

การกำจัดไนโตรเจนนอกไซด์พร้อมโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$



นางสาวภัทราพร แก้วมณี

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> CATALYST DOPED  
WITH MgO



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2017  
Copyright of Chulalongkorn University



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**



ภัทรพร แก้วมณี : การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์พร้อมโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  (SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  CATALYST DOPED WITH  $\text{MgO}$ ) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
หลัก: รศ. ดร. ธีรธร มงคลศรี, หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันเพื่อใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งในงานวิจัยก่อนหน้านี้นพบว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน พบปัญหาการเลือกเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะมีการเสริมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) เพื่อช่วยให้กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ที่เป็นสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันสามารถถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้นเพื่อที่จะสามารถสลายตัวไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากขึ้น โดยงานวิจัยนี้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD, ICP, Nitrogen physisorption และ Pyridine adsorption หลังจากนั้นนำไปทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการทำปฏิกิริยา 3 ระบบได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน โดยทดสอบปฏิกิริยาตั้งแต่อุณหภูมิ 120 ถึง 450°C จากผลการทดลองพบว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ที่มีปริมาณ  $\text{MoO}_3$  11 wt% ปริมาณ  $\text{MgO}$  ที่เหมาะสมมีปริมาณประมาณ 0.30-0.60 wt% ถ้ามีการเติมเบสมากเกินไปจะทำให้ลายตำแหน่งที่เป็นกรดที่เป็นตำแหน่งความว่องไวในการออกซิไดซ์โทลูอิน นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ทำให้เกิดเบนโซโนไทรล์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่อุณหภูมิสูงขึ้น

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2560

# # 5970395621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS:

PATTARAPORN KAEWMANEE: SIMULTANEOUS ELIMINATION OF NO AND TOLUENE OVER  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  CATALYST DOPED WITH MgO. ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. THARATHON MONGKHONSI, pp.

This research studies selective catalytic reduction of NO and toluene oxidation for the simultaneous elimination of NO and toluene over using  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  base catalysts. In our previous research, it has been found that the simultaneous elimination has low  $\text{CO}_2$  selectivity. Therefore, this research tries to promote  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  catalysts by doping with magnesium oxide (MgO) to enhance the adsorption of benzoic acid, an intermediate formed during toluene oxidation, in order to promote the decomposition of benzoic acid to  $\text{CO}_2$ . In this research,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  doped with MgO catalysts are prepared by wet impregnation method. The prepared catalysts are characterized by XRD, ICP, Nitrogen physisorption and Pyridine adsorption. After that, the catalytic activities of the catalysts in three reaction systems (i.e. selective catalytic reduction, toluene oxidation, and selective catalytic reduction simultaneous toluene oxidation) were determined. The reactions were carried out in the temperature range 120 to 450°C. The results show that for  $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$  catalysts with  $\text{MoO}_3$  content of 11 wt%, the optimum MgO content is in the range 0.30-0.60 wt%. If too much MgO is added, the acidic sites, the active sites for the oxidation of toluene, would be destroyed. Moreover, it is also found that catalysts promoted with MgO tend to slightly increase benzonitrile formation at high temperatures.

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

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

Academic Year: 2017

## กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณบิดา มารดาและครอบครัวของข้าพเจ้าที่คอยเป็นกำลังใจและสนับสนุนในด้านการเรียน และขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ที่คอยให้ความรู้ คำแนะนำ รวมไปถึงการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดช่วงเวลาที่ทำวิทยานิพนธ์ให้สามารถลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย ศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร เป็นประธานกรรมการการสอบ อาจารย์ ดร. ชูติมณฑน์ สติรพิพัฒน์กุล เป็นกรรมการการสอบ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กนกวรรณ งิ้วสุวรรณ เป็นกรรมการภายนอก ที่ให้คำแนะนำต่าง ๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายข้าพเจ้าขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี เพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ที่คอยช่วยเหลือ สนับสนุนรวมถึงคอยเป็นกำลังใจให้ตลอดระยะเวลาการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จไปได้ด้วยดี



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับไททานเนียมที่มีการเสริมด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (MoO <sub>3</sub> -MgO/TiO <sub>2</sub> ).....	4
1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> และ MoO <sub>3</sub> -MgO/TiO <sub>2</sub> .....	4
1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> และ MoO <sub>3</sub> -MgO/TiO <sub>2</sub> .....	5
1.3.3.1 ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective catalytic reduction).....	5
1.3.3.2 ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation).....	5
1.3.3.3 ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับโทลูอินออกซิเดชันหรือเรียกว่าปฏิกิริยารวม.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 สารที่ทำการทดสอบการกำจัด.....	7
2.1.1 แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO).....	7
2.1.2 โทลูอิน (Toluene).....	8
2.2 ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง.....	8

2.2.1 ปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective catalytic Reduction) .....	8
2.2.2 ปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) .....	10
2.2.3 ปฏิกริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) .....	10
2.3 ตัวเร่งปฏิกริยาโมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียที่มีการเสริมด้วยแมกนีเซียม ออกไซด์ (MoO <sub>3</sub> -MgO/TiO <sub>2</sub> ) .....	11
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
2.4.1 ปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจงที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยใช้ ตัวเร่งปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับ MoO <sub>3</sub> และ V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	12
2.4.2 ปฏิกริยาออกซิเดชันที่ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs).....	13
2.4.3 ปฏิกริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) .....	14
2.4.4 การใช้แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นตัวรองรับในปฏิกริยาต่างๆ .....	15
2.4.5 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	16
บทที่ 3 ระเบียบวิจัย.....	17
3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาและการทดสอบความสามารถในการทำ ปฏิกริยา.....	17
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา.....	18
3.2.1 การเตรียมตัวรองรับไททาเนีย (TiO <sub>2</sub> ).....	18
3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	19
3.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา MoO <sub>3</sub> -MgO/TiO <sub>2</sub> .....	19
3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกริยา.....	20
3.3.1 เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) .....	20
3.3.2 เทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).....	20
3.3.3 เทคนิค Nitrogen physisorption .....	20

3.3.4 เทคนิคการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption).....	21
3.4 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบความสามารถของตัวเร่ง ปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา.....	21
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	22
3.4.2 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทำให้เข้าและการทดสอบ ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเด ชัน (Toluene oxidation).....	22
3.4.3 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective catalytic reduction) .....	23
3.4.4 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับ ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	24
3.5 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ .....	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง .....	27
4.1 ผลการทดลองและการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	27
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP .....	28
4.1.3 ผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen physisorption .....	29
4.1.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณของกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
4.2 การทดสอบเสถียรภาพและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	33
4.2.1 การทดสอบเสถียรภาพและการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเด ชัน (Toluene oxidation).....	34
4.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง .....	39
4.2.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยา ออกซิเดชัน.....	40

4.2.4 การเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาเดี่ยว (ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน ปฏิกิริยา รีดักชันแบบเจาะจง) และปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออก ซิเดชัน.....	43
4.3 สรุปผลการทดลอง.....	49
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	50
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	50
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	51
รายการอ้างอิง.....	52
ภาคผนวก.....	55
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
ก.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .....	56
ก.2 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่มีการเสริมด้วย $\text{MgO}$ .....	57
ภาคผนวก ข การคำนวณการเตรียมวิเคราะห์และผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP..	58
ข.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาปริมาณ Mo ด้วยเทคนิค ICP.....	58
ข.2 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาปริมาณ Mg ด้วยเทคนิค ICP.....	59
ภาคผนวก ค ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP.....	60
ค.1 การคำนวณหาปริมาณ Mo ด้วยเทคนิค ICP.....	60
ค.2 การคำนวณปริมาณ Mg ด้วยเทคนิค ICP.....	60
ภาคผนวก ง การคำนวณการเตรียมและผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption.....	61
ง.1 การคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Pyridine adsorption.....	61
ภาคผนวก จ การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve).....	63
จ.1 กราฟมาตรฐานโทลูอิน (calibration curve of toluene).....	63
จ.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ (calibration curve of $\text{CO}_2$ ).....	65

จ.3 กราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์ (calibration curve of benzonitrile).....	67
จ.4 กราฟมาตรฐานการคายซับของแอมโมเนีย (NH <sub>3</sub> ) จากเทคนิค NH <sub>3</sub> -TPD.....	69
ภาคผนวก ฉ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH <sub>3</sub> ) จากเทคนิค NH <sub>3</sub> -TPD .....	71
ภาคผนวก ช ข้อมูลผลการทดลอง .....	73
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	75



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	17
ตารางที่ 3.2	สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา.....	18
ตารางที่ 4.1	ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP และผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen physisorption.....	29
ตารางที่ 4.2.	ผลการวัดความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
ตารางที่ 4.3	ความเข้มข้นของเบนโซไนไทรล์ (Benzonitrile) ที่เกิดขึ้นในระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ .....	44
ตารางที่ ง.1	พื้นที่ใต้กราฟของไพรีดีนที่อ่านได้จากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด FID.....	62
ตารางที่ จ.1	ผลการคำนวณของโพลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm).....	63
ตารางที่ จ.2	พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง.....	65
ตารางที่ จ.3	แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ .....	67
ตารางที่ จ.4	การคำนวณกราฟมาตรฐานเบนโซไนไทรล์ .....	68
ตารางที่ จ.5	แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH <sub>3</sub> และความเข้มข้นของ NH <sub>3</sub> ที่ปริมาตรต่าง ๆ.....	69
ตารางที่ ข.1	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	73
ตารางที่ ข.2	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -0.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub> .....	73
ตารางที่ ข.3	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -0.60wt%MgO/TiO <sub>2</sub> .....	74
ตารางที่ ข.4	ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -1.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub> .....	74

## สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของโทลูอิน (Toluene).....	8
รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %NO conversion และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิด NO โดยใช้ NH <sub>3</sub> .....	9
รูปที่ 3.1 แผนผังปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	23
รูปที่ 3.2 แผนผังปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง.....	24
รูปที่ 3.3 แผนผังปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	25
รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	28
รูปที่ 4.2 N <sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	30
รูปที่ 4.3 N <sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -0.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub> .....	30
รูปที่ 4.4 N <sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -0.60wt%MgO/TiO <sub>2</sub> .....	31
รูปที่ 4.5 N <sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -1.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub> .....	31
รูปที่ 4.6 ผลการทดสอบเสถียรภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบกับ %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	35
รูปที่ 4.7 ผลการทดสอบเสถียรภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -0.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบกับ %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	36
รูปที่ 4.8 ผลการทดสอบเสถียรภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -0.60wt%MgO/TiO <sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบกับ %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	36
รูปที่ 4.9 ผลการทดสอบเสถียรภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -1.30wt%/TiO <sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบกับ %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน..	37

รูปที่ 4.10 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน .....	37
รูปที่ 4.11 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %CO <sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	38
รูปที่ 4.12 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง.....	40
รูปที่ 4.13 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	41
รูปที่ 4.14 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยเปรียบเทียบจาก % CO <sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน .....	42
รูปที่ 4.15 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน.....	42
รูปที่ 4.16 ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Amoxidation).....	43
รูปที่ 4.17 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion และ %CO <sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	44
รูปที่ 4.18 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -0.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion และ %CO <sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	45
รูปที่ 4.19 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -0.60wt%MgO/TiO <sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion และ %CO <sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	45
รูปที่ 4.20 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO <sub>3</sub> -1.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion และ %CO <sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....	46



<b>รูปที่ 4.21</b> ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน .....	47
<b>รูปที่ 4.22</b> ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน .....	47
<b>รูปที่ 4.23</b> ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน .....	48
<b>รูปที่ 4.24</b> ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน .....	48
<b>รูปที่ จ.1</b> กราฟมาตรฐานของโทลูอินที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-700 ppm.....	64
<b>รูปที่ จ.2</b> กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm) TCD current 100 mA.....	66
<b>รูปที่ จ.3</b> กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm) TCD current 120 mA.....	66
<b>รูปที่ จ.4</b> กราฟมาตรฐานของเบนโซไนโตรลส์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	69
<b>รูปที่ จ.5</b> กราฟมาตรฐานของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ .....	70
<b>รูปที่ ฉ.1</b> ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) จากเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$ .....	71
<b>รูปที่ ฉ.2</b> ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) จากเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$ .....	71
<b>รูปที่ ฉ.3</b> ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) จากเทคนิค $\text{NH}_3\text{-TPD}$ .....	72

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันระบบของการผลิตต่าง ๆ ได้มีการปล่อยแก๊สไอเสีย (Exhaust gas) ออกมาจำนวนมากจากกระบวนการผลิตในโรงงาน ตัวอย่างของแก๊สไอเสียที่ถูกปล่อยออกมาได้แก่ แก๊สจำพวกออกไซด์ของไนโตรเจน ( $\text{NO}_x$ ), แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) ซึ่งเป็นแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลและสารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compound หรือ VOCs) ที่เป็นไอระเหยที่ออกมาจากกระบวนการผลิตบางกระบวนการ สารเหล่านี้มีผลเสียต่อสุขภาพของสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดสารเหล่านี้ให้มีปริมาณที่น้อยลงตามค่ามาตรฐานที่กำหนดหรือเปลี่ยนไปเป็นสารตัวอื่นที่มีความเป็นพิษน้อยลงหรือไม่มีพิษก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ [1]

แก๊สออกไซด์ของไนโตรเจน ( $\text{NO}_x$ ) ตัวหลักที่เป็นองค์ประกอบที่อยู่ในแก๊สปล่อยทิ้งจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงจำพวกฟอสซิลของกระบวนการผลิตไฟฟ้าได้แก่ แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (หรือไนตริกออกไซด์ ( $\text{NO}$ )) แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์มีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม จึงต้องมีการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ให้เปลี่ยนไปเป็นสารตัวอื่นที่มีพิษน้อยลงหรือไม่มีพิษก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ โดยปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction: SCR) ซึ่งใช้แอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ให้เปลี่ยนเป็นแก๊สไนโตรเจนและน้ำที่ไม่มีพิษต่อสิ่งแวดล้อม

สารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile organic compounds: VOCs) ตัวที่เป็นปัญหาตัวหนึ่งที่น่าสนใจตัวหนึ่งได้แก่ โทลูอีน ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ไม่ละลายในน้ำ และมีกลิ่นคล้ายสีทาบ้าน โทลูอีนเป็นสารประกอบอะโรมาติกที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้นและตัวทำละลายในอุตสาหกรรม เช่นเดียวกับตัวทำละลายอื่น ๆ นอกจากโทลูอีนจะมีประโยชน์มากแล้วยังมีอันตรายต่อสุขภาพผู้ที่สูดดมเข้าไป อาจจะทำให้เกิดอาการวิงเวียนศีรษะ มึนงงได้ [2,3] ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดโดยเปลี่ยนเป็นสารที่มีความเป็นพิษน้อยลงหรือไม่เกินที่ค่ามาตรฐานกำหนด ค่ามาตรฐานที่ประเทศไทยกำหนดในการปล่อยโทลูอีนออกสู่บรรยากาศ (TLV-TWA) 200 ppm [4]

ในการกำจัดโทลูอินสามารถใช้วิธีการต่าง ๆ เช่น การดูดซับโทลูอินโดยการใส่เททาเนีย [5] การออกซิไดซ์โทลูอิน เป็นต้น วิธีการดูดซับโทลูอินมีปัญหาคือหลังจากการดูดซับจนอิ่มตัวแล้วจะต้องมีการนำตัวดูดซับไปกำจัดหรือเข้ากระบวนการฟื้นฟูสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่อีก ซึ่งเป็นกระบวนการกำจัดที่ต้องมีเพิ่มเติมเข้ามาอีก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกทำการศึกษาการกำจัดโทลูอินโดยการออกซิไดซ์โทลูอินผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) เปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าโทลูอินและน้ำ เพราะกระบวนการนี้สามารถกำจัดได้เสร็จสิ้นในขั้นตอนเดียว

ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถกระทำได้โดยใช้ระบบการกำจัดแบบแยกจากกัน ซึ่งวิธีการกำจัดแบบแยกจากกันมีข้อดีในส่วนของประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊สไอเสียที่ดี แต่วิธีการกำจัดแบบแยกจากกันก็มีข้อเสียในส่วนของกระบวนการที่ต้องมีหน่วยปฏิบัติการที่เพิ่มเข้ามา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่นำเอาปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดสารทั้งสองตัวรวมเข้าด้วยกัน เนื่องจากสารอินทรีย์ระเหยง่ายเป็นองค์ประกอบในแก๊สไอเสียที่มาจากแหล่งกำเนิดที่อุณหภูมิต่ำและมีปริมาณน้อย แต่เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายนั้นเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงต้องมีระบบให้ความร้อนแก่แก๊สไอเสีย เพื่อที่จะทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายเกิดได้ดีขึ้น ในขณะที่แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบในแก๊สไอเสียที่มีแหล่งกำเนิดมาจากแก๊สเผาไหม้จะมีอุณหภูมิสูงและมีปริมาณมาก ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะนำเอาความร้อนของแก๊สไอเสียที่จะกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงไปใช้ในการให้ความร้อนแก่แก๊สไอเสียที่จะมีการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งจะส่งผลให้ไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการเพิ่มระบบให้ความร้อนแก่การกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเดียว

การกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงจะเกิดได้ดีในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ เพราะในระบบประกอบด้วยแก๊สออกซิเจนจำนวนมาก ( $\text{O}_2$ ) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่สามารถเลือกใช้ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงมีหลายชนิด เช่น  $\text{MoO}_3$  จะใช้ในการกำจัดแก๊สไอเสียที่มีอุณหภูมิต่ำ  $\text{V}_2\text{O}_5$  จะใช้ในการกำจัดแก๊สไอเสียที่มีอุณหภูมิปานกลาง [6] และ  $\text{WO}_3$  จะใช้ในการกำจัดแก๊สไอเสียที่มีอุณหภูมิสูง เป็นต้น นอกจากนี้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยายังต้องมีความเป็นกรดด้วย เนื่องจากตำแหน่งกรดจะสามารถดูดซับแก๊สแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) ได้ดี โดยแก๊สแอมโมเนียจะช่วยในการรีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์เปลี่ยนให้เป็นสารที่ไม่มีความเป็นพิษ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรดก็สามารถออกซิไดซ์สารอินทรีย์ระเหยง่ายเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เช่นเดียวกัน ดังนั้นจึงมีแนวความคิดที่จะทำการศึกษากำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับสารอินทรีย์ระเหยง่ายโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรดได้

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษากำจัดแก๊สไอเสียที่มีอุณหภูมิต่ำถึงปานกลางผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ซึ่งมีข้อดีตรงในส่วนของอุปกรณ์ที่ใช้ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงไม่จำเป็นต้องทนความร้อนมาก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกทำการศึกษากำจัดแก๊ส  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เนื่องจากเป็นโลหะออกไซด์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงได้ดีที่อุณหภูมิต่ำถึงปานกลาง ( $250\text{-}300^\circ\text{C}$ ) [7] และมีความเป็นกรด โดยมีการใช้ตัวรองรับคือไททาเนีย ( $\text{TiO}_2$ ) เนื่องจากมีราคาถูกและไม่มีความเป็นพิษ คุณสมบัติอีกอย่างหนึ่งของไททาเนียคือสามารถทนต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดี ( $\text{SO}_2$ ) เพราะในแก๊สไอเสียมีแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบด้วย การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบปัญหาของการเลือกเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่ต่ำ [8] ซึ่งมีงานวิจัยก่อนหน้านี้ทำการเพิ่มความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [9] เพื่อใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโพลูอินผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโพลูอินออกซิเดชัน งานวิจัยดังกล่าวพบว่าค่าการเลือกเกิดไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากการเพิ่มความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้กรดเบนโซอิกซึ่งเป็นสารมัธยันต์ในปฏิกิริยาโพลูอินออกซิเดชันถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น แต่การเพิ่มความเป็นกรดให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammonoxidation) ที่เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่พบในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโพลูอินออกซิเดชันเพิ่มสูงขึ้น โดยปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันเกิดจากโพลูอินสามารถดูดซับร่วมกับแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้เปลี่ยนไปเป็นเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ซึ่งเบนโซไนไตรล์เป็นสารที่มีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมสูงกว่าสารตั้งต้น ในงานวิจัยนี้จึงเลือกทำการเสริมด้วยเบสแทนการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน โดยเบสที่เติมเข้าไปจะต้องสามารถช่วยในการดูดซับกรดเบนโซอิกที่

เป็นผลิตภัณฑ์เบื้องต้นจากการออกซิไดซ์โพลูอินที่ตำแหน่งหมู่เมทิลได้ปริมาณมากขึ้นและสามารถถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ส่งผลให้การเลือกเกิดไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้น โดยเบสที่เลือกใช้ต้องเป็นเบสที่ไม่อ่อนและไม่แรงเกินไป ถ้าเบสอ่อนเกินไปจะทำให้การจับกรดเบนโซอิกไม่ดีและถ้าเป็นเบสที่แรงเกินไปจะส่งผลให้ไปทำลายตำแหน่งวงไวที่เป็นกรดซึ่งเป็นตำแหน่งที่ช่วยในการออกซิไดส์สารอินทรีย์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเลือกการเสริมด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ซึ่งแมกนีเซียมออกไซด์มีความเป็นเบสที่ไม่อ่อนและไม่แรงเกินไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลของปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโพลูอินออกซิเดชันเพื่อกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโพลูอิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับไททานเนียมที่มีการเสริมด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MoO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ )

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

### 1.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับไททานเนียมที่มีการเสริมด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MoO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ )

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยจะมีการเติมปริมาณของโมลิบดีนัมออกไซด์ 11 wt% ในแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาและมีการเสริมด้วยปริมาณของ MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมด้วยโมลิบดีนัมออกไซด์แล้วปริมาณ 0.30, 0.60, และ 1.30 wt% ตามลำดับ

### 1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ และ $\text{MoO}_3\text{-MgO/TiO}_2$

ประกอบไปด้วยเทคนิคต่างๆ ซึ่งได้แก่

- X-ray diffraction (XRD)
- Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES)
- Nitrogen physisorption
- Pyridine adsorption

### 1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ และ $\text{MoO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$

การทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวกระทำในสภาวะต่าง ๆ 3 สภาวะดังนี้

#### 1.3.3.1 ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective catalytic reduction)

ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$  ซึ่งทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120 ถึง 450°C และใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วยแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ แอมโมเนีย แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน แก๊สไนโตรเจน และไอน้ำ โดยมีอัตราการไหลรวม 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) จะทำการวัดความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD)

#### 1.3.3.2 ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation)

ศึกษาประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$  ซึ่งทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120 ถึง 450°C และใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วยโทลูอิน แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สออกซิเจน และแก๊สไนโตรเจน โดยมีอัตราการไหลรวม 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) ทำการวัดความเข้มข้นของโทลูอินทั้งก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของสารอินทรีย์และใช้เครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) ในการตรวจวัดการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

