

การประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา
 V_2O_5/TiO_2

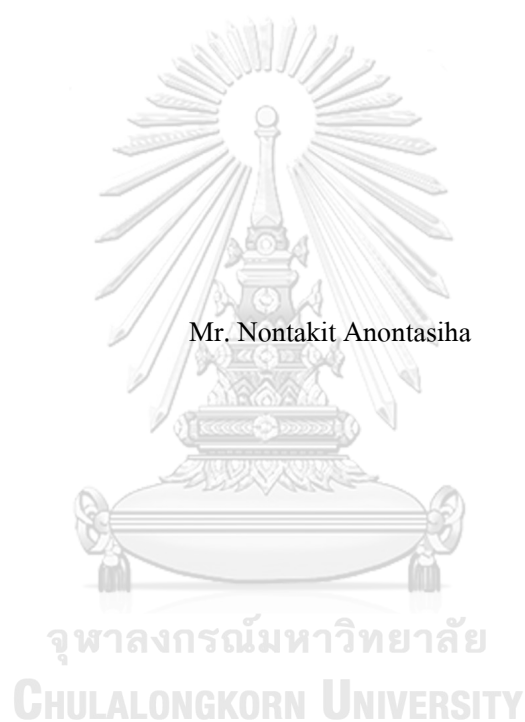


วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2563
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Kinetic Parameters Evaluation of Toluene Oxidation over V_2O_5/TiO_2 Catalyst



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

Department of Chemical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2020

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการ ออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2
โดย	นายนนทกิจ อนนทสีหะ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ
.....	
(ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล กิตติสุขภกร)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.อนงค์นาฏ สมหวังชนโรจน์)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ)	

นันทกิจ อนนทลีหะ : การประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 . (Kinetic Parameters Evaluation of Toluene Oxidation over V_2O_5/TiO_2 Catalyst) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ชราธร มงคลศรี

งานวิจัยนี้ทำการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกและวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิค SEM-EDX, nitrogen physisorption, XRD และ NH_3 -TPD สำหรับการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ปริมาณ 0.1 g กระทำในช่วงอุณหภูมิ $150^\circ C - 300^\circ C$ ความดันบรรยากาศ อัตราการไหลรวมของแก๊สอยู่ในช่วง 180 – 200 ml/min ส่วนประกอบของแก๊สเข้าเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วย โทลูอิน 800-1000 ppm และอากาศที่มีความเข้มข้นออกซิเจน 3, 12 และ 21 % นอกจากนี้ยังมีการเติม SO_2 0, 25 และ 50 ppm และ NO 100 ppm ร่วมด้วยเพื่อดูผลต่อปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่า SO_2 สามารถช่วยลดค่าพลังงานกระตุ้น E_a ของปฏิกิริยาได้เล็กน้อยทำให้ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินเพิ่มขึ้นแต่ผลที่ได้มีค่าไม่เด่นชัดเมื่อเทียบกับผลของการเพิ่มความเข้มข้น O_2 โดยค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่คำนวณได้มีค่าอยู่ในช่วง 53-59 kJ/mol ณ 3 % O_2 , 44-46 kJ/mol ณ 12 % O_2 and 40-42 kJ/mol ณ 21 % O_2 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อมี NO ในระบบค่าการออกซิไดซ์โทลูอินจะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดและยังพบว่าเกิดปฏิกิริยาอื่นเกิดร่วมด้วยในช่วงอุณหภูมิต่ำ ($150-250^\circ C$) โดยปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นนี้ช่วยในการออกซิไดซ์โทลูอินเหมือนกันและมีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำกว่าปฏิกิริยาหลัก นอกจากนี้ยังตรวจไม่พบ CO_2 ในระบบแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดที่หมู่เมทิลเป็นหลัก นอกจากการทดลองแล้วยังได้ทำการใช้โปรแกรม GNU-Octave เพื่อคำนวณผลของค่า WHSV ต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินในระบบโดยใช้แบบจำลอง pseudo-homogeneous แบบหนึ่งมิติซึ่งได้ผลว่าเมื่อเพิ่มค่า WHSV จะส่งผลให้ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินลดลง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2563

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6270127021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: SCR; Toluene; Oxidation; Multi-functional reactor; V2O5.

