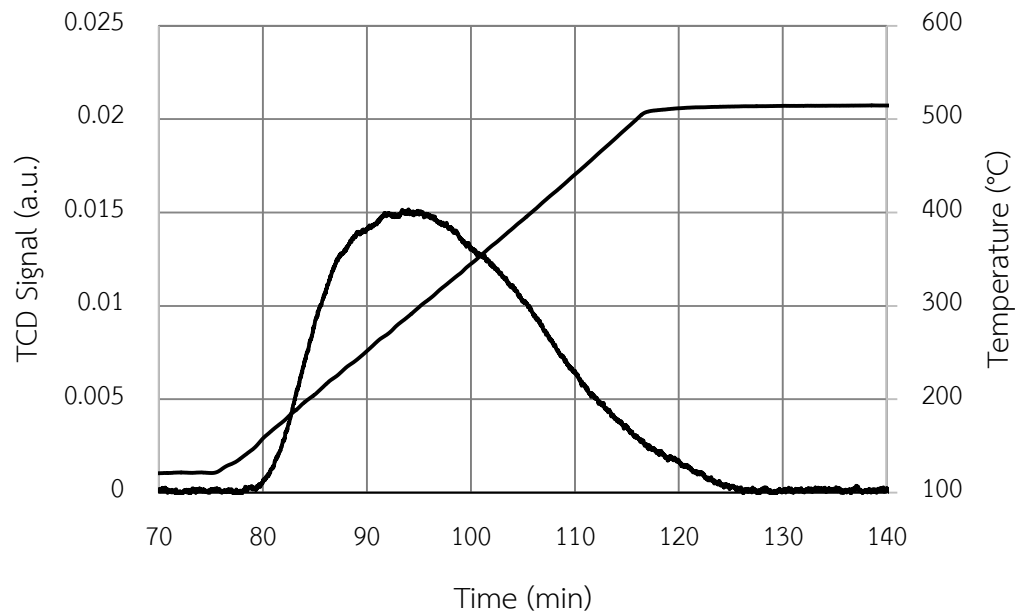
รูปที่ ง.1  $\text{NH}_3$ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



รูปที่ ๑.๒ NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



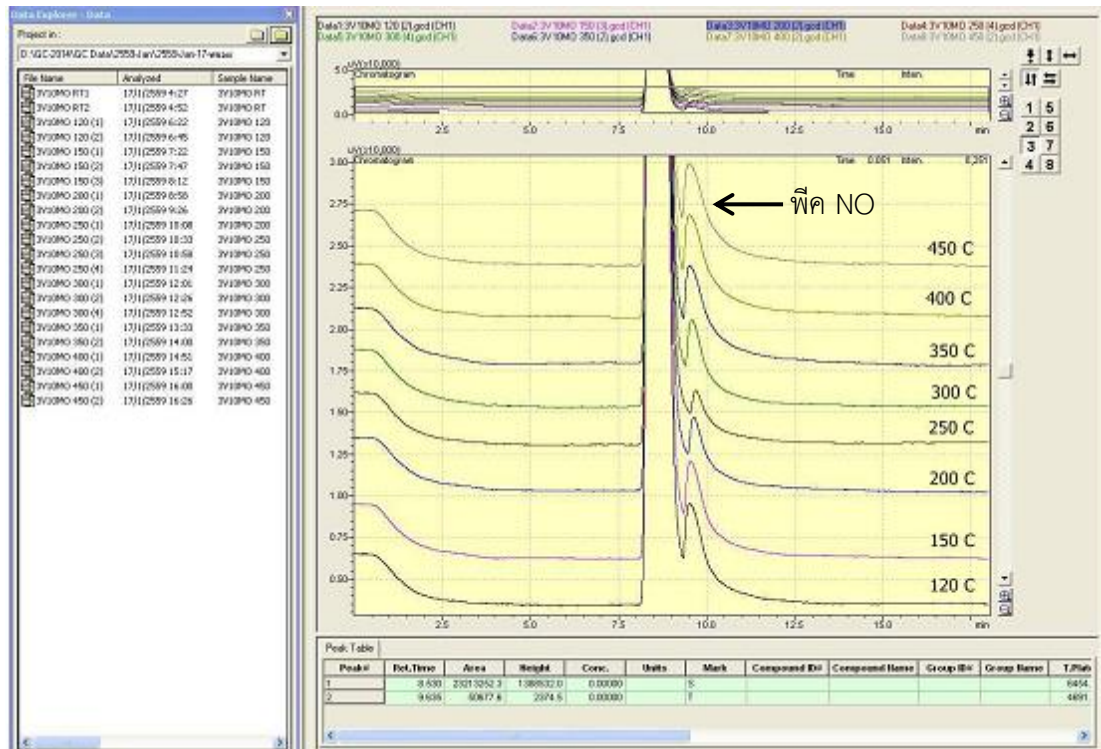
รูปที่ ๑.๓ NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo



รูปที่ ๓.๔ NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวรองรับ TiO<sub>2</sub>



ภาคผนวก จ  
ตัวอย่างโครมาโตแกรม



รูปที่ จ.1 ตัวอย่างโครมาโตแกรม (GC-ECD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในปฏิกิริยา  $\text{NH}_3$ -SCR

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายทศพล ปานสัสดี เกิดเมื่อวันที่ 24 สิงหาคม พ.ศ. 2534 ในจังหวัดนครศรีธรรมราช เข้ารับการศึกษาในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิตที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล และสำเร็จการศึกษาเมื่อปี พ.ศ. 2557 และได้ศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิตที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