#### 1.3.3.3 ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับโทลูอินออกซิเดชันหรือเรียกว่าปฏิกิริยารวม

ศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับการกำจัดโทลูอินผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$  ซึ่งทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 120 ถึง 450°C แก๊สผสมที่ใช้ในปฏิกิริยานี้มีอัตราการไหลแบบเดียวกันกับในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงโดยมีการเพิ่มความเข้มข้นของโทลูอิน 200 ppm เข้ามาในระบบ ทำการวัดประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอก

ไซด์พร้อมกับโพลูอินโดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph ดังที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ในหัวข้อ 1.3.3.1 และ 1.3.3.2



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทที่ 2 นี้จะกล่าวถึงพื้นฐานในเรื่องที่เกี่ยวกับสารที่ต้องการกำจัดซึ่งได้แก่ แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์และโทลูอิน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียที่มีการเสริมด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MoO}_3\text{-MgO/TiO}_2$ ) และปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้ได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับ ปฏิกิริยาโทลูอิน ออกซิเดชันหรือปฏิกิริยารวม รวมไปถึงปฏิกิริยาที่เกิดข้างเคียงเมื่อทำการทดสอบ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

#### 2.1 สารที่ทำการทดสอบการกำจัด

##### 2.1.1 แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO)

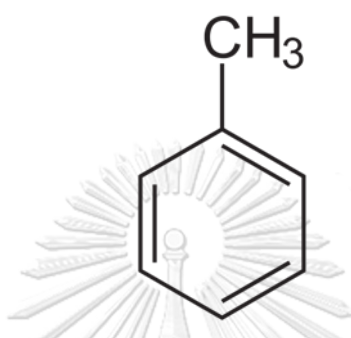
ออกไซด์ของไนโตรเจน ( $\text{NO}_x$ ) ประกอบด้วย ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ไนตรัสออกไซด์ ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $\text{NO}_2$ ) ไดไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) ไดไนโตรเจนเตตระออกไซด์ ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) และไดไนโตรเจนเพนตอกไซด์ ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) โดยในแก๊สปล่อยทิ้งจากการเผาไหม้นั้นออกไซด์ของไนโตรเจนเกือบทั้งหมดจะอยู่ในรูปของไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ดังนั้นในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะ NO เป็นหลัก แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์มีสูตรทางเคมีเป็น NO มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวเท่ากับ  $-152^\circ\text{C}$  และ  $-164^\circ\text{C}$  ตามลำดับ ไนโตรเจนมอนอกไซด์เป็นผลพลอยได้ของการเผาไหม้สารอินทรีย์ ในที่มีอากาศ เช่น สันดาปภายในเครื่องยนต์ โรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้เชื้อเพลิงจากฟอสซิล เป็นต้น

แต่แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ก็มีผลเสียต่อสุขภาพของผู้สูดดมหรือได้รับการสัมผัส โดยสามารถทำให้เกิดแก๊สโอโซนในระดับพื้นดิน ซึ่งเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{NO}_x$  กับ สารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compound หรือ VOCs) โดยมีแสงแดดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ประชากรกลุ่มเสี่ยงต่อการรับผลกระทบได้แก่ เด็ก คนชรา ผู้ที่เป็นโรคปอดหรือหลอดลม เช่น โรคหอบหืดและผู้สัมผัสสารอยู่เป็นประจำหรือระยะเวลานานก็จะทำให้มีการทำลายของเนื้อปอด ทำให้การทำงานของปอดลดลง นอกจากนั้นแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์สามารถจะถูกพัดพาไปได้ไกลจากแหล่งกำเนิดมลพิษ ทำให้ส่งผลกระทบต่อประชากรหรือสิ่งแวดล้อมที่อยู่ห่างไกลออกไปได้ รวมไปถึงส่งผลต่อการลดผลผลิตทางการเกษตรอีกด้วย



### 2.1.2 โทลูอิน (Toluene)

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



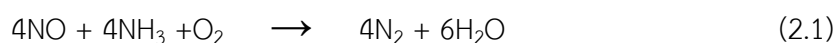
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของโทลูอิน (Toluene)

สารโทลูอินเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นสารตั้งต้นและสารตัวกลางทั้งในอุตสาหกรรมเคมีอินทรีย์และสังเคราะห์เคมีอื่น ๆ และยังใช้ในผลิตภัณฑ์หลายอย่าง เช่น พลาสติก สีทาบ้าน น้ำยาฟอกสี ตัวทำละลายในพิมพ์จากอุปกรณ์สำนักงาน อุตสาหกรรม สารที่เกิดจากเผาไหม้ อีกทั้งใช้เป็นองค์ประกอบในสูตรผสมน้ำเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์อีกด้วย นอกจากนี้ประโยชน์ของโทลูอินที่มีมากมายแล้ว โทลูอินยังมีอันตรายต่อผู้สัมผัสหรือสูดดมเข้าไป อาจทำให้เกิดอาการมึนงง เวียนหัว หายใจลำบาก ไอระเหยของโทลูอินเข้าไป เมื่อถูกผิวหนังจะทำให้เกิดอาการระคายเคือง พิษของโทลูอินมีทั้งแบบเฉียบพลันและแบบเรื้อรังขึ้นอยู่กับปริมาณที่ได้รับเข้าไปในร่างกาย [4, 10]

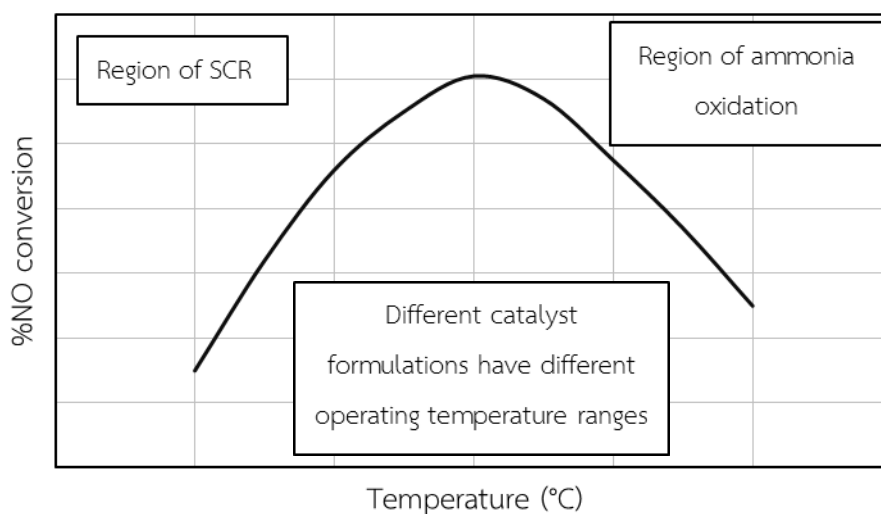
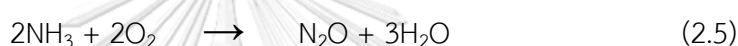
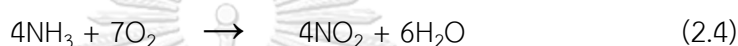
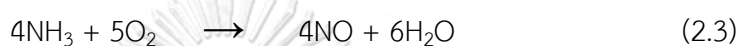
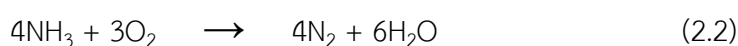
## 2.2 ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้อง

### 2.2.1 ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective catalytic Reduction)

เป็นปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้  $\text{NH}_3$  เป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้กลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ซึ่งได้แก่ แก๊สไนโตรเจนและน้ำ ดังในสมการที่ 2.1



นอกจากนี้ในปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยใช้  $\text{NH}_3$  จะมีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญปฏิกิริยาหนึ่งขึ้นด้วย คือปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (Ammonia oxidation) โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดที่อุณหภูมิสูง เกิดจากแอมโมเนียทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจน จะได้สารผลิตภัณฑ์ดังในสมการที่ 2.2-2.5 จากสมการดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าถ้าแอมโมเนียถูกใช้ไปในปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันมากขึ้น จะส่งผลให้ประสิทธิภาพในการกำจัด NO ลดลงในปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้  $\text{NH}_3$  ดังรูปที่ 2.2



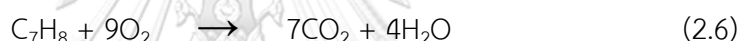
รูปที่ 2.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง %NO conversion และอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิด NO โดยใช้  $\text{NH}_3$

## 2.2.2 ปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation)

ปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชันเป็นปฏิกริยาการออกซิเดชันสารประกอบอะโรมาติก โดยในกรณีของโทลูอินนั้นจะสามารถเกิดการออกซิเดชันได้ที่ทั้งที่ตำแหน่งหมู่เมทิล (Methyl group:  $-CH_3$ ) และตำแหน่งของวงแหวน แต่โดยส่วนใหญ่แล้วจะเกิดการออกซิเดชันในตำแหน่งหมู่เมทิล เนื่องจากที่ตำแหน่งของหมู่เมทิลมีเสถียรภาพต่ำกว่าวงแหวนของสารประกอบอะโรมาติก จึงสามารถเกิดการออกซิเดชันได้ง่ายกว่า ปฏิกริยาการออกซิเดชันโทลูอินแบ่งออกเป็น 2 ปฏิกริยาซึ่งได้แก่ ปฏิกริยาการออกซิเดชันที่สมบูรณ์ (Toluene oxidation) และปฏิกริยาการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)

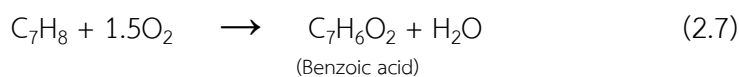
ปฏิกริยาการออกซิเดชันที่สมบูรณ์ (Toluene oxidation หรือ Total oxidation)

ปฏิกริยาการออกซิเดชันที่สมบูรณ์เป็นปฏิกริยาการออกซิเดชันสารอินทรีย์กับแก๊สออกซิเจน โดยการออกซิเดชันโทลูอินในตำแหน่งวงแหวนนี้ เมื่อวงแหวนแตกออกจะทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ซึ่งง่ายต่อการสลายตัวไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังในสมการที่ 2.6



ปฏิกริยาการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation)

ปฏิกริยาการออกซิเดชันบางส่วนเป็นปฏิกริยาที่ทำให้โทลูอินเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบออกซิเจน (Oxygenates compound) โดยผลิตภัณฑ์ยังคงมีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่าเดิม ซึ่งโทลูอินจะถูกออกซิเดชันที่ตำแหน่งหมู่เมทิล ( $-CH_3$ ) เนื่องจากตรงตำแหน่งหมู่เมทิลมีเสถียรภาพต่ำกว่าวงแหวนของสารอะโรมาติก การออกซิเดชันที่ตำแหน่งหมู่เมทิลนั้นจะได้สารผลิตภัณฑ์เป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) และน้ำ ดังในสมการที่ 2.7



## 2.2.3 ปฏิกริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation)

ปฏิกริยาแอมมอกซิเดชันเกิดจากแอมโมเนียทำปฏิกริยากับโทลูอินจะให้สารผลิตภัณฑ์เป็นเบนโซไนไทรล์ (Benzonitrile) สามารถเกิดได้เมื่อในระบบนั้นมีทั้งโทลูอิน ออกซิเจน และแอมโมเนีย

## 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับไททาเนียที่มีการเสริมด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ (MoO<sub>3</sub>-MgO/TiO<sub>2</sub>)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรดถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง เนื่องจากในระบบมีความเข้มข้นออกซิเจนที่สูง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์จึงสามารถทำปฏิกิริยาได้ดี นอกจากนี้ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงยังต้องการตำแหน่งที่เป็นกรดเพื่อดูดซับแอมโมเนียที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์เปลี่ยนไปเป็นแก๊สไนโตรเจนและน้ำ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรดก็ถูกนำมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เช่นเดียวกัน เนื่องจากมันมีสมบัติในการออกซิไดซ์ได้ดีจึงนิยมนำมาใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายจำพวกสารประกอบอะโรมาติก เช่น โทลูอิน เป็นต้น ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับการกำจัดโทลูอินผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีความเป็นกรด MoO<sub>3</sub> ซึ่ง MoO<sub>3</sub> มีความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยใช้แอมโมเนียได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำถึงปานกลาง

แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นแร่สีขาวหรือเป็นผลึกที่ไม่มีสีซึ่งเกิดขึ้นตามธรรมชาติ แมกนีเซียมออกไซด์มีลักษณะเป็นผงสีขาว โดยผลิตได้จากการเผาแร่แมกนีเซียมในสภาพที่ใช้ ออกซิเจนในการเผาไหม้ แมกนีเซียมออกไซด์นิยมนำมาใช้ประโยชน์ในหลายด้าน เช่น ใช้เป็นส่วนผสมของซีเมนต์ก่ออิฐทนไฟ ใช้เป็นส่วนผสมในอุตสาหกรรมผลิตยาง อุตสาหกรรมปิโตรเคมี และสารทำความสะอาด เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการนำเอาแมกนีเซียมออกไซด์มาใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาออกซิเดชันบางปฏิกิริยา เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงและเป็นสารที่มีความเป็นเบสไม่แรงมาก [11]

ตัวรองรับไททาเนีย (TiO<sub>2</sub>) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียมที่ถูกนำมาใช้มาก ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เนื่องจากมีความเสถียรสูง ไม่เป็นพิษ และราคาถูก ไททาเนียแบ่งออกได้ตามโครงสร้างของผลึกได้แก่ รูไทล์ อนาเทส และบรูคไคท์ โดยรูไทล์ (Rutile) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัล (Tetragonal) เป็นชนิดที่พบมากที่สุดในธรรมชาติ มีความคงทน และเสถียรต่อการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิที่สูง อนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัล (Tetragonal) เป็นชนิดที่พบในธรรมชาติปานกลาง หากให้ความร้อนสูงกว่า 550°C จะเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างผลึก

เป็นแบบรูไทล์ได้ Brookkrite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) เป็นชนิดที่พบได้น้อยในธรรมชาติ มีความเสถียรต่ออุณหภูมิต่ำ และหากได้รับความร้อนมากกว่า 750°C จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบรูไทล์

ตัวรองรับไททานีมีคุณสมบัติที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือทนต่อการกัดกร่อนของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยเฉพาะระบบมีแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) ปนอยู่ในแก๊สไอเสียที่ต้องการกำจัด โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ไททานีเฟสอานาเทส (Anatase) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงทำให้โลหะออกไซด์ที่เติมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้ดียิ่งขึ้นและทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้นอีกด้วย

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.4.1 ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ MoO<sub>3</sub> และ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Matralis และคณะทำการศึกษาปริมาณโมลิบดีนัมออกไซด์ที่เติมลงบนตัวรองรับไททานี (MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงเพื่อกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยใช้วิธีการเคลือบฝังแบบแห้งในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้มีการศึกษาปริมาณของโมลิบดีนัมที่เติมลงบนตัวรองรับปริมาณ 0-20 wt% ซึ่งพบว่าการเติมโมลิบดีนัมปริมาณ 10-15 wt% ส่งผลให้ %NO conversion สูงที่สุด และเมื่อมีการเติมโมลิบดีนัมปริมาณสูงกว่า 15 wt% ขึ้นไปจะส่งผลให้ %NO conversion ลดลง [12] จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Lietti และคณะทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> และ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงด้วย NH<sub>3</sub> พบว่าเมื่อมีการเติม WO<sub>3</sub> และ MoO<sub>3</sub> ส่งผลให้ %NO conversion สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้มีการเติม นอกจากนี้การเติม MoO<sub>3</sub> จะทำให้ได้ %NO conversion สูงกว่าการเติมด้วย WO<sub>3</sub> แต่ที่อุณหภูมิสูงจะมี N<sub>2</sub>O เกิดขึ้น [13]

Huang และคณะทำการเปรียบเทียบการเติม  $V_2O_5$  บนตัวรองรับที่แตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบตัวรองรับ  $TiO_2$  และ  $Al_2O_3$  ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงเพื่อกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า  $V_2O_5/TiO_2$  มี NO conversion มากกว่า  $V_2O_5/Al_2O_3$  ในช่วงอุณหภูมิ 120 ถึง  $390^\circ C$  เนื่องจาก  $V_2O_5$  เกิดอันตรกิริยา (Interaction) กับ  $TiO_2$  และ  $Al_2O_3$  อันตรกิริยาของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นจะเกิดการแลกเปลี่ยนจากตัวรองรับไปยัง  $V_2O_5$  จึงส่งผลกับความสามารถในการรีดิวซ์ของ  $V_2O_5$  บนตัวรองรับทั้งสอง [14]

Qiu และคณะทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  ลงบนตัวรองรับโมโนลิสผ่านปฏิกิริยา Selective catalytic Reduction ด้วย  $NH_3$  โดยมีการศึกษา  $MoO_3$  ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ดังนี้  $V_{0.9}Mo_{1.8}/Ti/CC$  ,  $V_{0.9}Mo_{3.6}/Ti/CC$  และ  $V_{0.9}Mo_{7.2}/Ti/CC$  พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_{0.9}Mo_{7.2}/Ti/CC$  จะให้ค่า %NO conversion สูงที่สุด เนื่องมาจากการเติม  $MoO_3$  อาจช่วยทำให้แรงดึงดูดระหว่าง วานาเดียม V-O-V และตัวรองรับแข็งแรงยิ่งขึ้น [15]

#### 2.4.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs)

Mongkhosi และคณะทำการศึกษาปฏิกิริยาการเลือกเกิดของเอทานอลและ 1-โพรพานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-MgO/TiO_2$  พบว่าเมื่อมีการเสริมด้วย  $MgO$  ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5/TiO_2$  จะทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง V-O-V ซึ่งแรงยึดเหนี่ยวนี้จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการเลือกเกิดได้ดี ซึ่งในอุณหภูมิสูงตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-MgO/TiO_2$  สามารถไปจับสารประกอบแอลดีไฮด์ ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาในการเลือกเกิดได้ดีกว่าสารตั้งต้นที่เป็นแอลกอฮอล์ จากนั้นสารประกอบแอลดีไฮด์จะถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็น  $CO_2$  ส่งผลให้ปริมาณการเกิดเป็น  $CO_2$  เพิ่มขึ้นและส่งผลให้แอลกอฮอล์และแอลดีไฮด์ลดลง [16]

Mongkhosi และคณะทำการศึกษาศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอนไฮดรายนบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CoO}_3\text{-MgO/Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO/TiO}_2$  การเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ซึ่งมีความเป็นเบสที่ไม่แรงเกินไปและน้อยเกินไป พบว่าถ้าใช้สารที่มีความเป็นเบสมากเกินไปจะส่งผลให้เกิดสารประกอบคาร์บอนเนตในระบบได้ และคุณสมบัติที่สำคัญของ  $\text{MgO}$  อีกข้อหนึ่งคือสามารถดูดซับสารประกอบที่เป็นกรดได้จึงสามารถทำให้เกิดการออกซิไดซ์ไปเป็น  $\text{CO}_2$  ได้สูงขึ้น จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ( $\text{CoO}_3\text{-MgO/Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO/TiO}_2$ ) จะสามารถเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มสูงขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ( $\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ) [17]

#### 2.4.3 ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammonoxidation)

Zhang และคณะทำการศึกษาคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) และ  $\text{NH}_3$  ลงบนไททาเนีย ( $\text{TiO}_2$ ) เพื่อทำการดูดซับโพลูอิน จากการทดลองพบว่า  $\text{H}_2\text{S/TiO}_2$  สามารถดูดซับโพลูอินได้มากกว่า  $\text{NH}_3/\text{TiO}_2$  เนื่องจาก  $\text{H}_2\text{S/TiO}_2$  จะเกิดแรงดึงดูด (Interaction) ระหว่าง  $\text{Ti}^{4+}$  และ S เกิดเป็นหมู่ซัลไฟดิล (Sulfhydryl) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่สามารถดูดซับโพลูอินได้ดี [18]

Goto และคณะทำการศึกษาศึกษาปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammonoxidation) ของโพลูอินเปลี่ยนไปเป็นเบนโซไนโตรลีนเฟสแก๊ส โดยมีการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาหลายตัวซึ่งได้แก่ โลหะออกไซด์เชิงซ้อนที่เตรียมจากวิธีไฮโดรเทอร์มัลโดยอัตราส่วนโดยโมล  $\text{W:V}=83:17$  ( $\text{W83V17}$ ) และอัตราส่วนโดยโมล  $\text{W:V}=64:36$  ( $\text{W64V36}$ ) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมล  $\text{W:V}=83:17$  มาทำการเสริมด้วย Na ( $\text{Na-W83V17}$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{VO}_x$  ลงบน  $\text{WO}_3$  ด้วยวิธีการเคลือบผงในอัตราส่วน  $\text{V:W}=85:15$  ( $\text{VO}_x/\text{WO}_3$ ) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม  $\text{VO}_x$  ลงบนตัวรองรับไททาเนียปริมาณ 5.9 wt% ( $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ ) จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 400°C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมล  $\text{W:V}=64:36$  ( $\text{W64V36}$ ) จะมีค่าการเปลี่ยนของโพลูอินสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ซึ่งเท่ากับ 99.9% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมล  $\text{W:V}=83:17$  ( $\text{W83V17}$ ) จะมีค่าการเลือกเกิดเป็นเบนโซไนโตรลีนสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ซึ่งเท่ากับ 93.5% และ  $\text{WO}_3$  จะมีค่าการเลือกเกิดเป็นเบนโซไนโตรลีนน้อยที่สุด [19]

#### 2.4.4 การใช้แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาต่างๆ

Tsoncheva และคณะทำการศึกษาการเติมโคบอลต์ลงบนตัวรองรับ MgO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ในปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทานอล (Methanol decomposition) ปฏิกิริยาการย่อยสลายเมทานอลจะเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำ จากผลการทดลองพบว่า Co/CeO<sub>2</sub> มีค่าการเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์สูงสุดและน้อยที่สุดคือ Co/MgO การที่ Co/MgO มีค่าการเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์น้อยเนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับและโลหะ ทำให้เกิดเป็น MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ในทางตรงกันข้าม Co/MgO มีค่าการเลือกเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงที่สุด รองมาเป็น Co/CeO<sub>2</sub>, Co/ZrO<sub>2</sub> และ Co/SBA-15 ตามลำดับ เนื่องจากมันมีตำแหน่งเบสที่แข็งแรงจำนวนมาก [20]