Nontakit Anontasiha : Kinetic Parameters Evaluation of Toluene Oxidation over V₂O₅/TiO₂ Catalyst. Advisor: Assoc. Prof. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D.

This research aims to evaluate the kinetic parameters of toluene oxidation over the V₂O₅/TiO₂ catalyst designed for the removal of NO. The catalyst was prepared by the wet impregnation method and was characterized by SEM-EDX, nitrogen physisorption, XRD, and NH₃-TPD techniques. The catalytic performance was investigated in the temperature range 150-300°C and atmospheric pressure, the concentrations of O₂ were set at 3, 12, and 21 vol%. The effects of SO₂ and NO concentration on the reaction rate were also investigated by mixing SO₂ at the concentrations of 0, 25, and 50 ppm and NO at the concentration of 100 ppm. 0.1 g of catalyst was used in each experiment and the total gas flow rate was varied between 150-200 ml/min. The result showed that SO₂ can slightly increase the conversion rate of toluene. The effects of SO₂, however, are less pronounced than the effect of O₂ concentration. The activation energy of the reaction was found to be in the ranges 53-59 kJ/mol at 3 % O₂, 44-46 kJ/mol at 12 % O₂, and 40-42 kJ/mol at 21 % O₂. The result also showed that the conversion rate of toluene increased significantly in the presence of NO. There was another side reaction for the conversion of toluene, which appeared at low temperatures (150-250 °C). This side reaction has lower activation energy than the main reaction. The presence of CO₂ was not detected in these experiments. The effects of WHSV on toluene conversion are also investigated using a pseudo-homogeneous one-dimensional model which showed that increasing WHSV will lower the toluene conversion.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2020

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณบิดา มารดา และครอบครัวที่ช่วยเป็นกำลังใจและสนับสนุนด้านการเรียน ให้ข้าพเจ้า ขอขอบคุณ รศ.ดร. ชราธร มงคลศรี ที่คอยให้คำปรึกษาและช่วยแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ที่พบระหว่างการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ซึ่งประกอบด้วย ศ.ดร. ไพศาล กิตติศุภกร เป็นประธานในการสอบ รศ.ดร. อนงค์นาฏ สมหวังชน โรจน์ เป็นกรรมการสอบ และ ผศ.ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ เป็นกรรมการภายนอกที่ช่วยให้คำแนะนำเพื่อให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้าย ข้าพเจ้าขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี เพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ที่ช่วยสนับสนุนและให้กำลังใจตลอดระยะเวลาการศึกษาเพื่อให้การทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

นนทกิจ อนนทสีหะ



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ฅ
สารบัญตาราง	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์ที่นำเสนอ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds : VOCs)	4
2.2 โทลูอีน (Toluene).....	5
2.3 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation reaction).....	5
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์.....	6
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.6 สรุปการทบทวนวรรณกรรม	11
บทที่ 3 วิธีการทดลอง.....	12
3.1 การเตรียมตัวรองรับ TiO ₂	12
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ (4% โดยน้ำหนัก)	12

3.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	12
3.4 การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน	13
3.5 การคำนวณค่าการออกซิไดซ์โทลูอินและตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน	15
3.6 การจำลองปฏิกิริยาด้วยแบบจำลอง Pseudo-homogeneous แบบ 1 มิติ.....	16
บทที่ 4 อภิปรายผลการทดลอง	19
4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
4.2 ผลของแก๊ส SO ₂ และ NO ที่มีต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน	23
4.3 ผลของแก๊ส SO ₂ และ NO ต่อพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา.....	28
4.4 การจำลองการเกิดปฏิกิริยาด้วยแบบจำลอง Pseudohomogeneous แบบ 1 มิติ เพื่อดูผลของค่า WHSV ต่อปฏิกิริยา.....	37
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	40
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	40
5.2 ข้อเสนอแนะ	41
ภาคผนวก	42
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณเกลือโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	43
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM-EDX.....	44
ภาคผนวก ค การคำนวณอัตราการไหลของแก๊สในการทดลอง.....	45
ภาคผนวก ง กราฟมาตรฐานของเครื่องวัดอัตราการไหล NO และ SO ₂	47
ภาคผนวก จ ข้อมูลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂	48
ภาคผนวก ฉ ข้อมูลพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์.....	50
ภาคผนวก ช การวัดปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี NH ₃ -TPD	52
ภาคผนวก ซ การสร้างกราฟมาตรฐานของโทลูอิน	53
ภาคผนวก ฌ การสร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์	54