Kong และคณะทำการศึกษาการเติม Ni ลงบนตัวรองรับ MgO,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> และ ZrO<sub>2</sub> ผ่านปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งของโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า Ni/MgO มีค่าการเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์สูงสุดและมีเสถียรภาพมากที่สุดอีกด้วย เนื่องจาก Ni มีขนาดเล็กมากเมื่ออยู่บนตัวรองรับ MgO ทำให้เกิดการกระจายตัวได้ดีและส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้นด้วยและมันเกิดแรงดึงดูดกันระหว่าง Ni และ MgO ทำให้เกิดเป็น Ni-Mg-O ส่งผลให้มีเสถียรภาพที่ดี [21]

Thyssen และคณะทำการศึกษาผลของการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/MgO-SiO<sub>2</sub> ผ่านปฏิกิริยาสตรีมรีฟอร์มมิ่งของกรีเซอรอล (Steam reforming of glycerol) พบว่าเมื่อทำการเติม MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้ Ni กระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับได้ดีขึ้น เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์จะทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่าง Ni และตัวรองรับได้แข็งแรงยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อทำการเติมแมกนีเซียมออกไซด์แล้วจะทำให้เกิดคาร์บอนสะสม (Coke) ลดน้อยลงด้วย [22]



#### 2.4.5 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้  $\text{TiO}_2$  เป็นตัวรองรับและใช้ โมลิตินัมออกไซด์ปริมาณ 10-15 wt% จะส่งผลให้การกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุดใน ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง นอกจากนี้มีงานวิจัยที่ใช้โลหะออกไซด์  $\text{V}_2\text{O}_5$  ในการออกซิไดซ์ สารอินทรีย์ระเหยง่าย โดยมีการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับและไม่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  จะมีค่าการเลือกเกิดไปเป็น  $\text{CO}_2$  ได้สูงกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  และยังมีปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่มีการนำเอา  $\text{MgO}$  ไปใช้เป็นตัวรองรับจะพบว่าค่าการเลือกเกิดไปเป็น  $\text{CO}_2$  มากกว่าการใช้ตัวรองรับอื่น ๆ และการใช้  $\text{MgO}$  เป็นตัวรองรับจะส่งผลให้โลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้ดีขึ้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้มีการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  โดยมีปริมาณโมลิตินัมออกไซด์ปริมาณ 11 wt% ที่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  มาใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ และโทลูอินผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

### บทที่ 3 ระเบียบวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำการทดลอง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่าง ๆ และการทดสอบสมรรถภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะแบ่งเนื้อหาทั้งหมดออกเป็น 5 ส่วนได้แก่ สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา และการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ในระบบต่าง ๆ

#### 3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 3.1 และสารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
ไททานเนียมไดออกไซด์ Commercial grade ( $\text{TiO}_2$ , P25)	Aeroxide
แอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต ( $\text{H}_24\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Aldrich
แมกนีเซียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) $\geq 99.0\%$	Aldrich
กรดออกซาลิก ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )	Fluka

ตารางที่ 3.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา

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

### 3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> และ MoO<sub>3</sub>-MgO/TiO<sub>2</sub> จะใช้วิธีการเตรียมแบบเคลือบฝังเปียก (Wet impregnation) โดยจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่

#### 3.2.1 การเตรียมตัวรองรับไททาเนีย (TiO<sub>2</sub>)

การเตรียมตัวรองรับไททาเนียเริ่มจากการนำไททาเนีย P-25 มาผสมกับน้ำปราศจากไอออนในปริมาณที่พอเหมาะ กวนให้เข้ากันเป็นเนื้อเดียวในโถรงบตสารและนำไปอบเพื่อไล่ไอน้ำที่อุณหภูมิ 110°C เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาในอากาศ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500°C โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาตัวรองรับไททาเนียไม่ควรสูงกว่า 550°C เนื่องจากจะทำให้ไททาเนียเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล์ได้ ซึ่งส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับลดลง จากนั้นนำมาบดให้ละเอียดด้วยโถรงบตสาร เนื่องจากภายหลังจากการเผาตัวรองรับจะมีการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อน

### 3.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  เริ่มต้นด้วยการละลายสารตั้งต้น โดยใช้แอมโมเนียม โมลิบเดตเตตระไฮเดรต ( $\text{H}_24\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนและกวนจน สารละลายละลายหมด ถ้าในกรณีที่สารละลายยังไม่หมดให้เติมกรดออกซาลิก ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) ลงไปเล็กน้อยเพื่อช่วยทำให้เกลือละลายดียิ่งขึ้น ทำการกวนจนได้สารละลายใส จากนั้นเติมตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  ที่เตรียมจากหัวข้อ 3.2.1 ลงไปในสารละลาย หลังจากนั้นนำไปปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เพื่อให้ น้ำระเหยออกไปอย่างช้า ๆ จนกว่าสารละลายจะแห้ง จากนั้นนำไปอบ ที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปบดให้ละเอียดด้วยโม่บดสาร เนื่องจาก ภายหลังจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อนและนำไปเผาในอากาศอีกครั้งที่ อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ซึ่งการเผาในอากาศจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์และยังเป็นการกำจัด สารปนเปื้อนออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำไปบดให้ละเอียดด้วยโม่บดสารอีกครั้งหนึ่ง

### 3.2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$  โดยให้  $\text{MgO}$  เป็นตัวเสริมของตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มต้นด้วยการละลายแมกนีเซียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ด้วยน้ำปราศจากไอออน และกวนจนสารละลายละลายหมด ถ้าในกรณีที่สารละลายยังไม่หมดให้เติมกรดออกซาลิก ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) ลงไปเล็กน้อยและกวนจนสารละลายใส จากนั้นนำเติมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ เตรียมได้จากขั้นตอนที่ 3.2.2 ลงในสารละลาย หลังจากนั้นนำไปปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เพื่อให้ น้ำระเหยออกไปอย่างช้า ๆ จนกว่าสารละลายจะแห้ง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปบดให้ละเอียดด้วยโม่บดสาร เนื่องจากภายหลังจาก การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อน และนำไปเผาในอากาศอีกครั้งที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  หลังจากนั้นนำไปบด ให้ละเอียดด้วยโม่บดสารอีกครั้งหนึ่ง

### 3.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการวิเคราะห์ทั้งหมด 4 เทคนิค ได้แก่

#### 3.3.1 เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

ใช้ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer โดยเชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT version 3.3 ซึ่งใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น Cu K $\alpha$  radiation (ความยาวคลื่น  $\lambda = 0.154056$  nm) วิเคราะห์ที่มุม  $2\theta$  ระหว่าง  $20-80^\circ$  โดยเพิ่มลำดับที่ละ  $0.02^\circ/\text{min}$

#### 3.3.2 เทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV สารตัวอย่างจะถูกเตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการวิเคราะห์มาละลายกับกรดกำมะถัน ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) เข้มข้น 99% จำนวน 20 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ  $150^\circ\text{C}$  จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสารละลายใส หลังจากนั้นนำไปปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยใช้ขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร จะได้ความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับ 10 ppm

#### 3.3.3 เทคนิค Nitrogen physisorption

ใช้ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยตรวจวัดด้วยเครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2020 สารตัวอย่าง (ตัวเร่งปฏิกิริยา) จำนวน 0.1 กรัมถูกบรรจุในหลอดแก้ว ซึ่งการตรวจวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอาศัยหลักการการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนที่  $-196^\circ\text{C}$

### 3.3.4 เทคนิคการดูดซับไพรีดีน (pyridine adsorption)

ใช้ในการวัดปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยใช้เทคนิคการดูดซับไพรีดีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม บรรจุในท่อรูปถ้วยที่ติดตั้งอยู่ในเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ด้วยอัตราการไหล 25 mL/min และใช้แก๊สไฮโดรเจนและอากาศเป็นแก๊สเชื้อเพลิงสำหรับ FID โดยตั้งอุณหภูมิคอลัมน์ไว้ที่ 150°C จากนั้นทำการเตรียมสารละลายไพรีดีนโดยเริ่มจากนำไพรีดีนไปชั่ง 0.9961 กรัมและนำมาปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน 5 มิลลิลิตร จากนั้นฉีดไพรีดีนที่เตรียมได้ครั้งละปริมาณ 0.4  $\mu$ L เข้าเครื่อง Gas Chromatograph ไปเรื่อย ๆ จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพรีดีนจนอิ่มตัว (ปริมาณไพรีดีนขาออกคงที่) ซึ่งปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดสามารถคำนวณได้จากผลรวมของผลต่างของไพรีดีนที่ดูดซับจนอิ่มตัวกับปริมาณไพรีดีนที่เหลือจากการดูดซับแต่ละครั้ง

### 3.4 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา

การทดสอบเสถียรภาพของปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบสมรรถภาพในการทำปฏิกิริยาทั้ง 3 ระบบ ซึ่งได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction) ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) และปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือปฏิกิริยารวม การที่ต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาในออกซิเจนอีกครั้งก่อนนำไปทดสอบเสถียรภาพก่อนทำปฏิกิริยานั้น เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบโลหะที่เติมเข้าไปอาจจะยังเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโลหะออกไซด์ที่ยังไม่สมบูรณ์ โดยการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันเป็นตัวทดสอบ

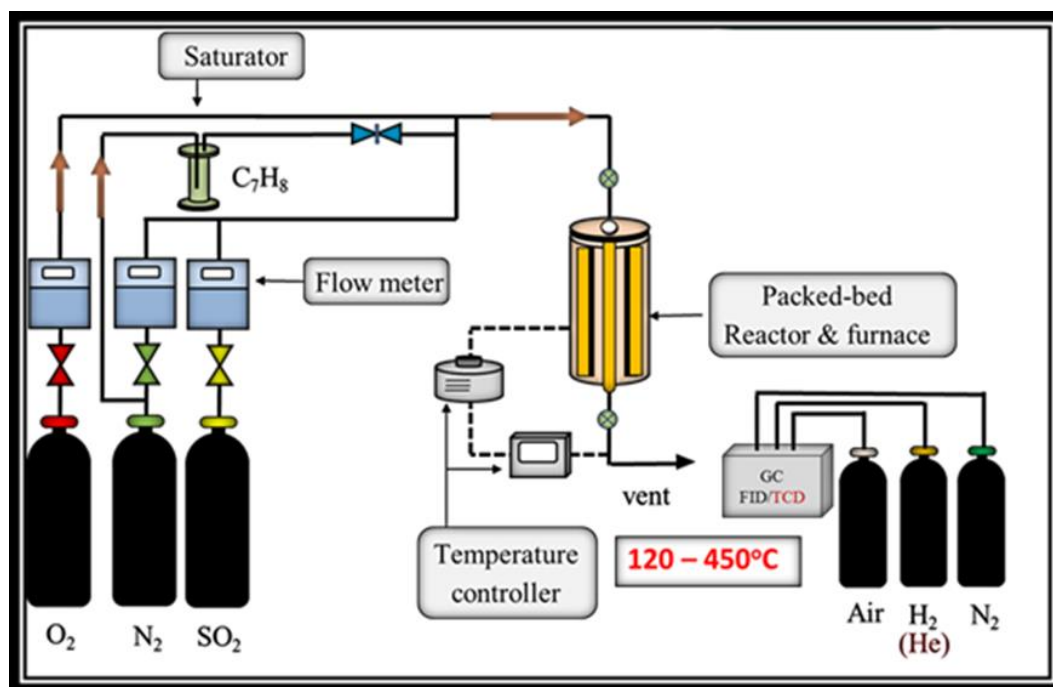
### 3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในออกซิเจนอีกครั้งก่อนทำการทดสอบสมรรถภาพในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้สารประกอบโลหะที่เติมลงไปให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโลหะออกไซด์อย่างสมบูรณ์ โดยเริ่มจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปใน packed bed reactor แล้วใช้แก๊สออกซิเจนความเข้มข้น 15 vol% ที่อัตราการไหล 30 mL/min และไนโตรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิ 450°C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

### 3.4.2 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทำให้ซ้ำและการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation)

การทำการทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำหลังจากผ่านขั้นตอน 3.4.1 เริ่มทำการทดสอบโดยใช้อุณหภูมิการทดสอบตั้งแต่ 120 ถึง 450°C สองครั้ง โดยใช้ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในการทดสอบเริ่มจากอุณหภูมิ 120 ถึง 450°C จากนั้นทำการลดอุณหภูมิในระบบลงเหลือ 120°C และทำการทดสอบซ้ำเดิมถึงอุณหภูมิ 450°C ใหม่อีกครั้งโดยที่ไม่เปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลการทดสอบทั้งสองรอบมาเปรียบเทียบกัน ถ้าผลการทดสอบในแต่ละอุณหภูมิมีค่าใกล้เคียงกันแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพที่ดีก่อนจะนำไปทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาต่อไป

รูปที่ 3.1 แสดงแผนผังระบบโทลูอินออกซิเดชัน การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในระบบมีอัตราการไหลรวมเท่ากับ 200 mL/min ซึ่งประกอบด้วยโทลูอินที่มีความเข้มข้น 200 ppm ออกซิเจน 15 vol% แก๊สซิลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 30 ppm และส่วนที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจน บ้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบ packed bed reactor ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ 0.1 กรัม โดยมีการให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ 120 ถึง 450°C หลังจากนั้นจะทำการวัดความเข้มข้นของโทลูอินด้วยการเก็บแก๊สทั้งขาเข้าและขาออกปริมาตร 1 มิลลิลิตรโดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 130°C และทำการวัดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการเก็บแก๊สขาออกปริมาตร 2 มิลลิลิตรโดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductive Detector (TCD) โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C

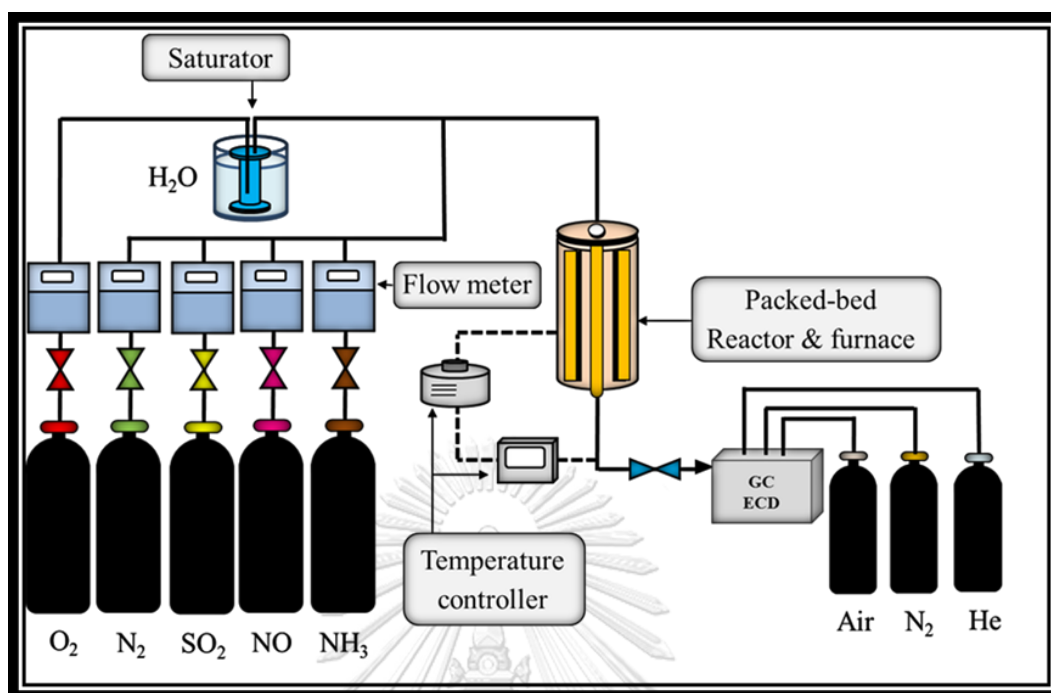


รูปที่ 3.1 แผนผังปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

#### 3.4.3 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective catalytic reduction)

รูปที่ 3.2 แสดงแผนผังระบบรีดักชันแบบเจาะจง การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง โดยในระบบมีอัตราการไหลรวมเท่ากับ 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) ซึ่งประกอบด้วยออกซิเจน 15 vol% ไอน้ำ 15 vol% แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 30 ppm แอมโมเนียที่มีความเข้มข้น 120 ppm แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 120 ppm และส่วนที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจนป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบ packed bed reactor ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ 0.1 กรัม โดยมีการให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ 120 ถึง 450°C หลังจากนั้นจะทำการวัดความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 40°C อุณหภูมิตัวตรวจวัด (Detector) 200°C และใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น Carrier gas ความดันของแก๊สไนโตรเจนด้านขาเข้า Detector 240 kPa





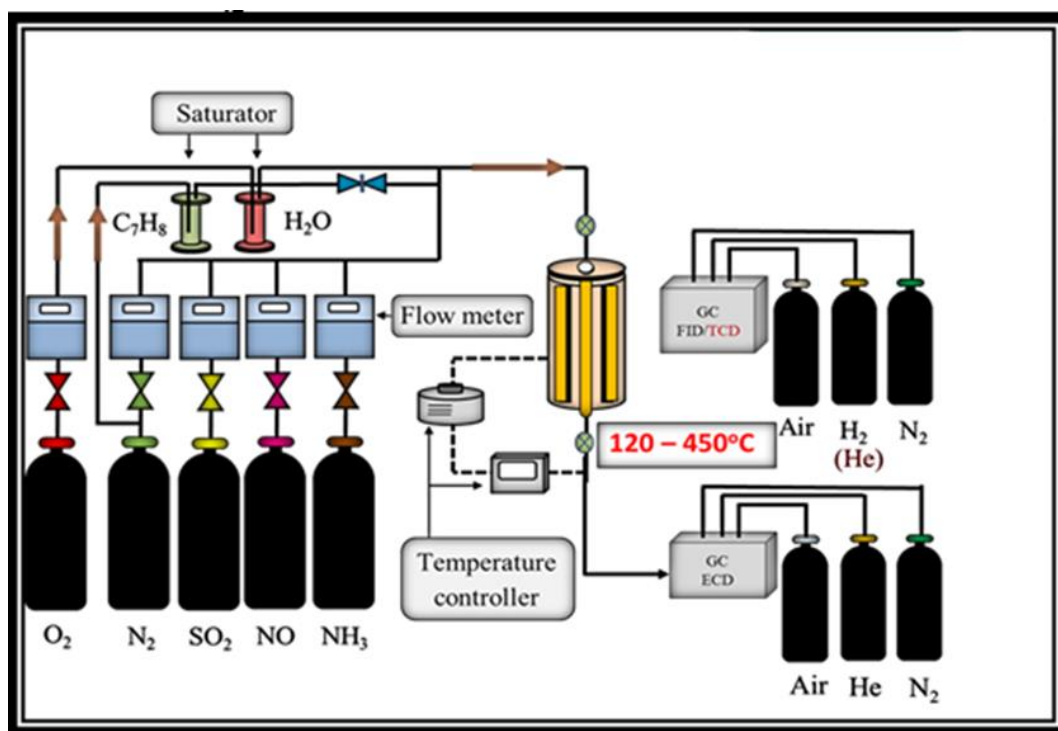
รูปที่ 3.2 แผนผังปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

#### 3.4.4 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยา

โทลูอินออกซิเดชัน

จากรูปที่ 3.3 แสดงแผนผังปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยา โดยในระบบมีอัตราการไหลรวมเท่ากับ 200 mL/min (ไม่รวมไอน้ำ) ซึ่งประกอบด้วยโทลูอินความเข้มข้น 200 ppm ออกซิเจน 15 vol% ไอน้ำ 15 vol% แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 30 ppm แอมโมเนียที่มีความเข้มข้น 120 ppm แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 120 ppm และส่วนที่เหลือเป็นแก๊สไนโตรเจนป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบ packed bed reactor ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ 0.1 กรัม โดยมีการให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ 120 ถึง 450°C หลังจากนั้นจะทำการวัดความเข้มข้นของโทลูอินและเบนโซไนโตรลต์ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 130°C วัดความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Thermal Conductive Detector

(TCD) โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C และทำการวัดความเข้มข้นของแก๊สไนตริกออกไซด์โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 40°C อุณหภูมิตัวตรวจวัด (Detector) 200°C และใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น Carrier gas ความดันของแก๊สไนโตรเจนด้านขาเข้า Detector 240 kPa



รูปที่ 3.3 แผนผังปฏิบัติการรีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิบัติการโทลูอินออกซิเดชัน

### 3.5 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์

ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันสามารถคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็นผลิตภัณฑ์ตามสมการที่ 3.1 และคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ตามสมการที่ 3.2

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

$$\% \text{CO}_2 \text{ selectivity} = \frac{\text{CO}_2 / 7}{[\text{Toluene in} - \text{Toluene out}]} \times 100 \quad (3.2)$$

สำหรับปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงสามารถคำนวณหาร้อยละการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ตามสมการที่ 3.3

$$\% \text{NO conversion} = \frac{[\text{NO in}] - [\text{NO out}]}{[\text{NO out}]} \times 100 \quad (3.3)$$

ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่เรียกว่าปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน โดยให้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารเบนโซไนไตรล์ สามารถคำนวณหาการเกิดเบนโซไนไตรล์ได้ตามสมการที่ 3.4

$$\% \text{Benzonitrile selectivity} = \frac{\text{Benzonitrile}}{[\text{Toluene in} - \text{Toluene out}]} \times 100 \quad (3.4)$$

## บทที่ 4

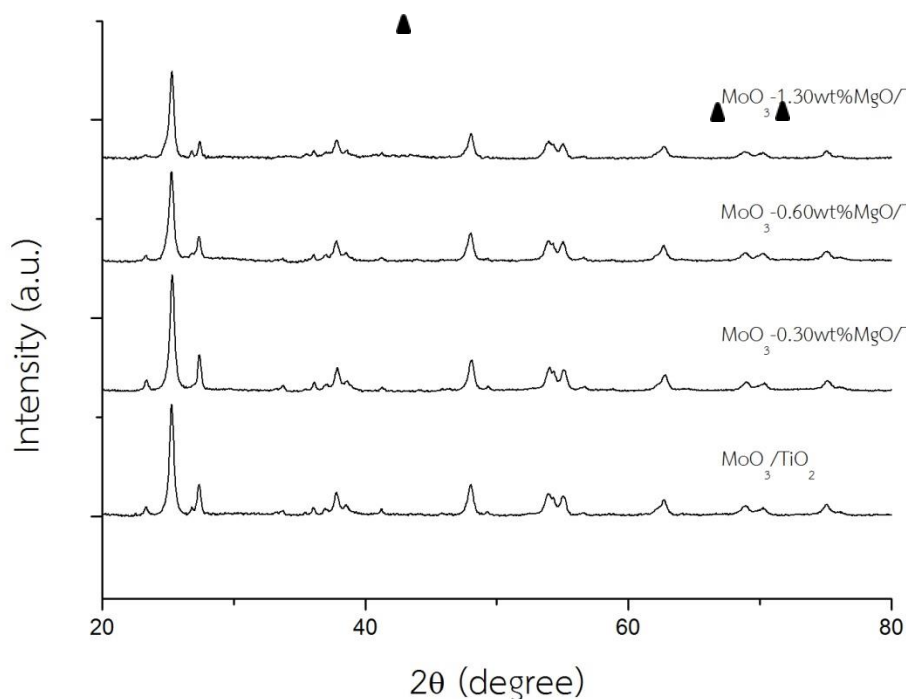
### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทที่ 4 จะแบ่งเนื้อหาที่จะอธิบายผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองออกเป็น 2 ส่วนได้แก่ การทดลองและการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโพลูอินในระบบต่าง ๆ

#### 4.1 ผลการทดลองและการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD โดยทำการวิเคราะห์ในช่วง  $2\theta$  ตั้งแต่  $20-80^\circ$  พบว่าตัวรองรับไททานเนียมจะประกอบด้วย 2 เฟสด้วยกันได้แก่ เฟสอนาเทส (anatase) เป็นหลักและเฟสรูไทล์ (rutile) ในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งเฟสอนาเทสจะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.0^\circ, 62.7^\circ, 68.7^\circ, 70.3^\circ$  และ  $75.0^\circ$  และเฟสของรูไทล์จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta = 27.5^\circ$  และ  $41.3^\circ$  [23] นอกจากนี้ยังมีการปรากฏพีคของ  $\text{MoO}_3$  ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 23^\circ$  [24] เนื่องจากมีปริมาณของ  $\text{MoO}_3$  บนตัวเร่งปฏิกิริยาสูง จึงส่งผลให้เครื่องสามารถตรวจจับค่าได้ แต่ไม่มีการพบพีคของ  $\text{MgO}$  เนื่องจากเสริมด้วยปริมาณ  $\text{MgO}$  ไม่สูงมากและ  $\text{MgO}$  สามารถกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดี ไม่เกาะกันเป็นกลุ่มโครงสร้างผลึก ส่งผลให้เครื่องไม่สามารถตรวจจับค่าได้



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

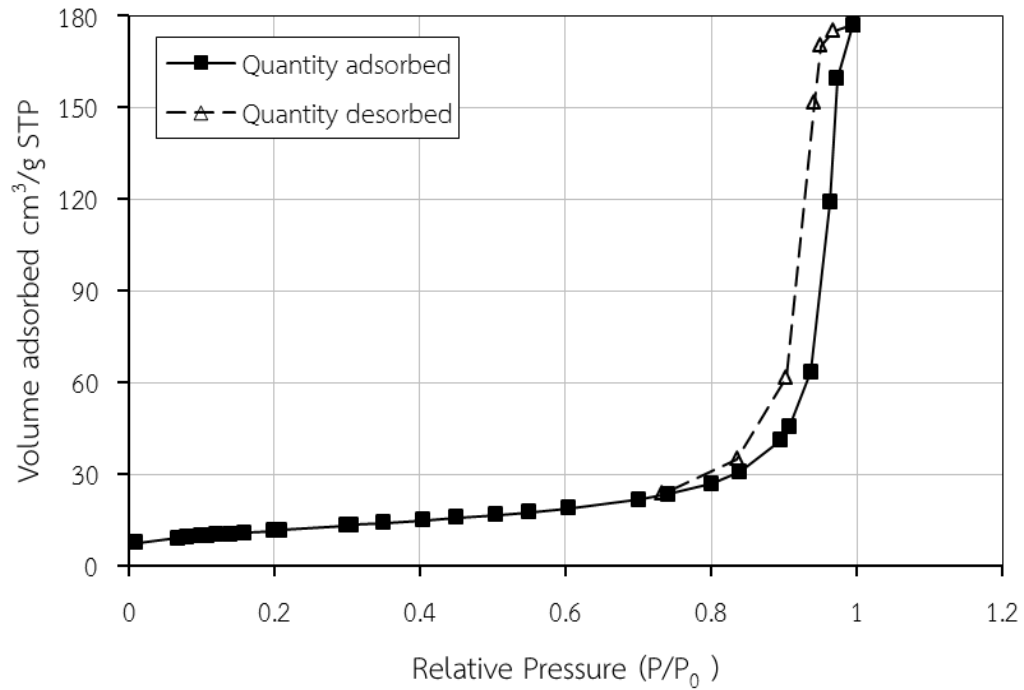
จากตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP พบว่าที่ต้องการเติมปริมาณโลหะออกไซด์ในปริมาณ 11 wt% และจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค ICP พบว่าการเติมโลหะออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  มีปริมาณ  $\text{MoO}_3$  เท่ากับ 10.52, 11.42, 9.09 และ 10.28 wt% ตามลำดับ ซึ่งมีปริมาณของ  $\text{MoO}_3$  ที่ใกล้เคียงกัน จึงสามารถนำผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยามาเปรียบเทียบกันได้

**ตารางที่ 4.1** ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP และผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen physisorption

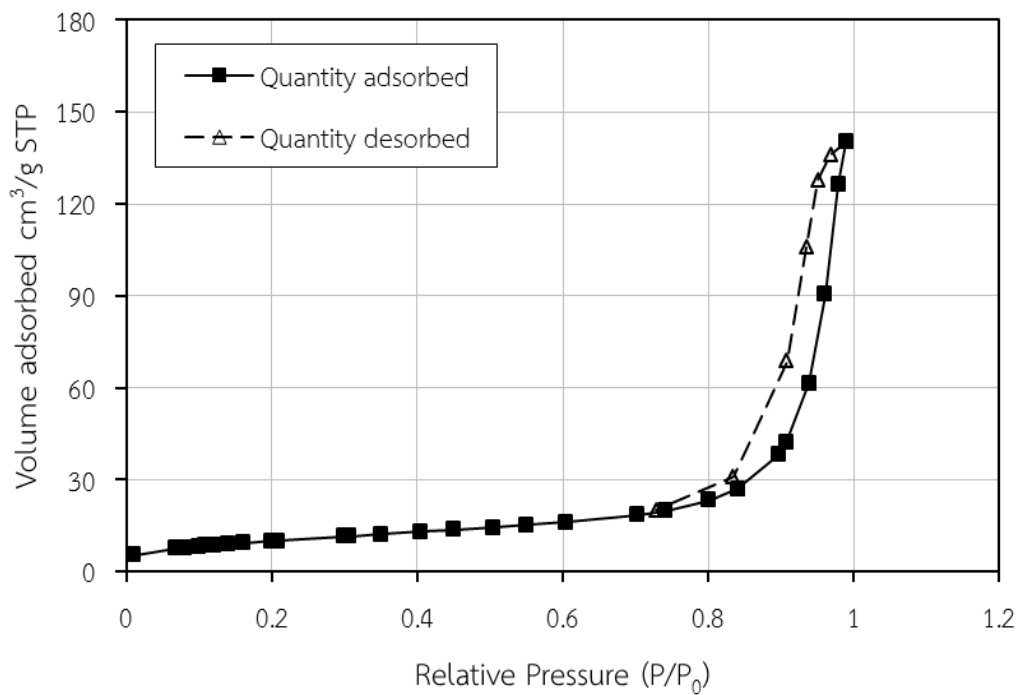
ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $m^2/g \text{ cat}$ )	ปริมาณ Mo ในรูปของ $MoO_3$ (wt%)	ปริมาณ MgO (wt%)	ปริมาตรที่ $N_2$ ถูกดูดซับในรูพรุน Microspores (STP) ( $cm^3/g \text{ cat}$ )
$MoO_3/TiO_2$	41.39	10.52	-	7.54
$MoO_3-0.30wt\%MgO/TiO_2$	36.45	11.42	0.31	5.53
$MoO_3-0.60wt\%MgO/TiO_2$	40.80	9.09	0.58	6.89
$MoO_3-1.30wt\%MgO/TiO_2$	34.36	10.28	1.34	5.93

#### 4.1.3 ผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen physisorption

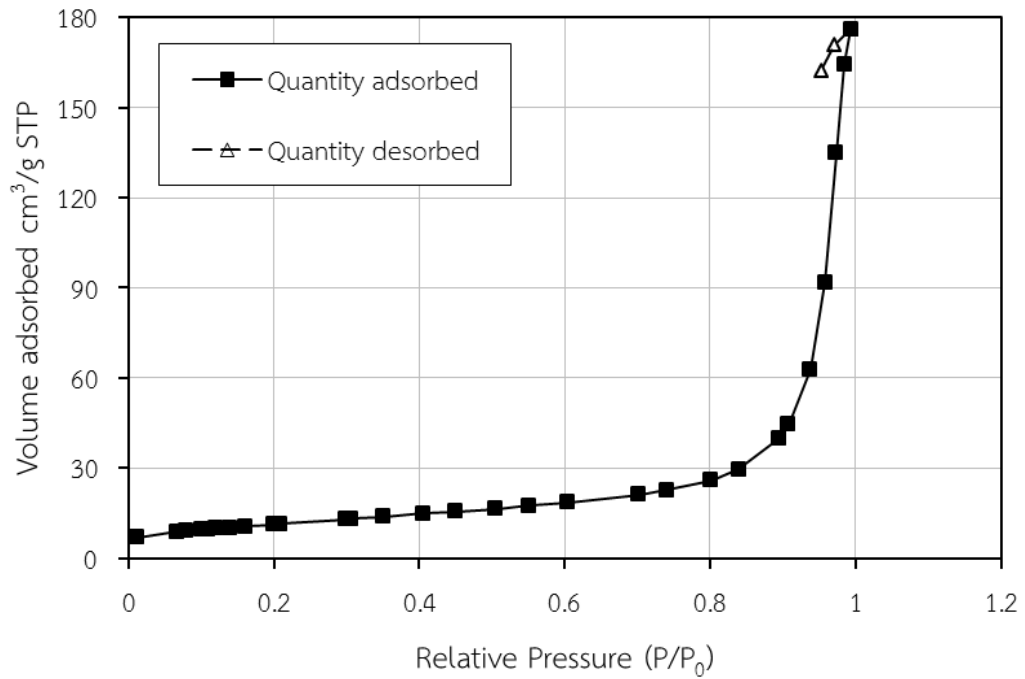
ผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen physisorption โดยใช้หลักการ BET ในการคำนวณพื้นที่ผิวแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 และกราฟไอโซเทอมการดูดซับและคายซับของ  $N_2$  แสดงไว้ในรูปที่ 4.2-4.5 พบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเรียงตามลำดับ  $MoO_3/TiO_2 \approx MoO_3-0.60wt\%MgO/TiO_2 > MoO_3-0.30wt\%MgO/TiO_2 \approx MoO_3-1.30wt\%MgO/TiO_2$  ซึ่งประมาณว่าอยู่ในลำดับเดียวกันกับปริมาณของโลหะทั้งหมด ( $MoO_3+MgO$ ) ประมาณเท่ากัน ดังนั้นปริมาณโลหะทั้งหมดเรียงตามลำดับจะได้เป็น  $MoO_3/TiO_2 \approx MoO_3-0.60wt\%MgO/TiO_2 < MoO_3-0.30wt\%MgO/TiO_2 \approx MoO_3-1.30wt\%MgO/TiO_2$  ซึ่งพบว่าถ้าปริมาณรวมของโลหะ  $MoO_3$  และ  $MgO$  ที่เติมลงไปเพิ่มขึ้นพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลง ซึ่งเกิดจากการอุดตันของรูพรุนขนาดเล็ก เมื่อพิจารณาข้อมูล BET พบว่าเมื่อปริมาณโลหะรวมของ  $MoO_3$  และ  $MgO$  เพิ่มขึ้นปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นการอุดตันของรูพรุน Microspores



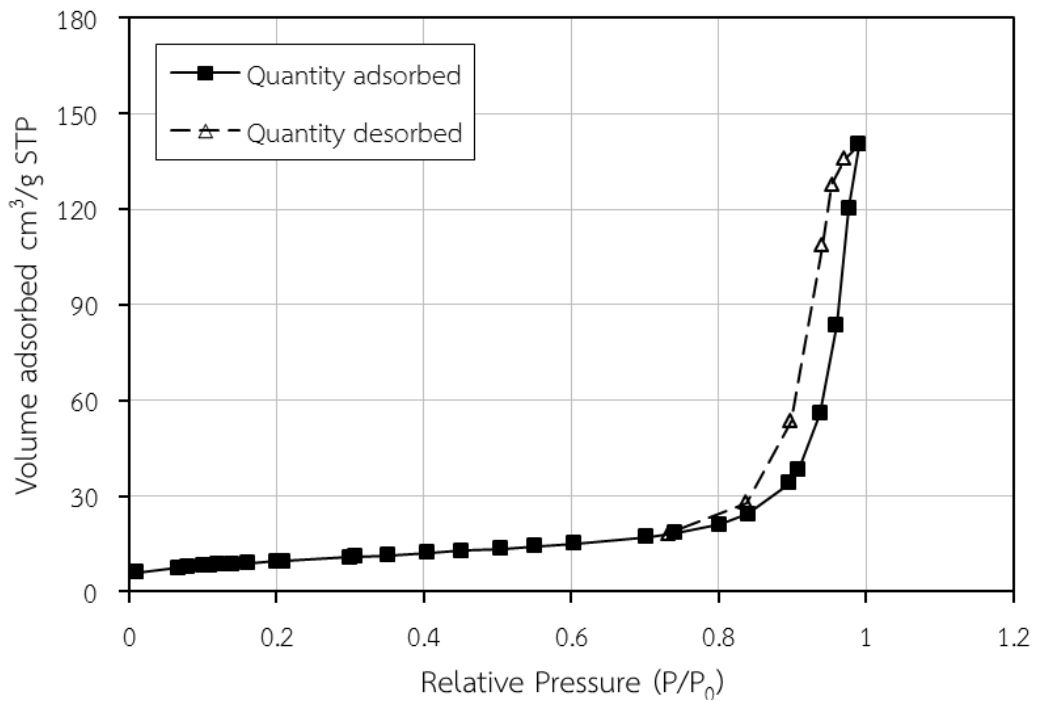
รูปที่ 4.2 N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 4.3 N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>-0.30wt%MgO/TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 4.4 N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>-0.60wt%MgO/TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 4.5 N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>-1.30wt%MgO/TiO<sub>2</sub>



#### 4.1.4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณของกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดทั้งหมดจะใช้เทคนิคการดูดซับของไพริดีนแสดงในตารางที่ 4.2 โดยศึกษาจากปริมาณของไพริดีนที่ถูกตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับจนอิ่มตัว จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณเบสที่เพิ่มเข้าไปมันไปลดปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.2 ผลการวัดความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Pyridine adsorption ( $\mu\text{mol/g}$ )
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	55.65
$\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt\%MgO}/\text{TiO}_2$	48.60
$\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt\%MgO}/\text{TiO}_2$	43.43
$\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt\%MgO}/\text{TiO}_2$	39.68

## 4.2 การทดสอบเสถียรภาพและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำการทดสอบที่ระบบต่าง ๆ ทั้ง 3 ระบบ ซึ่งได้แก่ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน และปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันหรือปฏิกิริยารวม ต้องทำการนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ และทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในออกซิเจนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 450°C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้มั่นใจว่าโลหะที่เติมเข้าไปเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโลหะออกไซด์ได้สมบูรณ์ จากนั้นนำมาทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน และนำตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวไปทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป โดยทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในทั้ง 3 ระบบ ซึ่งจะมีการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 120 ถึง 450°C ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบทั้งหมด 4 ตัว ซึ่งได้แก่  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  ในการทดสอบจะมีการนำแก๊สเกิดภายในแต่ละปฏิกิริยามาทำการตรวจวัดซึ่งได้แก่ โทลูอินจะใช้ GC-8A ที่มีตัวตรวจวัดเป็น FID ในการตรวจวัด แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะใช้ GC-8A โดยใช้ GC-8A ที่มีตัวตรวจวัดเป็น TCD ในการตรวจวัด และแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์จะใช้ GC-2014 ที่มีตัวตรวจวัดเป็น ECD ในการตรวจวัด โดยการเปรียบเทียบผลการทดลองจะแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ประกอบไปด้วย

- (1) การทดสอบเสถียรภาพและการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน
- (2) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง
- (3) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน
- (4) การเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาเดี่ยว (ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง) และปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน
  - เปรียบเทียบปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน
  - เปรียบเทียบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

#### 4.2.1 การทดสอบเสถียรภาพและการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

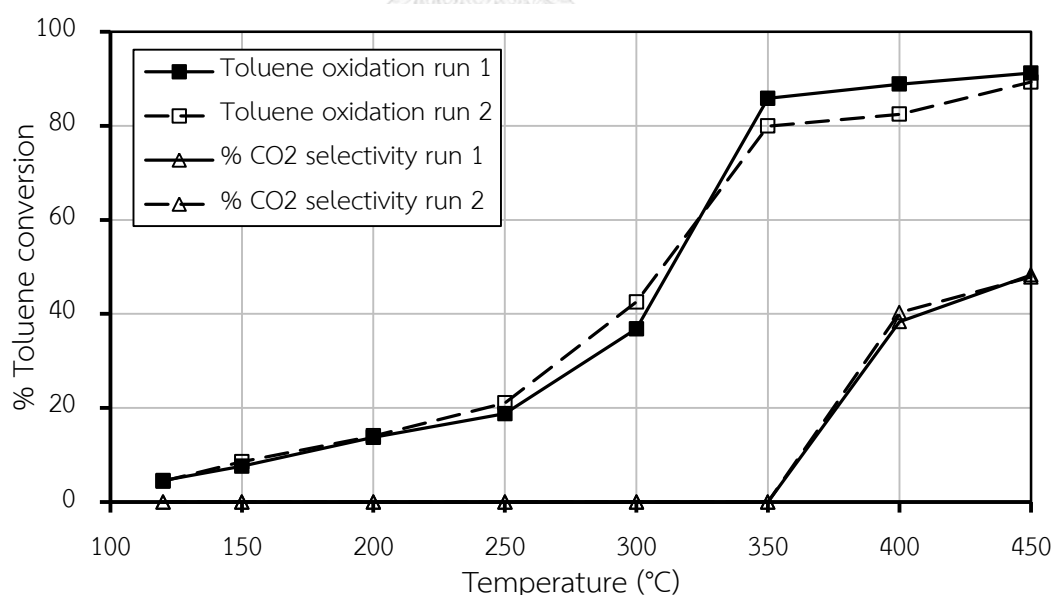
(Toluene oxidation)

การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวได้แก่  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3-0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3-0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3-1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  โดยใช้เป็นปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาทดสอบ โดยเริ่มการทดสอบตั้งแต่อุณหภูมิ 120 ถึง 450°C จากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงมาที่ 120°C แล้วเริ่มทำการทดลองใหม่อีกครั้งโดยเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาไปจนถึง 450°C จากรูปที่ 4.6-4.9 พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน 2 รอบซ้ำกัน %Toluene conversion มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวมีโครงสร้างที่เสถียรต่อความร้อน และมีเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย ดังนั้นจึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบด้วยปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันต่อไป

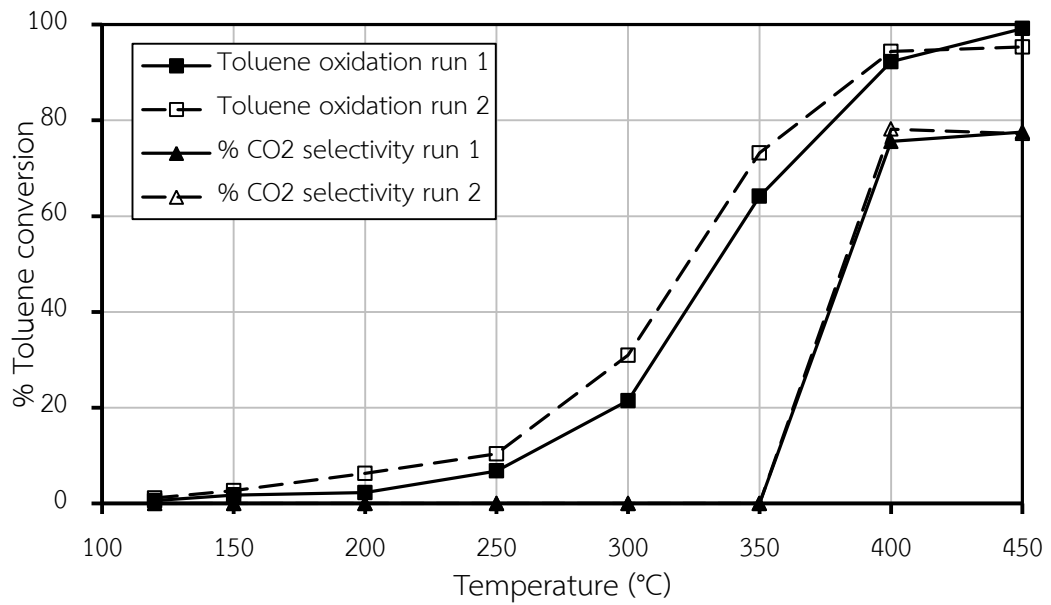
การทดสอบปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดโทลูอิน พบว่าความสามารถในการกำจัดโทลูอิน (%Toluene conversion) เพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.6-4.9 และผล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวถูกนำมาแสดงรวมกันในรูปที่ 4.10 จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย MgO จะแสดง %Toluene conversion ที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเสริมด้วย MgO โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำจะเห็นผลไม่ชัดเจนแต่สามารถเห็นผลอย่างชัดเจนในช่วงอุณหภูมิสูง เนื่องจากการเสริมด้วย MgO ซึ่งมีความเป็นเบส ส่งผลให้ MgO ไปทำลายตำแหน่งที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันซึ่งเป็นตำแหน่งกรดได้

ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันมีเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา 2 เส้นทางได้แก่ การออกซิไดซ์โทลูอินตรงไปเป็น  $\text{CO}_2$  และการออกซิไดซ์โทลูอินผ่านทางกรดเบนโซอิก (ต่อด้วยการออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกไปเป็น  $\text{CO}_2$ ) โดยการเสริมด้วย MgO จะส่งผลให้การออกซิไดซ์โทลูอินไปเป็นทั้ง  $\text{CO}_2$  และกรดเบนโซอิกลดลงทั้ง 2 เส้นทาง เนื่องจากปฏิกิริยาทั้ง 2 เส้นทางนี้ต้องการตำแหน่งกรด ทำให้การออกซิไดซ์โทลูอินไปเป็น  $\text{CO}_2$  และกรดเบนโซอิก และกรดเบนโซอิกไปเป็น  $\text{CO}_2$  ด้วยลดลง แต่การเสริมด้วยเบสลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเสริมการดูดซับกรดเบนโซอิกบนพื้นผิวให้มากขึ้น ซึ่ง