ภาคผนวก ญ	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นโทลูอิน (C_T) และความยาวเบด (z).....	57
บรรณานุกรม		59
ประวัติผู้เขียน		61



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 3.1	แผนผังระบบการทดลองปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน	14
รูปที่ 4.1	การวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค SEM-EDX.....	20
รูปที่ 4.2	ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2	21
รูปที่ 4.3	กราฟสัญญาณการคายซับ NH_3	22
รูปที่ 4.4	ผลของ SO_2 และ NO ต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้นออกซิเจน 3 %	23
รูปที่ 4.5	ผลของ SO_2 และ NO ต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้นออกซิเจน 12 %	24
รูปที่ 4.6	ผลของ SO_2 และ NO ต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้นออกซิเจน 21 %	24
รูปที่ 4.7	ผลของปริมาณออกซิเจนต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้น SO_2 0 ppm	26
รูปที่ 4.8	ผลของปริมาณออกซิเจนต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้น SO_2 25 ppm	26
รูปที่ 4.9	ผลของปริมาณออกซิเจนต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้น SO_2 50 ppm	27
รูปที่ 4.10	ผลของปริมาณออกซิเจนต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm.....	27
รูปที่ 4.11	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 3 % และความเข้มข้น SO_2 0 ppm.....	29
รูปที่ 4.12	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 3 % และความเข้มข้น SO_2 25 ppm.....	29
รูปที่ 4.13	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 3 % และความเข้มข้น SO_2 50 ppm.....	30
รูปที่ 4.14	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 12 % และความเข้มข้น SO_2 0 ppm....	30
รูปที่ 4.15	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 12 % และความเข้มข้น SO_2 25 ppm....	31

รูปที่ 4.16	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 12 % และความเข้มข้น SO_2 50 ppm....	31
รูปที่ 4.17	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 21 % และความเข้มข้น SO_2 0 ppm.....	32
รูปที่ 4.18	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 21 % และความเข้มข้น SO_2 25 ppm....	32
รูปที่ 4.19	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 21% และความเข้มข้น SO_2 50 ppm.....	33
รูปที่ 4.20	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm และ O_2 ความเข้มข้น 3 %	34
รูปที่ 4.21	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm และ O_2 ความเข้มข้น 12 % ..	35
รูปที่ 4.22	กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm และ O_2 ความเข้มข้น 21 % ..	35
รูปที่ 4.23	ผลของ WHSV ต่อการออกซิไดซ์โทลูอินที่ O_2 ความเข้มข้น 3 %	37
รูปที่ 4.24	ผลของ WHSV ต่อการออกซิไดซ์โทลูอินที่ O_2 ความเข้มข้น 12 %	38
รูปที่ 4.25	ผลของ WHSV ต่อการออกซิไดซ์โทลูอินที่ O_2 ความเข้มข้น 21 %	38
รูปที่ ง.1	กราฟมาตรฐานของเครื่องวัดอัตราการไหล NO และ SO_2	47
รูปที่ ข.1	กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของการคายซับแอมโมเนียกับปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา	52
รูปที่ ฉ.1	กราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูง	54
รูปที่ ฉ.2	กราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ	56
รูปที่ ญ.1	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้น โทลูอินต่อความเข้มข้นเริ่มต้นและความยาวของเบดที่ความเข้มข้นออกซิเจน 3 %	57
รูปที่ ญ.2	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้น โทลูอินต่อความเข้มข้นเริ่มต้นและความยาวของเบดที่ความเข้มข้นออกซิเจน 12 %	58
รูปที่ ญ.3	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้น โทลูอินต่อความเข้มข้นเริ่มต้นและความยาวของเบดที่ความเข้มข้นออกซิเจน 21 %	58