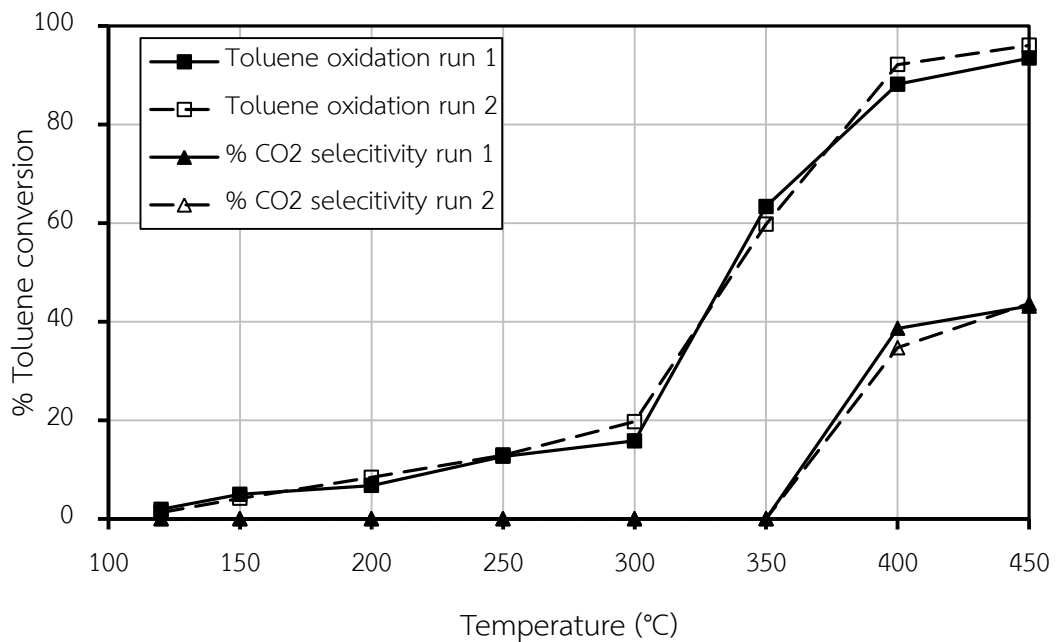
เพิ่มโอกาสในการออกซิไดซ์กรดเบนโซอิกไปเป็น  $\text{CO}_2$  สูงขึ้น แม้ว่าความว่องไวในการออกซิไดซ์จะลดลงเนื่องจากจำนวนตำแหน่งความว่องไวลดลงแต่มันได้รับการชดเชยโดยความเข้มข้นสารตั้งต้นบนพื้นผิวสูงขึ้น ดังนั้นเป็นไปได้ที่จะเห็นการเกิด  $\text{CO}_2$  เพิ่มขึ้น ถ้าหากผลจากการที่สารตั้งต้นถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าผลจากการที่จำนวนตำแหน่งความว่องไวที่หายไป แต่ถ้าเสริมด้วย  $\text{MgO}$  มากเกินไปผลจากจำนวนตำแหน่งความว่องไวที่หายไปจะสูงกว่าผลจากการที่สารตั้งต้นถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เห็นการเกิดเป็น  $\text{CO}_2$  ลดลง โดยจากรูปที่ 4.11 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ปริมาณ 0.60 wt% ( $\text{MoO}_3\text{-0.60wt\%MgO/TiO}_2$ ) จะทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็น  $\text{CO}_2$  ได้สูงสุด ซึ่งมีปริมาณเท่ากับ 77.55% ที่อุณหภูมิ 450°C แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ได้แก่  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-0.30wt\%MgO/TiO}_2$  มีค่าการเลือกเกิดไปเป็น  $\text{CO}_2$  ได้ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ซึ่ง  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-0.30wt\%MgO/TiO}_2$  มีค่าการเลือกเกิดไปเป็น  $\text{CO}_2$  ปริมาณเท่ากับ 48.27% และ 43.15% ที่อุณหภูมิ 450°C ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-1.30wt\%MgO/TiO}_2$  มีค่าการเลือกเกิดไปเป็น  $\text{CO}_2$  ปริมาณเท่ากับ 62.10% ที่อุณหภูมิ 400°C ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  0.60wt% ( $\text{MoO}_3\text{-0.60wt\%MgO/TiO}_2$ ) จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมในการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น  $\text{CO}_2$  สูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ



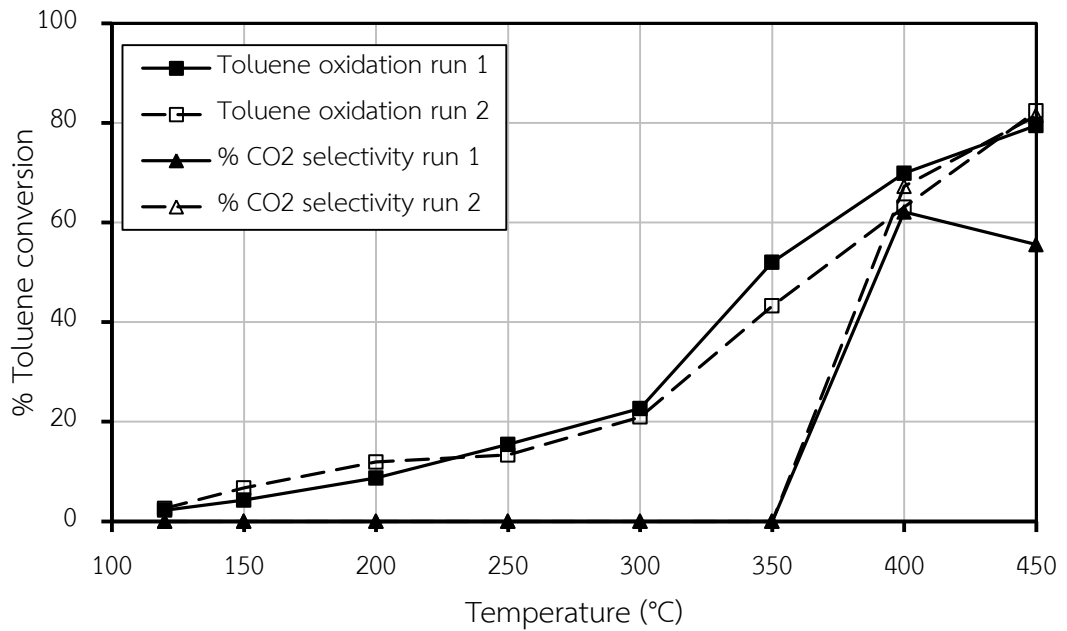
รูปที่ 4.6 ผลการทดสอบเสถียรภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน



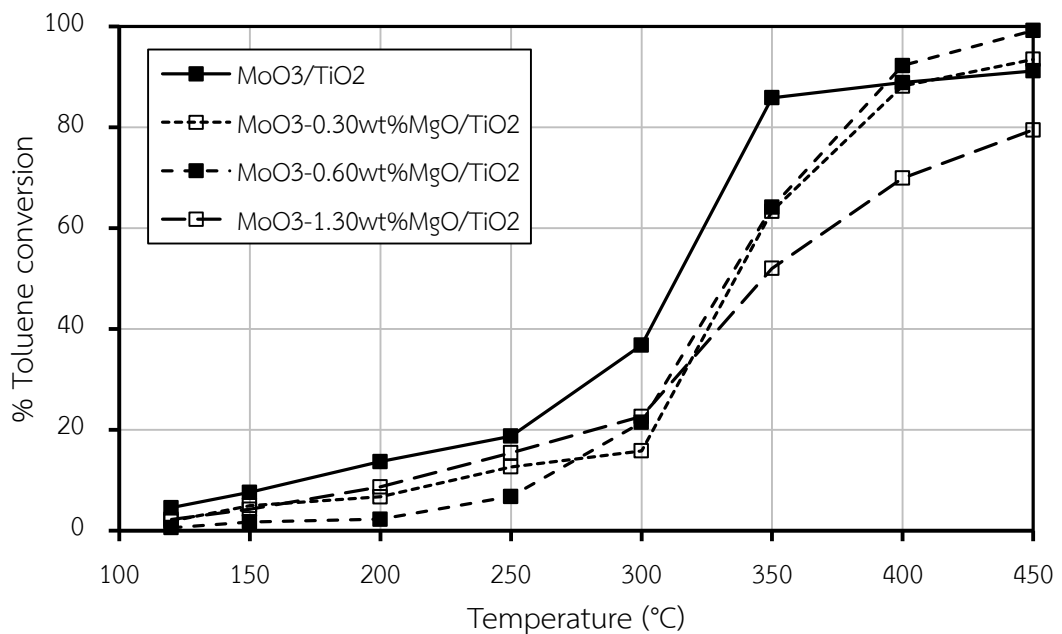
รูปที่ 4.7 ผลการทดสอบเสถียรภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-0.30wt\%MgO/TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน



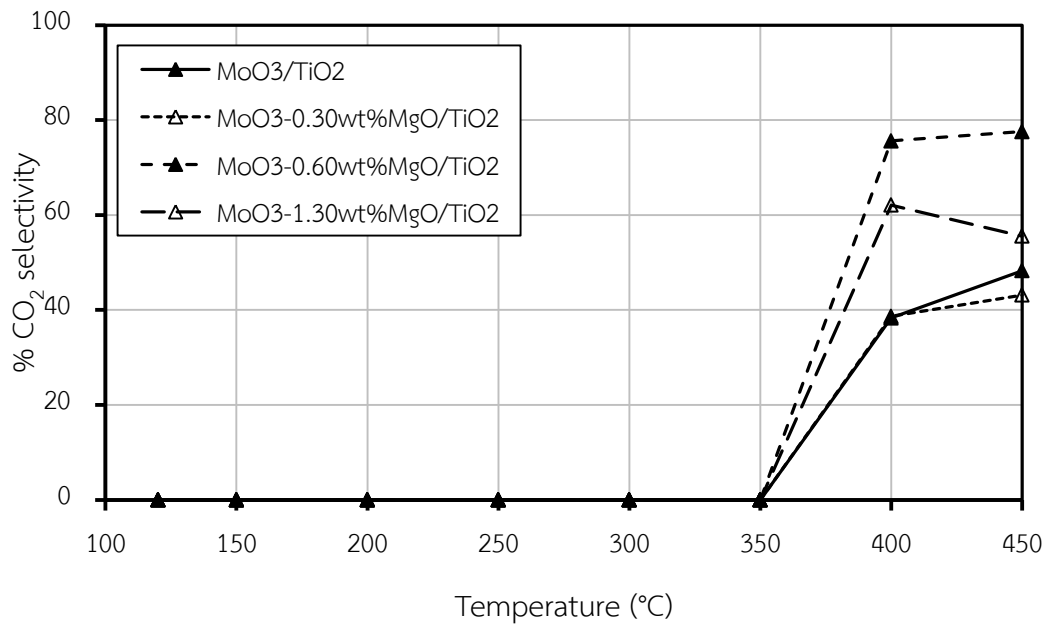
รูปที่ 4.8 ผลการทดสอบเสถียรภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-0.60wt\%MgO/TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน



รูปที่ 4.9 ผลการทดสอบเสถียรภาพและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-1.30wt\%MgO/TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน



รูปที่ 4.10 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน



รูปที่ 4.11 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %CO<sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

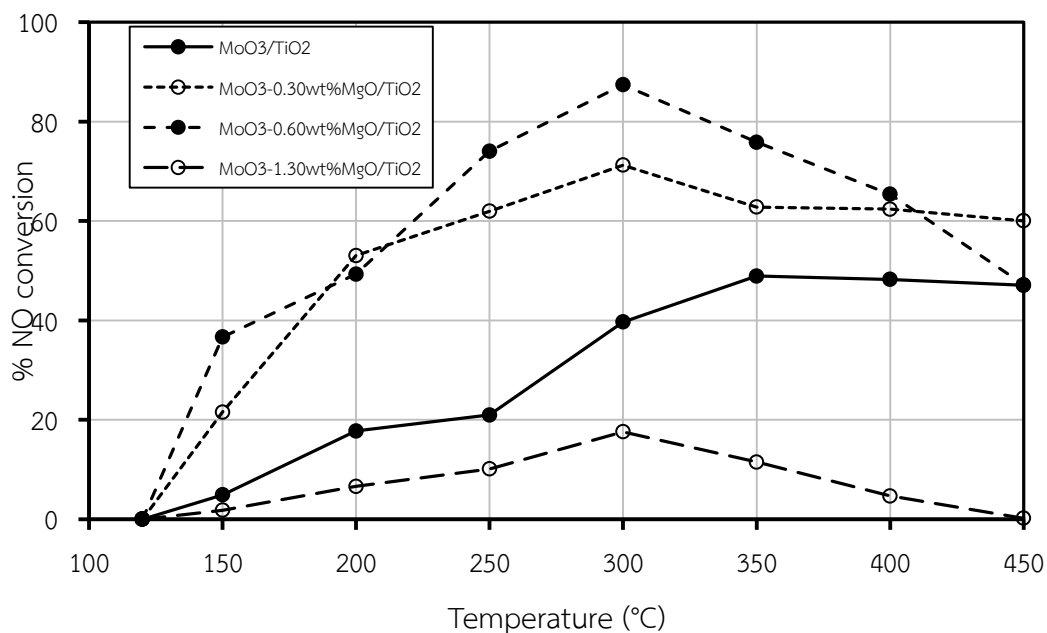


#### 4.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ โดยแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) จะรีดิวซ์ไนโตรเจนมอนอกไซด์ ( $\text{NO}$ ) ไปเป็นแก๊สไนโตรเจนและน้ำ ซึ่งไม่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ปฏิกิริยาเริ่มจากแอมโมเนียจะเข้าไปเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาตรงตำแหน่งที่เป็นกรด จากนั้นแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ในเฟสแก๊สจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ  $\text{NH}_3$  บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นแก๊สไนโตรเจนและน้ำ รูปที่ 4.12 แสดงผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมีความสามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงระดับหนึ่ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  จะมีความสามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ปริมาณสูงสุดที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  และมีปริมาณเท่ากับ 48.91% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ซึ่งได้แก่  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  จะมีความสามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ปริมาณสูงสุดที่อุณหภูมิ  $300^\circ\text{C}$  และมีปริมาณเท่ากับ 71.22%, 87.41% และ 17.57% ตามลำดับ

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ( $\text{NH}_3$  oxidation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ เกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงและจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ จึงทำให้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ( $300\text{-}450^\circ\text{C}$ ) ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ( $\text{NH}_3$  oxidation) เกิดได้เด่นกว่าปฏิกิริยาการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ ส่งผลโดยตรงให้เห็นการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์น้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น





รูปที่ 4.12 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

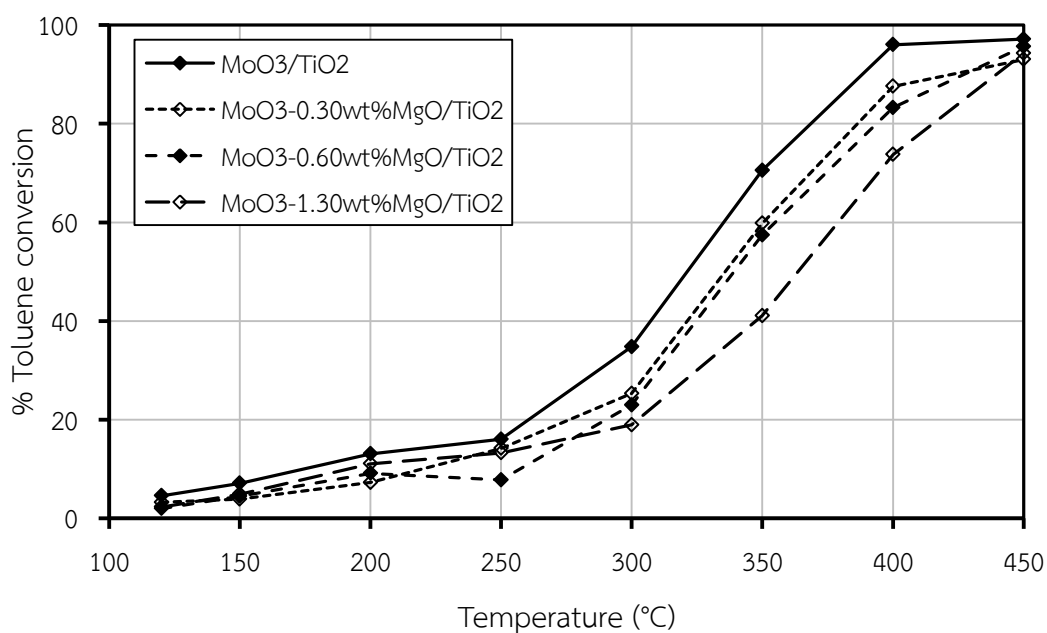
#### 4.2.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ในส่วนของปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) ความสามารถในการกำจัดโทลูอิน (%Toluene conversion) จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.13 จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย MgO จะแสดง %Toluene conversion ที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเสริมด้วย MgO เนื่องจากการเสริมด้วย MgO ซึ่งมีความเป็นเบส ส่งผลให้ MgO ไปทำลายตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันซึ่งเป็นตำแหน่งกรดได้

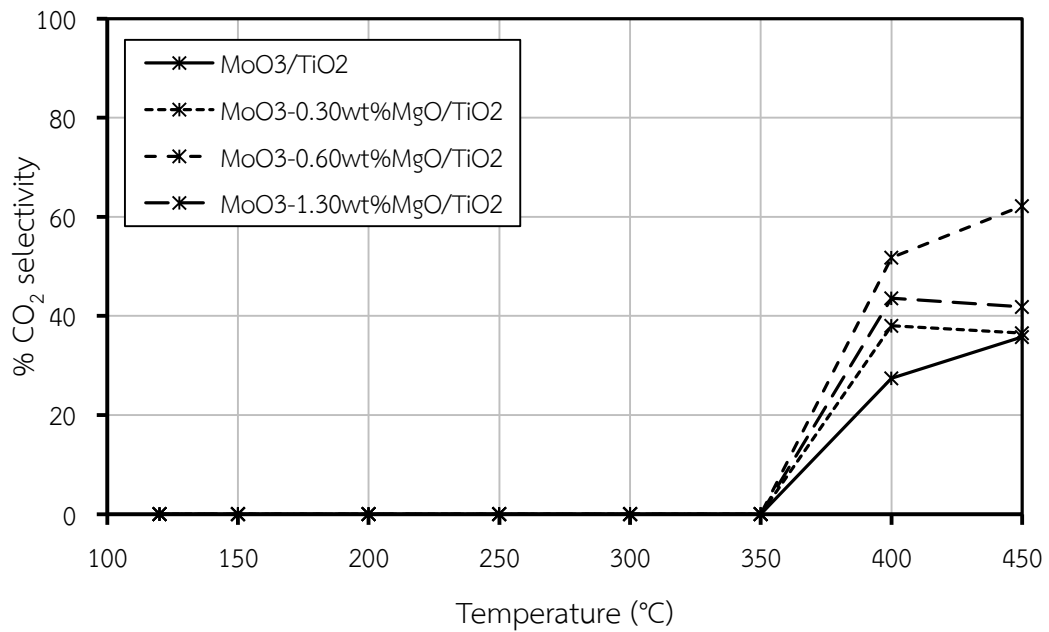
เมื่อพิจารณาการเลือกเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์ CO<sub>2</sub> นั้นพบว่าเมื่อมีการเสริมด้วย MgO จะส่งผลให้การเลือกเกิดไปเป็น CO<sub>2</sub> นั้นดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้มีการเสริมด้วย MgO แต่ทั้งนี้ การเสริมด้วยปริมาณ MgO ต้องเป็นปริมาณที่เหมาะสม จากรูปที่ 4.14 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย MgO ปริมาณ 0.60 wt% (MoO<sub>3</sub>-0.60wt%MgO/TiO<sub>2</sub>) จะทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็น CO<sub>2</sub> ได้สูงสุด ซึ่งมีปริมาณเท่ากับ 62.18% ที่อุณหภูมิ 450°C แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ได้แก่ MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>-0.30wt%MgO/TiO<sub>2</sub> และ MoO<sub>3</sub>-1.30wt%MgO/TiO<sub>2</sub> มีค่าการเลือกเกิดไปเป็น CO<sub>2</sub> ได้ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ซึ่ง MoO<sub>3</sub>-0.30wt%/TiO<sub>2</sub> มีค่าการเลือกเกิดไปเป็น CO<sub>2</sub> ปริมาณเท่ากับ

38.03% และ 36.53% ที่อุณหภูมิ 400°C และ 450°C ตามลำดับและ  $\text{MoO}_3\text{-1.30wt\%MgO/TiO}_2$  มีค่าการเลือกเกิดไปเป็น  $\text{CO}_2$  ปริมาณเท่ากับ 43.55% และ 41.82% ที่อุณหภูมิ 400°C และ 450°C ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$  มีค่าการเลือกเกิดไปเป็น  $\text{CO}_2$  ปริมาณเท่ากับ 35.74% ที่อุณหภูมิ 450°C ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  0.60 wt% ( $\text{MoO}_3\text{-0.60wt\%MgO/TiO}_2$ ) จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมในการเลือกเกิดของโทลูอินไปเป็น  $\text{CO}_2$  สูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ

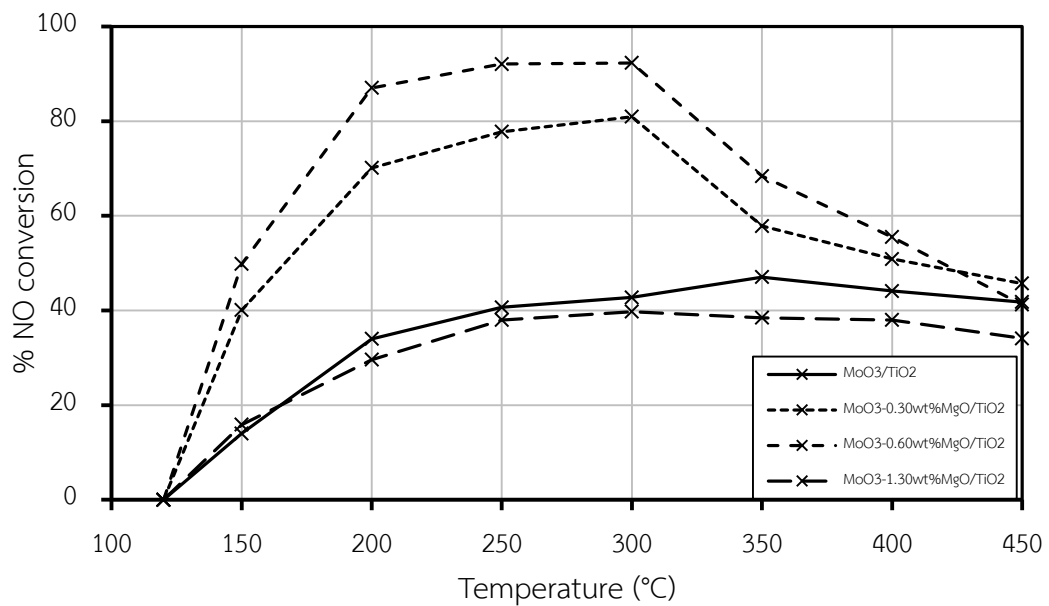
จากรูปที่ 4.15 พบว่า %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันมีลักษณะเดียวกับ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ที่เหมาะสมที่สุดได้แก่  $\text{MoO}_3\text{-0.60wt\%MgO/TiO}_2$  ซึ่งมีค่า %NO conversion เท่ากับ 92.32% ที่อุณหภูมิ 300°C และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน ( $\text{NH}_3$  oxidation) เกิดได้เด่นกว่าปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ ส่งผลให้ %NO conversion ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 4.13 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน



รูปที่ 4.14 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยเปรียบเทียบจาก %CO<sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

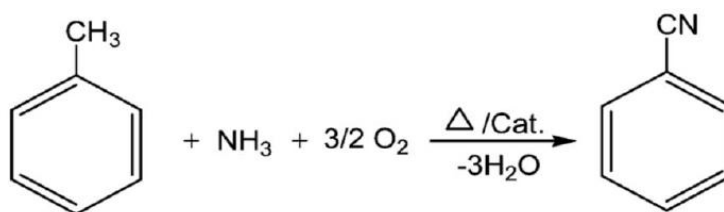


รูปที่ 4.15 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

4.2.4 การเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาเดี่ยว (ปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง) และปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน

- เปรียบเทียบปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน
- เปรียบเทียบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

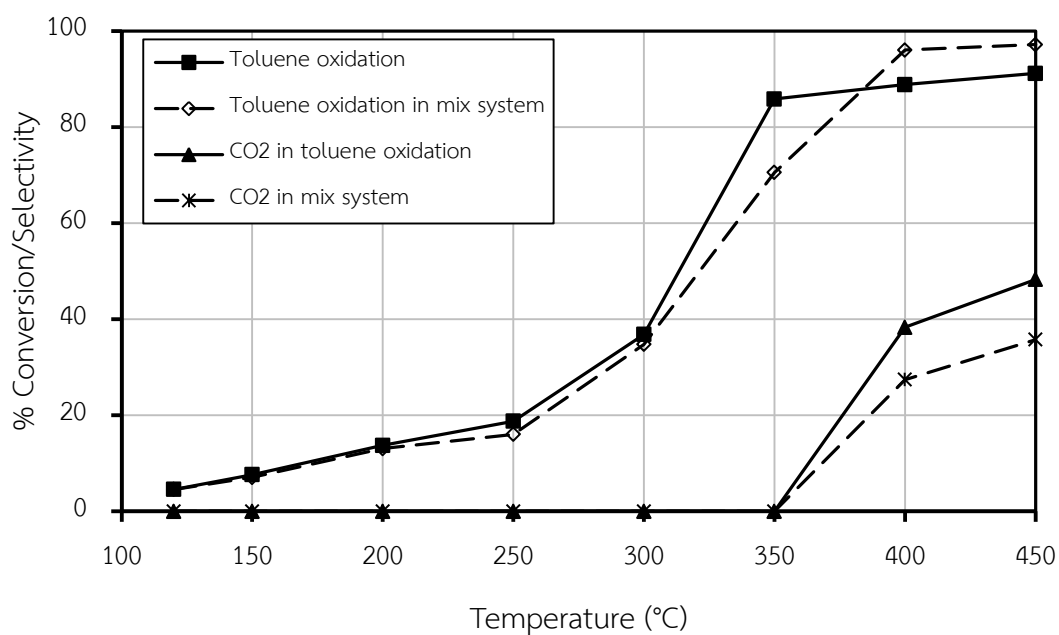
จากการเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและการเกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับโทลูอินออกซิเดชันแสดงในรูปที่ 4.17-4.20 พบว่าปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันที่เกิดในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับโทลูอินออกซิเดชันมีค่า %Toluene conversion ประมาณคงเดิมแต่ %CO<sub>2</sub> selectivity ตกลงต่ำกว่าปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันแบบเดี่ยว เนื่องจากโทลูอินและแอมโมเนียสามารถเกิดการทำปฏิกิริยากันผ่านปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) ดังรูปที่ 4.16 ได้เป็นสารผลิตภัณฑ์เบนโซไนไตรล์เกิดขึ้น (Benzonitrile) แสดงในตารางที่ 4.4 ความเข้มข้นเบนโซไนไตรล์ที่เกิดขึ้นในระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยจะเห็นว่า การเสริมด้วย MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้เบนโซไนไตรล์เกิดที่อุณหภูมิสูงขึ้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเสริมด้วย MgO แต่การเกิดเบนโซไนไตรล์ไม่ได้อยู่ในช่วงที่ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงเกิดได้ดีที่สุด ซึ่งในช่วงที่ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงทำงานได้ดีที่สุด (300-350°C) พบว่าการเกิดเบนโซไนไตรล์ลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการเสริมด้วย MgO ส่งผลให้โทลูอินและแอมโมเนียบางส่วนสูญเสียไปกับปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน ส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับโทลูอินออกซิเดชันมีค่าคงเดิม



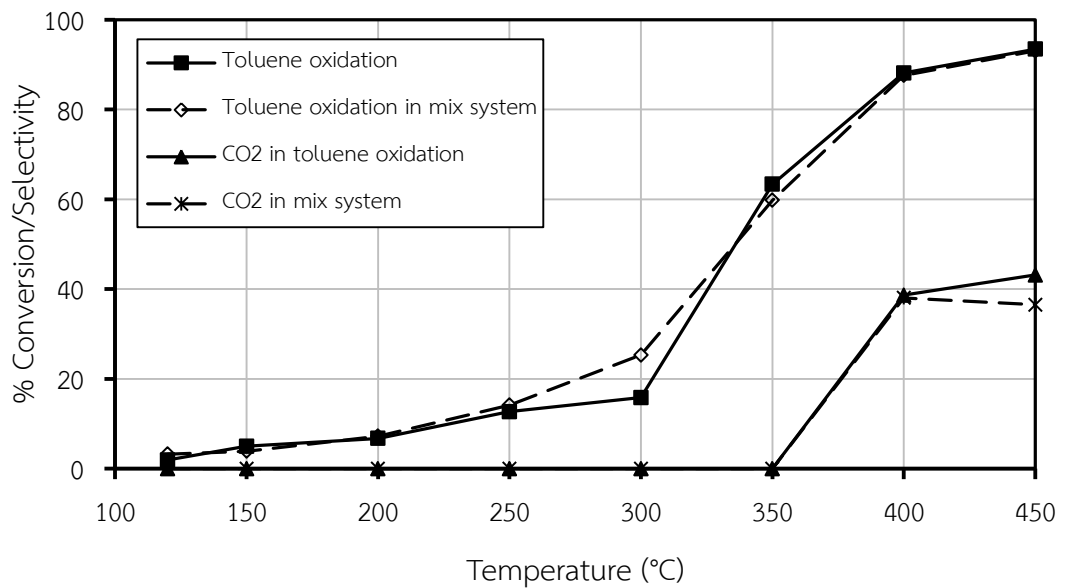
รูปที่ 4.16 ปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) [25]

**ตารางที่ 4.3** ความเข้มข้นของเบนโซไนไทรล์ (Benzonitrile) ที่เกิดขึ้นในระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ

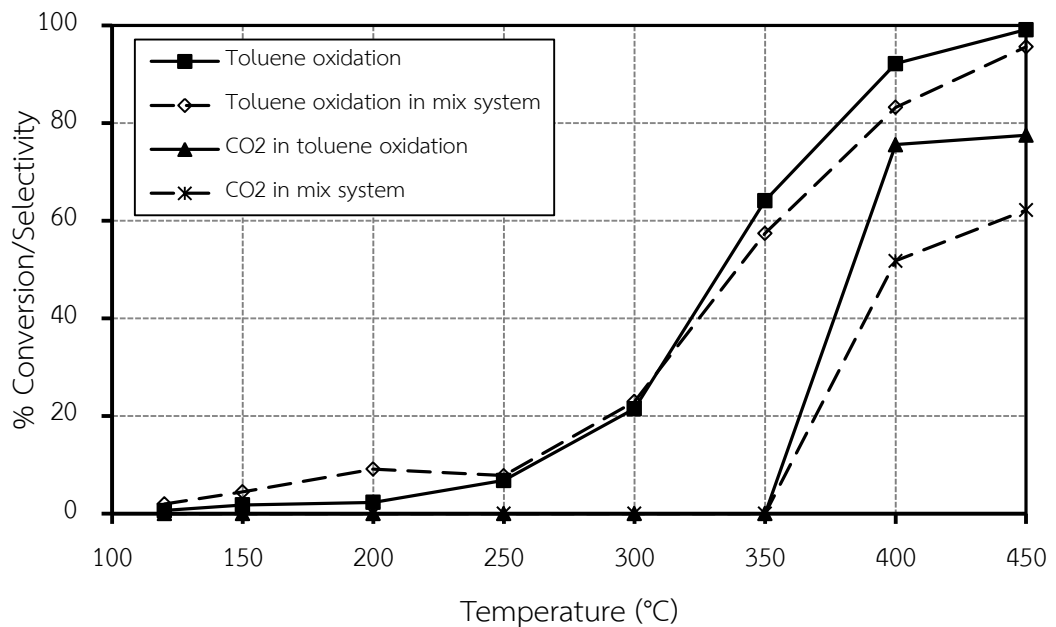
Temperature (°C)	%Benzonitrile selectivity			
	MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> -0.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> -0.60wt%MgO/TiO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub> -1.30wt%MgO/TiO <sub>2</sub>
300	0.39	0.34	0.25	-
350	0.91	0.71	0.57	0.27
400	0.45	0.67	0.94	0.75
450	0.37	0.45	0.39	0.65



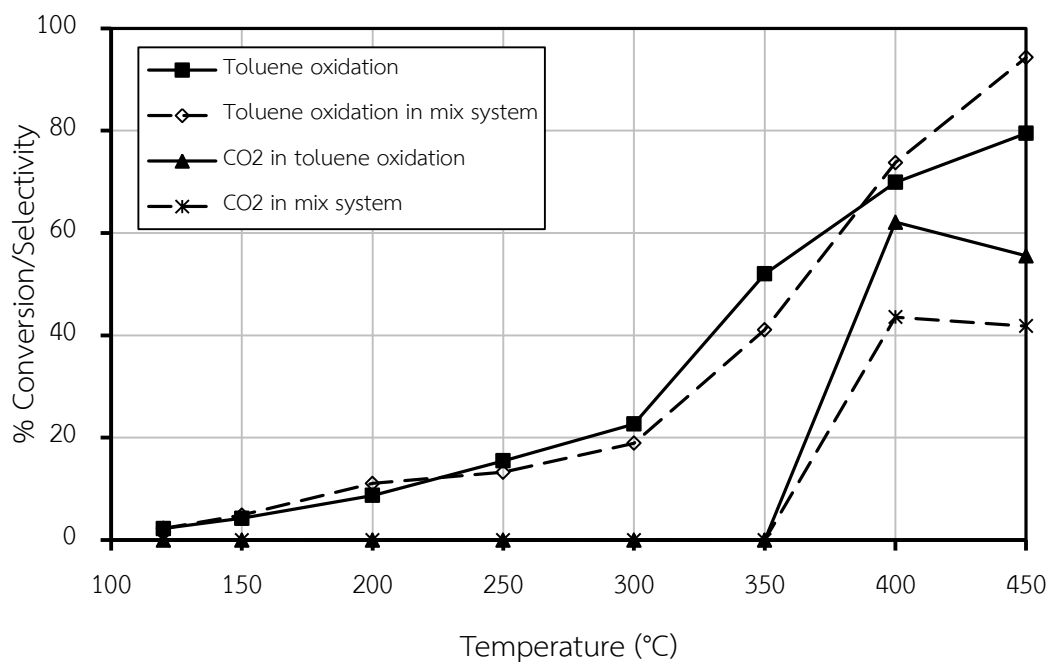
**รูปที่ 4.17** ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion และ %CO<sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน



**รูปที่ 4.18** ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion และ %CO<sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

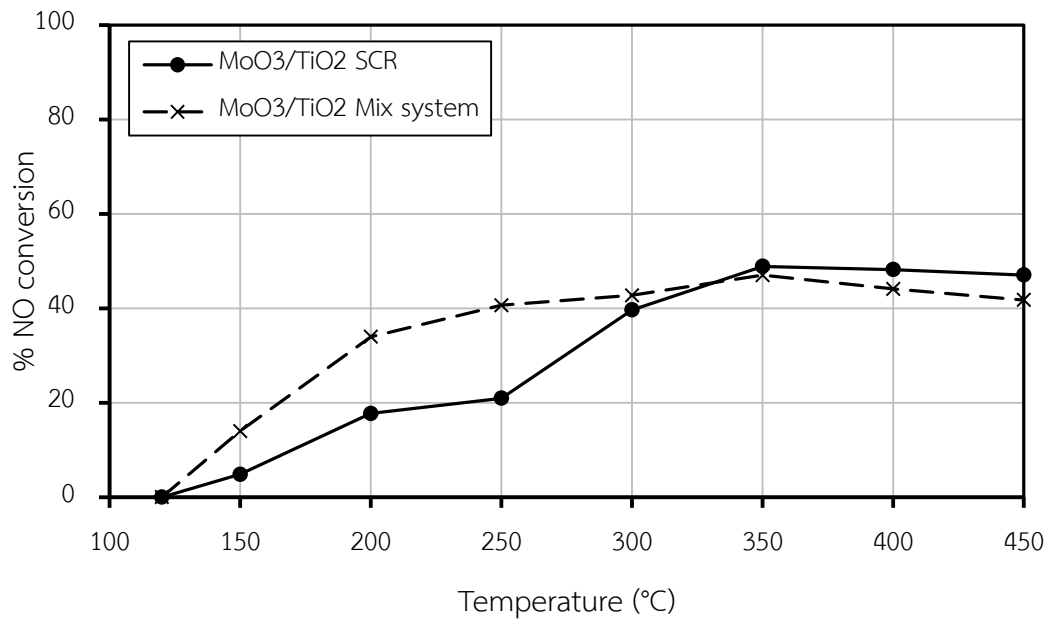


**รูปที่ 4.19** ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion และ %CO<sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

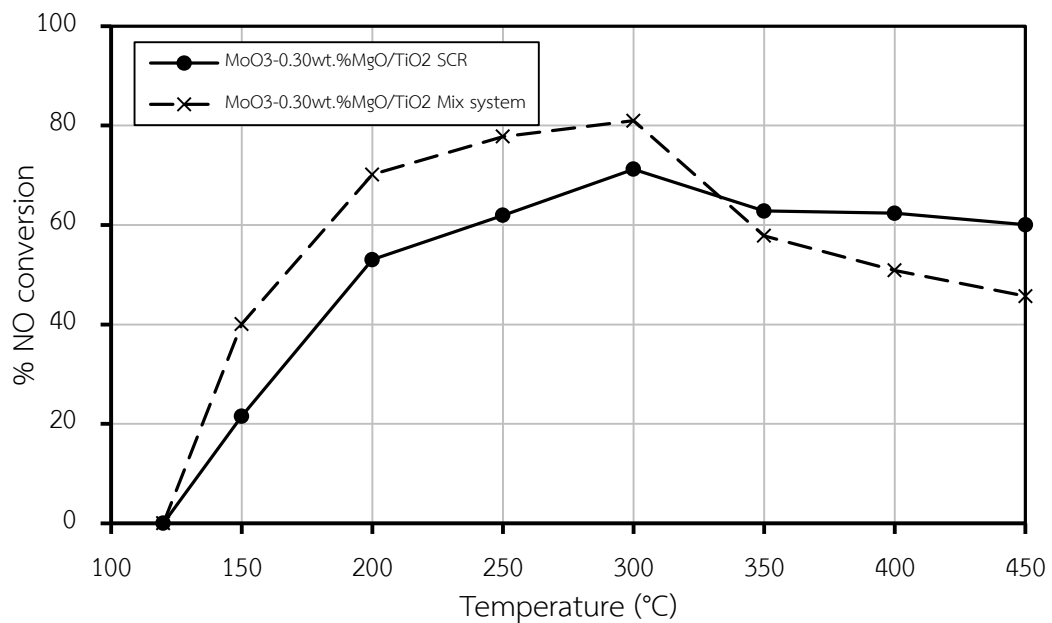


รูปที่ 4.20 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-1.30wt\%MgO/TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %Toluene conversion และ %CO<sub>2</sub> selectivity ผ่านปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

จากรูปที่ 4.21-4.24 แสดงการเปรียบเทียบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือปฏิกิริยารวม พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ %NO conversion ของปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันมีค่ามากกว่าระบบเดี่ยว เนื่องมาจากปริมาณของแอมโมเนียที่ใช้ในการรีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ยังมีปริมาณที่เพียงพอ แต่เมื่ออุณหภูมิ 300°C ขึ้นไปเห็นได้ว่า %NO conversion ของระบบรวมจะลดต่ำลง เนื่องจากแอมโมเนียบางส่วนถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH<sub>3</sub> oxidation) และปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation)

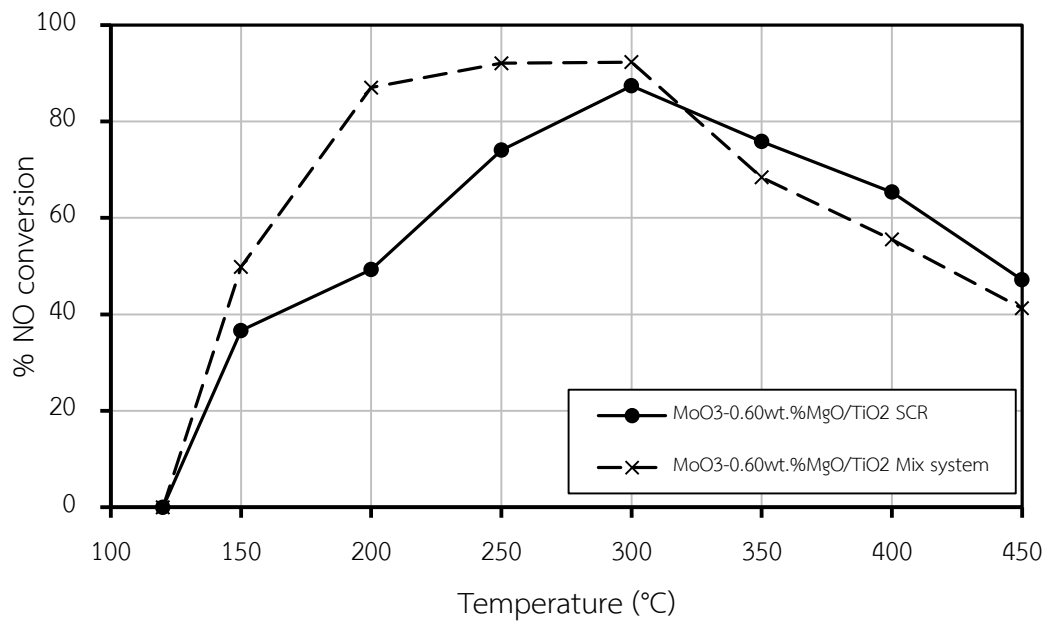


รูปที่ 4.21 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

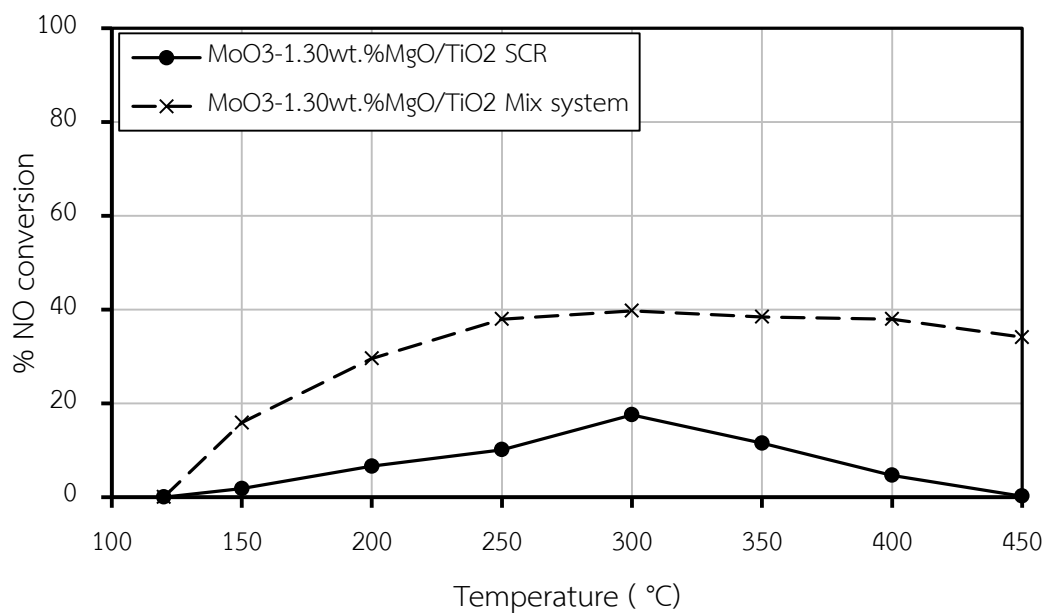


รูปที่ 4.22 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน





รูปที่ 4.23 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน



รูปที่ 4.24 ผลการเปรียบเทียบของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  โดยเปรียบเทียบจาก %NO conversion ผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและผ่านปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน

### 4.3 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองในทั้ง 3 ระบบได้แก่ ปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจง ปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชัน และปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชันที่แสดงในบทที่ 4 นี้ กล่าวโดยสรุปได้ดังนี้

- ตัวเร่งปฏิกริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$  มีความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินได้ในระดับหนึ่งแต่จะเกิด  $\text{CO}_2$  เมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกริยาสูงพอ
- ในปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจงและปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชัน พบว่าการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ลงบนตัวเร่งปฏิกริยา จะส่งผลให้กำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้น
- ในปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชันนั้น พบว่าไม่ส่งผลกระทบต่อความว่องไวในการกำจัดโทลูอิน แม้ว่าค่าการเลือกเกิดเป็น  $\text{CO}_2$  ในช่วงอุณหภูมิสูงลดต่ำลงบ้างแต่การกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ดีขึ้นอย่างชัดเจน
- ในการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  เมื่อปริมาณ  $\text{MgO}$  เพิ่มขึ้น มีแนวโน้มทำให้เกิดเบนโซไนไทรล์ในช่วงอุณหภูมิต่ำลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกริยาที่ไม่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ในขณะที่ในช่วงอุณหภูมิสูงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่เนื่องจากการทดลองนี้การสัมผัสกันระหว่างแก๊สในระบบและตัวเร่งปฏิกริยาค่อนข้างสั้น ถ้าหากให้เวลาสัมผัสนานขึ้นเป็นไปได้อาจเบนโซไนไทรล์จะถูกกำจัดออกไปดังนั้นถ้าย้ายอุณหภูมิการทำปฏิกริยาของ  $\text{MoO}_3\text{-MgO}/\text{TiO}_2$  ไปในช่วงอุณหภูมิ 350-450°C (โดยให้เวลาสัมผัสนานพอ) ก็อาจจะกำจัดได้ทั้งแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์และโทลูอิน และยังเป็นการหลีกเลี่ยงเบนโซไนไทรล์อีกด้วย

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงการสรุปผลการทดลองของงานวิจัยและข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่สามารถนำไปศึกษาต่อในอนาคต

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาความสามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ตัวได้แก่  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  โดยผ่าน 3 ระบบซึ่งได้แก่ ปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจง ปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชัน และปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับโทลูอินออกซิเดชัน ในอุณหภูมิ 120 ถึง  $450^\circ\text{C}$  สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

ในปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชันที่ใช้ในการกำจัดโทลูอิน จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย MgO จะมีค่า %Toluene conversion ที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเสริมด้วย MgO โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำจะเห็นผลไม่ชัดเจนแต่สามารถเห็นผลอย่างชัดเจนในช่วงอุณหภูมิสูง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งที่ได้และไม่ได้รับการเสริมด้วย MgO จะมีความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินได้ในระดับหนึ่งแต่จะเกิด  $\text{CO}_2$  เมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกริยาสูงพอ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย MgO ปริมาณ 0.60 wt% ( $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ) จะทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็น  $\text{CO}_2$  ได้สูงสุด ซึ่งมีปริมาณเท่ากับ 77.55% ที่อุณหภูมิ  $450^\circ\text{C}$

ในปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจงและปฏิกริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกริยาโทลูอินออกซิเดชัน จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการเสริมด้วย MgO ส่งผลให้การกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิสูงได้ดีขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$  สามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น ๆ ดังนั้นปริมาณการเสริมด้วย MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมมีค่าในช่วง 0.30-0.60 wt%

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน จากผลการทดลองพบว่าการกำจัดโทลูอินไม่ส่งผลกระทบต่อเมื่อเกิดปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน แม้ว่าค่าการเลือกเกิดเป็น  $\text{CO}_2$  จะลดต่ำลงบ้างเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิสูง แต่สิ่งที่เห็นได้ชัดเจนของปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันสามารถกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้ดีขึ้น

ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชันจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นคือปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน ให้สารผลิตภัณฑ์คือเบนโซไนโตรลซึ่งมีความเป็นพิษ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  เมื่อปริมาณ  $\text{MgO}$  เพิ่มขึ้น จะทำให้เกิดเบนโซไนโตรลลดลงในช่วงแรกก่อนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ถ้าหากให้เวลาสัมผัสนานขึ้นเป็นไปได้อาจเบนโซไนโตรลจะถูกกำจัดออกไป ดังนั้นถ้าย้ายอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ไปในช่วงอุณหภูมิ  $350\text{-}450^\circ\text{C}$  (โดยให้เวลาสัมผัสนานพอ) ก็อาจจะกำจัดได้ทั้งแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์และโทลูอิน นอกจากนี้ยังเสี่ยงการเกิดเบนโซไนโตรลได้อีกด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมด้วย  $\text{MgO}$  ที่เหมาะสมมีค่าในช่วง  $0.30\text{-}0.60 \text{ wt}\%$  จะกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโทลูอินได้ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิสูง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรรักษาปริมาณ  $\text{MoO}_3$  ในปริมาณอื่น ๆ เพื่อหาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ร่วมกับโทลูอินในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงร่วมกับโทลูอินออกซิเดชันได้ดีที่สุด

## รายการอ้างอิง

- [1] Fu, Z., Guo, M., Liu, C., Ji, N., Song, C., and Liu, Q. Design and Synthesis Functional Selective Catalytic Reduction Catalyst for NO<sub>x</sub> Removal. Procedia Engineering 121 (2015): 952-956.
- [2] Takeuchi, M., Hidaka, M., and Anpo, M. Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO<sub>2</sub>/Y-zeolite hybrid photocatalyst. J Hazard Mater 237-238 (2012): 133-9.
- [3] Qin, Y., Qu, Z., Dong, C., and Huang, N. Effect of pretreatment conditions on catalytic activity of Ag/SBA-15 catalyst for toluene oxidation. Chinese Journal of Catalysis 38(9) (2017): 1603-1612.
- [4] Thetkathuek, A.T. สาร โท ลู อี น: การ ประเมิน การ รับ สัมผัส และ ผล กระทบ ต่อ สุขภาพ Application of the Eco-Industrial Estate for Environmental Management in Community, A case study of Bann Phu Thai Pattana. วารสาร มหาวิทยาลัย นเรศวร (Naresuan University Journal) 20(2) (2013): 101-111.
- [5] Maudhuit, A., Raillard, C., Héquet, V., Le Coq, L., Sablayrolles, J., and Molins, L. Adsorption phenomena in photocatalytic reactions: the case of toluene, acetone and heptane. Chemical Engineering Journal 170(2-3) (2011): 464-470.
- [6] Tongtawee, W. Simultaneous elimination of NO and toluene over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst doped with MgO Chulalongkorn, 2017.
- [7] Zhu, L., Zhong, Z., Yang, H., and Wang, C. Effect of MoO<sub>3</sub> on vanadium based catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature. J Environ Sci (China) 56 (2017): 169-179.
- [8] Phansadsadee, T. 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. Chulalongkorn, 2016.
- [9] Yasadayan, A. Modification MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst by sulfuric acid treatment for the simultaneously removal of nitric oxide and toluene. Chulalongkorn, 2017.

- [10] Lormphongs, S. การ ประเมิน การ รับ สัมผัส สาร โท ลู อี น และ รูป แบบ การ ใช้ ชีวิต ของ พนักงาน เกือบ กวาด ขยะ ของ สำนักงาน เขต แห่ง หนึ่ง ใน เขต กรุงเทพมหานคร. วารสาร สาธารณสุข มหาวิทยาลัย บูรพา 11(2) (2016): 12-21.
- [11] Aboelfetoh, E.F., Fechtelkord, M., and Pietschnig, R. Structure and catalytic properties of MgO-supported vanadium oxide in the selective oxidation of cyclohexane. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 318(1-2) (2010): 51-59.
- [12] Matralis, H., Theret, S., Bastians, P., Ruwet, M., and Grange, P. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia using MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>: Catalyst structure and activity. Applied Catalysis B: Environmental 5(4) (1995): 271-281.
- [13] Lietti, L., Nova, I., and Forzatti, P. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> catalysts. Topics in Catalysis 11(1-4) (2000): 111-122.
- [14] Huang, X., Zhang, S., Chen, H., and Zhong, Q. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A comparative study. Journal of Molecular Structure 1098 (2015): 289-297.
- [15] Qiu, Y., Liu, B., Du, J., Tang, Q., Liu, Z., Liu, R. and Tao, C. The monolithic cordierite supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR. Chemical Engineering Journal 294 (2016): 264-272.
- [16] Mongkhonsi, T., Pimanmas, P., and Praserthdam, P. Selective Oxidation of Ethanol and 1-Propanol over V-Mg-O/TiO<sub>2</sub> Catalyst. Chemistry Letters 29(8) (2000): 968-969.
- [17] Mongkhonsi, T., Umpo, S., and Thongsang, P. Oxidation of anhydrides over MgO promoted cobalt and vanadium oxide catalysts. Chemistry Letters 31(10) (2002): 978-979.
- [18] Zhang, F., Wang, M., Zhu, X., Hong, B., Wang, W., Qi, Z., Xie, W., Ding, J., Bao, J. and Sun, S. Effect of surface modification with H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous toluene. Applied Catalysis B: Environmental 170-171 (2015): 215-224.

- [19] Goto, Y., Shimizu, K.-i., Kon, K., Toyao, T., Murayama, T., and Ueda, W.  $\text{NH}_3$ -efficient ammoxidation of toluene by hydrothermally synthesized layered tungsten-vanadium complex metal oxides. Journal of Catalysis 344 (2016): 346-353.
- [20] Tsoncheva, T., Ivanova, L., Minchev, C., and Froba, M. Cobalt-modified mesoporous  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{CeO}_2$  oxides as catalysts for methanol decomposition. J Colloid Interface Sci 333(1) (2009): 277-84.
- [21] Kong, M., Fei, J., Wang, S., Lu, W., and Zheng, X. Influence of supports on catalytic behavior of nickel catalysts in carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass gasification. Bioresour Technol 102(2) (2011): 2004-8.
- [22] Thyssen, V.V., Georgetti, F., and Assaf, E.M. Influence of  $\text{MgO}$  content as an additive on the performance of  $\text{Ni/MgO/SiO}_2$  catalysts for the steam reforming of glycerol. International Journal of Hydrogen Energy 42(27) (2017): 16979-16990.
- [23] Qiu, L., Wang, Y., Pang, D., Ouyang, F., and Zhang, C.  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Mn-Co-Ce}$  supported on  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  with high sulfur durability for low-temperature SCR of  $\text{NO}$  with  $\text{NH}_3$ . Catalysis Communications 78 (2016): 22-25.
- [24] Yang, M., Zhang, L., Jin, B., Huang, L., and Gan, Y. Enhanced photoelectrochemical and water splitting activity of self-ordered  $\text{MoO}_3$ - $\text{TiO}_2$  nanotubes. Applied Surface Science 364 (2016): 410-415.
- [25] Teimouri A., Najari B., Najafi Chermahini A., Salavati H., and Fazel-Najafabadi M. Characterization and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on  $\text{ZrO}_2$ - $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  for ammoxidation of toluene. RSC Adv. 4(2014): 37679-37686.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**



## ภาคผนวก ก

### การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) ได้แก่  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt\%MgO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt\%MgO}/\text{TiO}_2$  และ  $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt\%MgO}/\text{TiO}_2$  โดยวิธีการเตรียมจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ซึ่งได้แก่ การเติมปริมาณโมลิตินัมออกไซด์ ( $\text{MoO}_3$ ) ปริมาณ 11 wt% บนตัวรองรับไททาเนีย ( $\text{TiO}_2$ ) และการเสริมด้วยปริมาณ MgO ปริมาณ 0.30 wt%, 0.60 wt% และ 1.30 wt% ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

#### ก.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  11 wt% โดยใช้ตัวรองรับไททาเนีย 2.5 กรัม

ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

1. สารตั้งต้นแอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต ( $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) มวลโมเลกุลเท่ากับ 1251.98 g/mol
2. โลหะออกไซด์  $\text{MoO}_3$  มวลโมเลกุลเท่ากับ 143.94 g/mol

จากสูตรการคำนวณ

$$\frac{x}{2.5+x} = 0.11$$

จะได้  $x = 0.3090$  กรัม

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

การเตรียม  $\text{MoO}_3$  143.94 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น  $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\frac{1251.98}{7} = 178.85$  กรัม

ถ้าต้องการเตรียม  $\text{MoO}_3$  0.3090 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น  $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.3839 กรัม

ดังนั้นต้องใช้สารตั้งต้นปริมาณ 0.3839 กรัมและตัวรองรับไททาเนียปริมาณ 2.5 กรัม

## ก.2 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่มีการเสริมด้วย MgO

ยกตัวอย่างการเสริมด้วย 1.30 wt%MgO ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  11 wt% ที่มีการเสริมด้วย 1.30 wt%MgO บนตัวรองรับ ไททาเนีย 1.5 กรัม

ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

1.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$       มวลโมเลกุลเท่ากับ 256.41 g/mol

2. MgO      มวลโมเลกุลเท่ากับ 40.31 g/mol

จากสูตรการคำนวณ

$$\frac{x}{1.5+x} = 0.013$$

จะได้  $x = 0.02$  กรัม

ถ้าตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  2.5 กรัม

จะมี  $\text{TiO}_2 + \text{MoO}_3$  2.8839 กรัม

ถ้าตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  1.5 กรัม

จะมี  $\text{TiO}_2 + \text{MoO}_3$  1.7303 กรัม

จากสูตรคำนวณ

$$\frac{x}{1.7303+x} = 0.013$$

จะได้  $x = 0.0228$  กรัม

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

การเตรียม MgO 40.31 กรัม      ต้องใช้สารตั้งต้น  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  256.41 กรัม

ถ้าต้องการเตรียม MgO 0.0228 กรัม      ต้องใช้สารตั้งต้น  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1450 กรัม

ดังนั้นต้องใช้สารตั้งต้นปริมาณ 0.1450 กรัมและตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ปริมาณ 1.7303 กรัม

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณการเตรียมวิเคราะห์และผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

#### ข.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาปริมาณ Mo ด้วยเทคนิค ICP

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP โดยใช้ Standard Mo ที่มีความเข้มข้น 100 ppm (100 mg/1000mL) สำหรับวิเคราะห์ปริมาณ Mo ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม	มี $\text{MoO}_3$ 0.11 กรัม
จาก $\text{MoO}_3$ มวลโมเลกุล 144 g/mol	มี Mo มวลโมเลกุล 95 g/mol
$\text{MoO}_3$ (11 wt%) 0.11 กรัม	มี Mo 0.07257 กรัม
ดังนั้น Mo 0.07257 กรัม (72.57 mg)	ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ) 1 กรัม
Mo 100 mg/1000 mL	ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ) 1.378 กรัม

ต้องการเตรียมสารละลายเพื่อวิเคราะห์ ICP ปริมาตร 100 mL

ดังนั้นจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ) 0.1378 กรัมละลายกับกรดกำมะถัน ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ปริมาณ 20 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

## ข.2 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์หาปริมาณ Mg ด้วยเทคนิค ICP

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP โดยใช้ Standard Mg ที่มีความเข้มข้น 10 ppm (10 mg/1000mL) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณ Mg ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3$ -0.30wt%MgO/TiO<sub>2</sub>,  $\text{MoO}_3$ -0.60wt%MgO/TiO<sub>2</sub> และ  $\text{MoO}_3$ -1.30wt%MgO/TiO<sub>2</sub>

ยกตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณ Mg ที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3$ -1.30wt%MgO/TiO<sub>2</sub>

ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณ

1. MgO      มวลโมเลกุล 40.3044 g/mol

2. Mg        มวลโมเลกุล 24.3050 g/mol

ถ้า MgO 1.30 wt% (0.013 กรัม)      มี Mg  $7.84 \times 10^{-3}$  กรัม

จะได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม      จะมี MgO 0.013 กรัม

แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม      จะมี Mg  $7.84 \times 10^{-3}$  กรัม

จาก Mg  $7.84 \times 10^{-3}$  กรัม      ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม

ดังนั้น Mg (10 mg/1000 mL)      ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.27 กรัม

ต้องการเตรียมสารละลายเพื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ICP ปริมาตร 100 mL

ดังนั้นจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{MoO}_3$ -1.30wt%MgO/TiO<sub>2</sub>) 0.1270 กรัมละลายกับกรดกำมะถัน

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ปริมาณ 20 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร

## ภาคผนวก ค

### ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค ICP

#### ค.1 การคำนวณหาปริมาณ Mo ด้วยเทคนิค ICP

การคำนวณหาปริมาณ Mo ด้วยเทคนิค ICP ทำได้ดังนี้ โดยยกตัวอย่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.265 กรัม	มีความเข้มข้น	87.81 mg/L
ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม	มีความเข้มข้น	0.0694 g/L
จาก Mo มวลโมเลกุล 95 g/mol	$\text{MoO}_3$ มวลโมเลกุล 144 g/mol	
จะได้ Mo 0.0694 g/L	$\text{MoO}_3$ 0.1052 g/L เท่ากับ 10.52 %	
ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ มีปริมาณ $\text{MoO}_3$ เท่ากับ 10.52 wt%		

#### ค.2 การคำนวณปริมาณ Mg ด้วยเทคนิค ICP

การคำนวณหาปริมาณ Mo ด้วยเทคนิค ICP ทำได้ดังนี้ โดยยกตัวอย่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3$ -1.30wt.%  $\text{MgO}/\text{TiO}_2$

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.681 กรัม	มีความเข้มข้น	113.9 mg/L
ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม	มีความเข้มข้น	0.0678 g/L
จาก Mo มวลโมเลกุล 95 g/mol	$\text{MoO}_3$ มวลโมเลกุล 144 g/mol	
จะได้ Mo 0.0678 g/L	$\text{MoO}_3$ 0.1028 g/L เท่ากับ 10.28 %	
ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ มีปริมาณ $\text{MoO}_3$ เท่ากับ 10.28 wt%		

การคำนวณหาปริมาณ Mg ด้วยเทคนิค ICP ทำได้ดังนี้ โดยยกตัวอย่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3$ -1.30wt%MgO/ $\text{TiO}_2$

ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.681 กรัม	มีความเข้มข้น	13.63 mg/L
ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม	มีความเข้มข้น	0.0081 g/L
จาก Mg มวลโมเลกุล 24.3050 g/mol	$\text{MgO}$ มวลโมเลกุล 40.3044 g/mol	
จะได้ Mg 0.0081 g/L	$\text{MgO}$ 0.0134 g/L เท่ากับ 1.34 %	
ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3$ -1.30wt%MgO/ $\text{TiO}_2$ มีปริมาณ MgO เท่ากับ 1.34 wt%		

## ภาคผนวก ง

### การคำนวณการเตรียมและผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption

#### ง.1 การคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Pyridine adsorption

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Pyridine adsorption เพื่อหาค่าความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Flame ionization Detector (FID) โดยมีอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 50 kPa และอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 25 mL/min และใช้อุณหภูมิคอลัมน์และตัวตรวจวัด 150°C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมและจากนั้นทำการเตรียมสารละลายไพริดีนโดยเริ่มจากนำไพริดีนไปชั่ง 0.9961 กรัมและนำมาปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน 5 mL จากนั้นฉีดไพริดีนที่เตรียมได้ครั้งละปริมาณ 0.4 µL เข้าเครื่อง Gas Chromatograph ไปเรื่อย ๆ จนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบดูดซับสารไพริดีนจนอิ่มตัว จากนั้นทำการคำนวณหาปริมาณสารไพริดีนที่ถูกสารตัวอย่างดูดซับได้ โดยการกำหนดให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่สารไพริดีนดูดซับได้อิ่มตัวเป็นค่ามาตรฐาน จากนั้นนำผลรวมของผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัวแล้วมาเทียบกับค่ามาตรฐาน

สูตรการคำนวณปริมาณสารไพริดีนที่ฉีดในแต่ละครั้ง ครั้งละ 0.4 µL

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

$$\text{ปริมาณไพริดีนที่ฉีดในแต่ละเข็ม} = \frac{0.9961 \times 0.4 \times 10^{-6}}{79.099 \times 10^{-3}} = 1 \mu\text{mol}$$

ดังนั้นปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละครั้งเท่ากับ 1 µmol

ตัวอย่าง การคำนวณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-0.30wt\%MgO/TiO}_2$  ด้วยเทคนิค pyridine adsorption

**ตารางที่ ง.1** พื้นที่ใต้กราฟของไพริดีนที่อ่านได้จากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด FID

จำนวนครั้งที่ฉีด	พื้นที่ใต้กราฟ	Delta
1	171879	160064
2	109865	222078
3	111182	220761
4	124312	207631
5	157794	174149
6	162359	169584
7	187313	144630
8	187250	144693
9	220323	111620
10	286787	45156
11	298107	33836
12 (จุดอิมมิตัว)	331943	0
	Sum	1634202

โดยการคำนวณจะใช้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่สารไพริดีนดูดได้อิมมิตัวมีค่าเท่ากับ 331943 เป็นค่ามาตรฐาน ซึ่งเท่ากับปริมาณไพริดีน 1  $\mu\text{mol}$  ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-0.30wt\%MgO/TiO}_2$  ดูดซับไพริดีนได้ทั้งหมดมีพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 1634202 จะได้ปริมาณไพริดีนที่ถูกตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-0.30wt\%MgO/TiO}_2$  ดูดซับเท่ากับ 48.60  $\mu\text{mol}$

## ภาคผนวก จ

### การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

#### จ.1 กราฟมาตรฐานโทลูอิน (calibration curve of toluene)

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอิน (calibration curve of toluene) เริ่มจากการชั่งโทลูอิน 0.1204 กรัมลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 250 mL จากนั้นเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อยเพื่อช่วยให้โทลูอินสามารถละลายในน้ำได้ จากนั้นใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรเป็น 250 mL โดยความเข้มข้นของโทลูอินในสารละลายสามารถคำนวณได้จากสมการ จ.1 และผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้น 30-700 ppm แสดงในตารางที่ จ.1

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

ตัวอย่าง การคำนวณการฉีดโทลูอินปริมาณ 0.3  $\mu\text{L}$

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

ตารางที่ จ.1 ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)

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



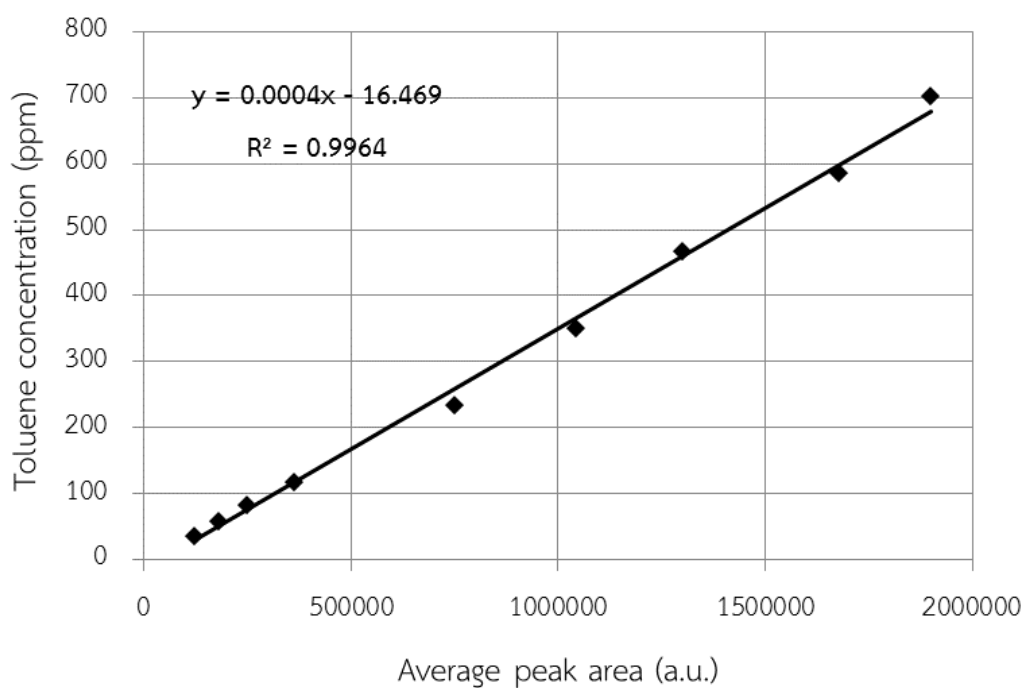
ความเข้มข้นของโทลูอีน ;  $C_t$  (mol/ml) =  $\frac{\text{g of toluene}}{\text{M.W. of toluene} \times V}$

ปริมาณโทลูอีนที่ฉีด ;  $V_{t_{inj}}$

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

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

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



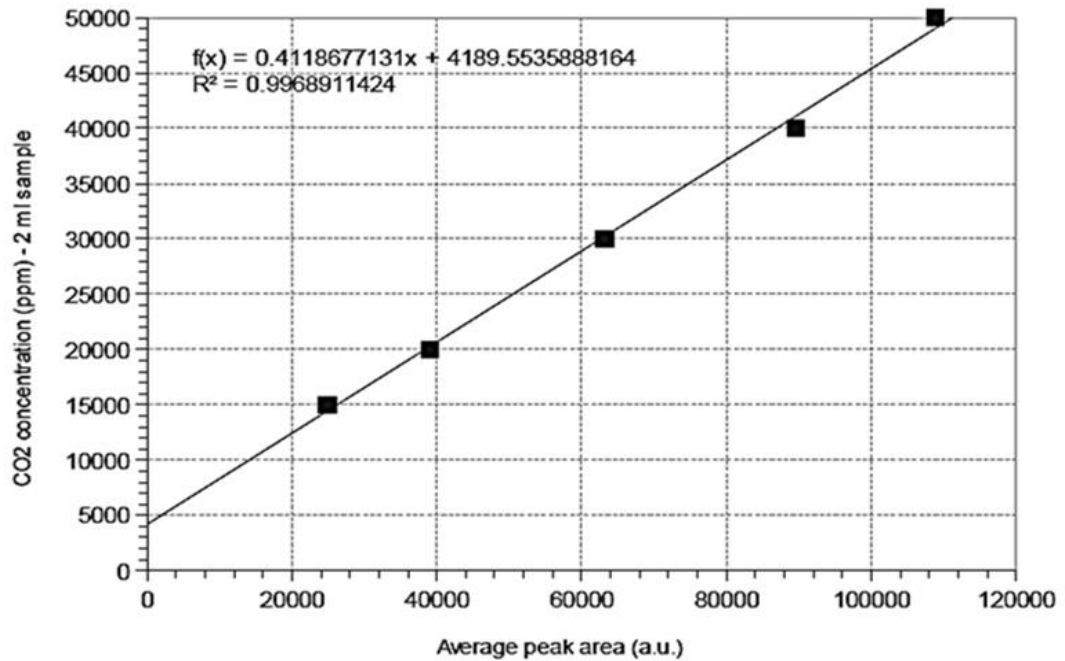
รูปที่ จ.1 กราฟมาตรฐานของโทลูอีนที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-700 ppm

## จ.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ (calibration curve of CO<sub>2</sub>)

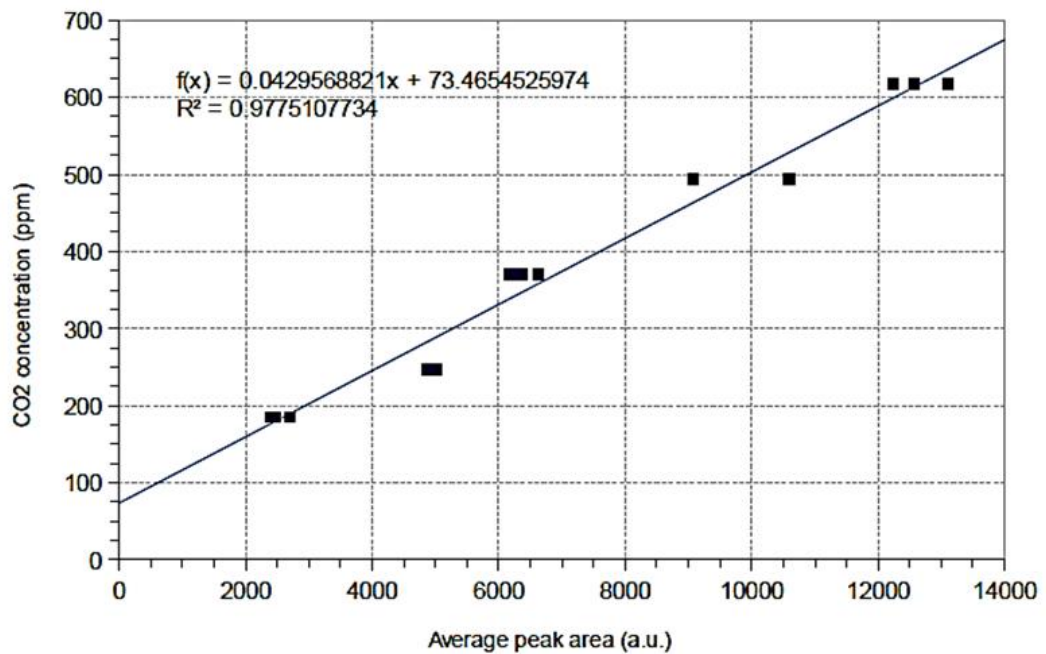
การสร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ (calibration curve of CO<sub>2</sub>) ทำโดยการฉีดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ความเข้มข้น 100%) ที่ปริมาตรต่าง ๆ โดยใช้เข็มขนาด 100  $\mu$ L ใช้เครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด TCD อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C และอุณหภูมิ TCD 150°C จากนั้นคำนวณว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ฉีดไปเมื่อเทียบกับกรณีที่ฉีดด้วยเข็มขนาด 2 mL จะเทียบความเข้มข้นเป็นหน่วย ppm โดยค่าพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง แสดงในตารางที่ จ.2 และกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูงและต่ำดังแสดงในรูปที่ จ.2 และ จ.3 ตามลำดับ

ตารางที่ จ.2 พื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง

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



รูปที่ จ.2 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000-50000 ppm) TCD current 100 mA



รูปที่ จ.3 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm) TCD current 120 mA

จากรูปที่ จ.3 กราฟมาตรฐานของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ทำโดยการนำสารละลาย ammonium bicarbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  มวลโมเลกุล 79.056 g/mol) ความเข้มข้น 0.1 mol/L ฉีดเข้าไปในคอลัมน์ Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดชนิด TCD ปริมาตร 0.3-1.0  $\mu\text{L}$  เมื่อได้รับความร้อน (สูงกว่า  $50^\circ\text{C}$ ) สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ จ.2 และผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำดังแสดงในตารางที่ จ.3



ตารางที่ จ.3 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ

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

### จ.3 กราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์ (calibration curve of benzonitrile)

การสร้างกราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์ (calibration curve of benzonitrile) ทำโดยการเตรียมเบนโซไนไตรล์ปริมาณ 0.0393 กรัมลงใน volumetric flask จากนั้นปรับปริมาตรเป็น 250 mL โดยใช้น้ำกลั่น โดยตารางที่ จ.4 แสดงการคำนวณความเข้มข้นของเบนโซไนไตรล์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm) และรูปที่ จ.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของเบนโซไนไตรล์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ตารางที่ จ.4 การคำนวณกราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์

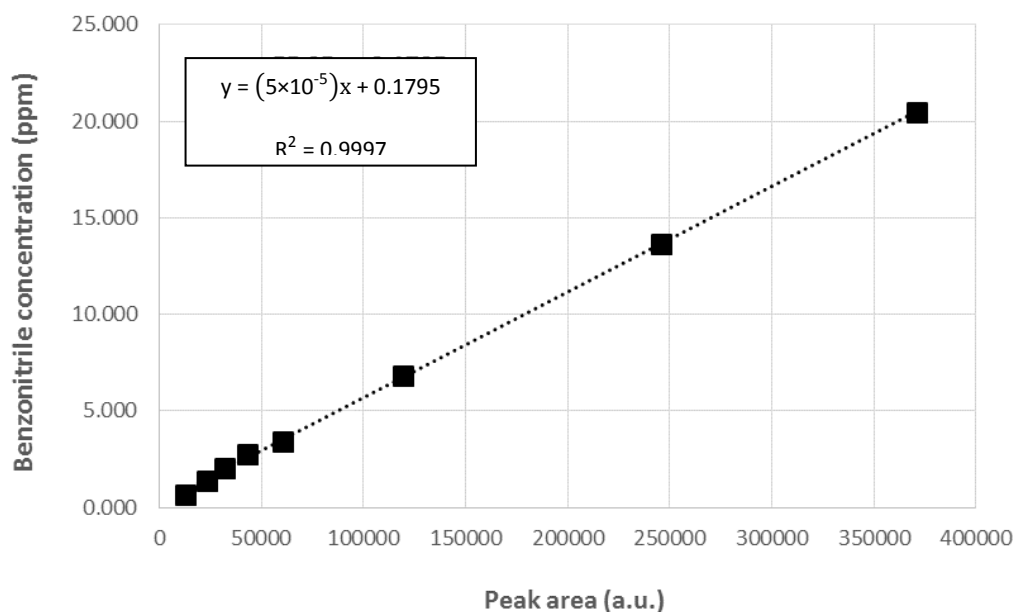
Benzo nitrile (g)	Volume (ml)	C <sub>B</sub> (mol/l)	V <sub>Binj</sub> (ml)	N <sub>T</sub> (mol)	%N <sub>T</sub> (mol%)	Benzo nitrile (ppm)
0.0393	250	1.52444E-06	0.00002	3.04888E-11	6.83E-05	0.68
0.0393	250	1.52444E-06	0.00004	6.09775E-11	0.000137	1.37
0.0393	250	1.52444E-06	0.00006	9.14663E-11	0.000205	2.05
0.0393	250	1.52444E-06	0.00008	1.21955E-10	0.000273	2.73
0.0393	250	1.52444E-06	0.0001	1.52444E-10	0.000341	3.41
0.0393	250	1.52444E-06	0.0002	3.04888E-10	0.000683	6.83
0.0393	250	1.52444E-06	0.0004	6.09775E-10	0.001366	13.66
0.0393	250	1.52444E-06	0.0006	9.14663E-10	0.002049	20.49

ความเข้มข้นของเบนโซไนไตรล์ ; C<sub>B</sub> (mol/ml) =  $\frac{\text{g of benzonitrile}}{\text{M.W. of benzonitrile} \times V}$

ปริมาณเบนโซไนไตรล์ที่ฉีด ; V<sub>Binj</sub>

จำนวนโมลของเบนโซไนไตรล์ทั้งหมด ; N<sub>T</sub> (mol) = C<sub>T</sub> × V<sub>t<sub>inj</sub></sub>

เปอร์เซ็นต์โมลของเบนโซไนไตรล์ทั้งหมด ; %N<sub>T</sub> = N<sub>T</sub> × 22400 × 100



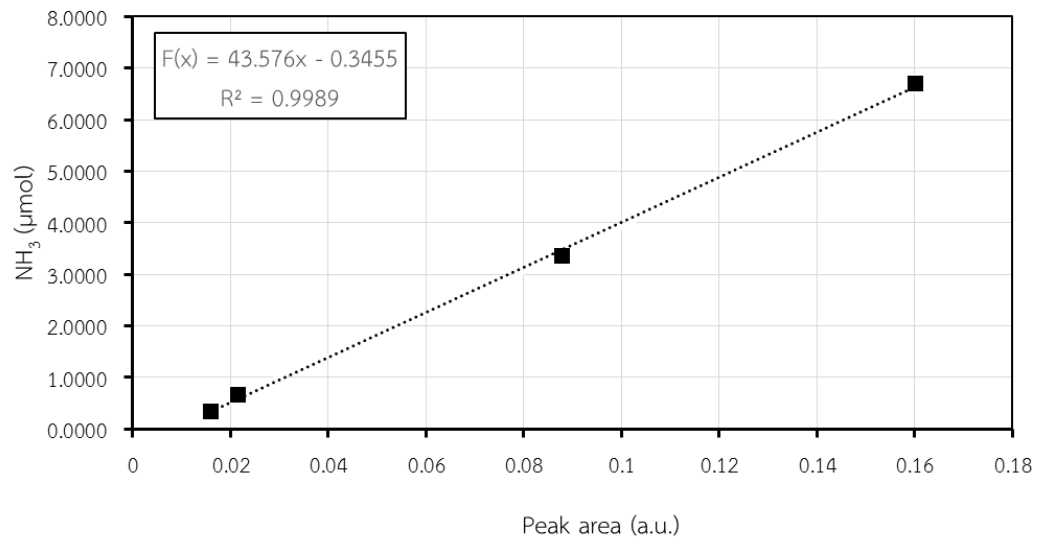
รูปที่ จ.4 กราฟมาตรฐานของเบนโซไนไตรล์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

#### จ.4 กราฟมาตรฐานการคายซับของแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) จากเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD

เทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาปริมาณและความแรงของตำแหน่งกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตารางที่ จ.5 แสดงการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และการสร้างกราฟมาตรฐานจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> ดังแสดงในรูปที่ จ.5

ตารางที่ จ.5 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH<sub>3</sub> และความเข้มข้นของ NH<sub>3</sub> ที่ปริมาตรต่าง ๆ

Peak area	NH <sub>3</sub> concentration (μmol)				
	0.2009	0.3348	0.6696	3.3482	6.6964
Volume (μL)	30	50	100	500	1000
Average area	0.014696	0.015901	0.021434	0.087758	0.160183



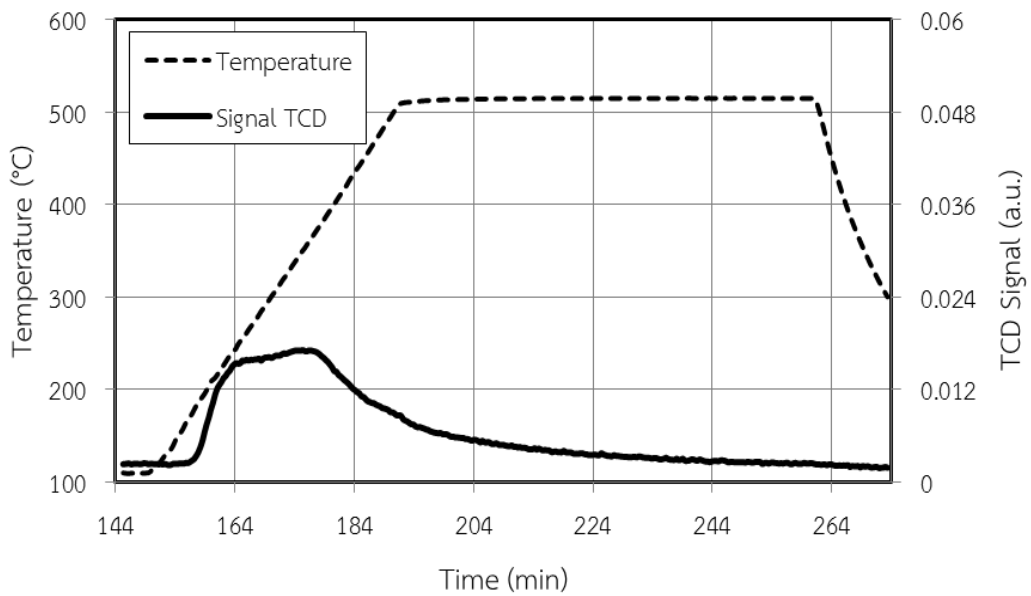
รูปที่ จ.5 กราฟมาตรฐานของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่าง ๆ



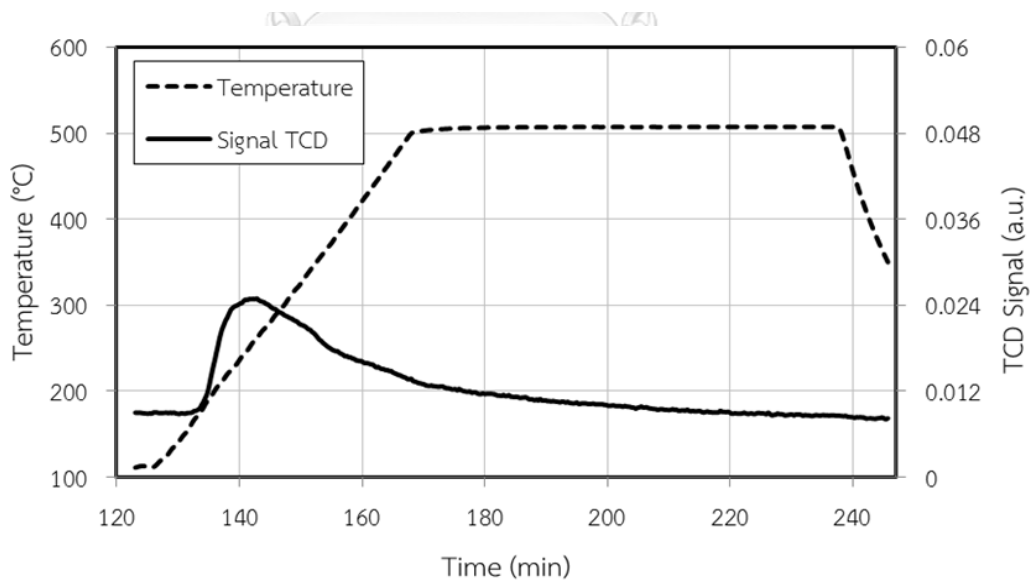
ภาคผนวก ฉ

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) จากเทคนิค

NH<sub>3</sub>-TPD

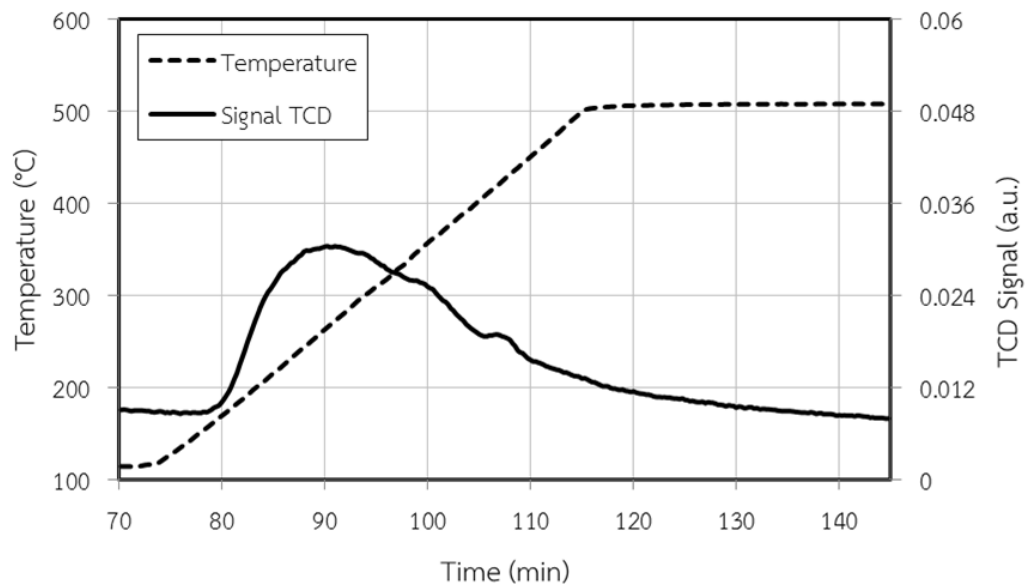


รูปที่ ฉ.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) จากเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD



รูปที่ ฉ.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO<sub>3</sub>-0.60wt%MgO/TiO<sub>2</sub> ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) จากเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD





รูปที่ ๓.3 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt\%MgO/TiO}_2$  ด้วยการคายซับของแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) จากเทคนิค  $\text{NH}_3\text{-TPD}$



**ภาคผนวก ข**  
**ข้อมูลผลการทดลอง**

**ตารางที่ ข.1** ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

Temp (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conv.	%CO <sub>2</sub> selectivity	%NO conv.	%Toluene conv.	%CO <sub>2</sub> selectivity	%NO conv.
120	4.57	0	0	4.56	0	0
150	7.63	0	4.87	7.07	0	14.01
200	13.73	0	17.74	13.07	0	33.99
250	18.77	0	20.95	16.02	0	40.66
300	36.83	0	39.67	34.76	0	42.75
350	85.83	0	48.91	70.52	0	47.04
400	88.85	38.33	48.23	96.02	27.41	44.1
450	91.17	48.27	47.05	97.17	35.74	41.77

**ตารางที่ ข.2** ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}0.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$

Temp (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conv.	%CO <sub>2</sub> selectivity	%NO conv.	%Toluene conv.	%CO <sub>2</sub> selectivity	%NO conv.
120	1.92	0	0	3.23	0	0
150	4.99	0	21.54	3.88	0	40.08
200	6.75	0	53.02	7.25	0	70.14
250	12.68	0	61.96	14.17	0	77.78
300	15.83	0	71.22	25.30	0	80.97
350	63.36	0	62.80	59.79	0	57.83
400	88.15	38.66	62.37	87.59	38.03	50.88
450	93.46	43.15	60.03	93.04	36.53	45.69

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}0.60\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$

Temp (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conv.	%CO <sub>2</sub> selectivity	%NO conv.	%Toluene conv.	%CO <sub>2</sub> selectivity	%NO conv.
120	0.61	0	0	1.94	0	0
150	1.77	0	36.63	4.45	0	49.84
200	2.30	0	49.29	9.10	0	87.04
250	6.79	0	74.04	7.75	0	92.10
300	21.48	0	87.41	22.96	0	92.32
350	64.12	0	75.84	57.43	0	68.40
400	92.22	75.60	65.37	83.25	51.78	55.52
450	99.15	77.55	47.18	95.66	62.18	41.25

ตารางที่ ข.4 ข้อมูลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3\text{-}1.30\text{wt}\%\text{MgO}/\text{TiO}_2$

Temp (°C)	Reaction (% Conversion)					
	Toluene oxidation		SCR	Toluene oxidation and SCR		
	%Toluene conv.	%CO <sub>2</sub> selectivity	%NO conv.	%Toluene conv.	%CO <sub>2</sub> selectivity	%NO conv.
120	2.25	0	0	2.26	0	0
150	4.25	0	1.80	4.86	0	15.87
200	8.71	0	6.58	11.05	0	29.58
250	15.46	0	10.10	13.26	0	37.98
300	22.65	0	17.57	18.92	0	39.76
350	52.02	0	11.50	41.08	0	38.46
400	69.90	62.10	4.65	73.75	43.55	37.98
450	79.46	55.56	0.20	94.31	41.82	34.1

\*หมายเหตุ : conv.= conversion

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว ภัทราพร แก้วมณี เกิดวันที่ 17 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2537 ภูมิลำเนาอยู่ที่ 126/6 หมู่ 2 ต.บางบ่อ อ.บางบ่อ จ.สมุทรปราการ จบการศึกษาในระดับมัธยมศึกษาที่โรงเรียนบางบ่อวิทยาคม ระดับมัธยมศึกษาที่โรงเรียนนวมินทราชินูทิศ สวนกุหลาบวิทยาลัย สมุทรปราการ และสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2558 และในปัจจุบันได้เข้าศึกษาอยู่ในระดับชั้นปริญญาโท หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2559





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**