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 ค่า E_a (kJ/mol) และ pre-exponential factor (k_0) ที่ความเข้มข้น O_2 และ SO_2 ต่าง ๆ จากการคำนวณด้วยสมการอาร์เรเนียส	33
ตารางที่ 4.2 ค่า E_a (kJ/mol) และ pre-exponential factor (k_0) ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm และความเข้มข้น O_2 ต่าง ๆ จากการคำนวณด้วยสมการอาร์เรเนียส	36
ตารางที่ จ.1 ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ (0 ppm SO_2 และ NO).....	48
ตารางที่ จ.2 ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ (25 ppm SO_2)	48
ตารางที่ จ.3 ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ (50 ppm SO_2)	49
ตารางที่ จ.4 ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ (100 ppm NO)	49
ตารางที่ ฉ.1 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์กรณีในระบบมี 0 ppm SO_2 และ 0 ppm NO	50
ตารางที่ ฉ.2 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์กรณีในระบบมี 25 ppm SO_2	50
ตารางที่ ฉ.3 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์กรณีในระบบมี 50 ppm SO_2	51
ตารางที่ ฉ.4 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์กรณีในระบบมี 100 ppm NO	51
ตารางที่ ฉ.1 ความเข้มข้นของ CO_2 และพื้นที่ใต้กราฟจากการฉีด GC กรณี CO_2 ความเข้มข้นสูง..	54
ตารางที่ ฉ.2 ความเข้มข้นของ CO_2 และพื้นที่ใต้กราฟจากการฉีด GC กรณี CO_2 ความเข้มข้นต่ำ..	55

บทที่ 1 บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึงที่มาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย รวมถึงเนื้อหาโดยรวมของวิทยานิพนธ์

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ระบบปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเจาะจงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (selective catalytic reaction ; SCR) เป็นระบบที่ใช้งานอย่างแพร่หลายในโรงไฟฟ้าเพื่อกำจัด NO_x ในแก๊สปล่อยทิ้งก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบสามารถใช้ได้หลายชนิด เช่น V_2O_5 , MoO_3 หรือ WO_3 เป็นต้น ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบและอุณหภูมิของแก๊สปล่อยทิ้งนั้นๆ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ นั้นสามารถทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิ $250\text{ }^\circ\text{C}$ - $350\text{ }^\circ\text{C}$ [1] นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ยังถูกใช้ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น กระบวนการออกซิไดซ์ ออร์โทไซลีน (o-xylene) หรือแนฟทาลิน (naphthalene) ไปเป็นฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) และ กระบวนการออกซิไดซ์บิวเทน (butane) ไปเป็นมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) [2]

สารอินทรีย์ระเหยง่าย (volatile organic compounds ; VOCs) ในแก๊สปล่อยทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมถือว่าเป็นปัญหาสำคัญต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม วิธีการกำจัด VOCs ในแก๊สปล่อยทิ้งนั้น อาจใช้การเผาที่โค่นตรงถ้าแก๊สปล่อยทิ้งมีความเข้มข้นของออกซิเจนสูงหรือใช้การควบแน่นเป็นของเหลวเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ถ้ามีปริมาณสารอินทรีย์มากเพียงพอ อีกวิธีหนึ่งที่สามารถทำได้คือการใช้การดูดซับ (adsorption) ด้วยสารดูดซับเช่นถ่านกัมมันต์ [3] หรือซีโอไลต์ [4] ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงและราคาไม่แพงมากนัก อย่างไรก็ตามการใช้วิธีการดูดซับเพื่อกำจัด VOCs ก็มีปัญหาอยู่ กล่าวคือเมื่อสารดูดซับที่ใช้อิ่มตัวด้วย VOCs เต็มที่แล้วจะไม่สามารถดูดซับต่อไปได้อีก จำเป็นต้องกำจัดทิ้งเพื่อเปลี่ยนเป็นสารดูดซับชุดใหม่หรือใช้การให้ความร้อนเพื่อให้สารดูดซับคาย VOCs ออกมา วิธีการให้ความร้อนเพื่อฟื้นฟูตัวดูดซับนั้นจะช่วยลดปัญหาขยะที่เกิดจากการกำจัดตัวดูดซับได้แต่ก็จะมีปัญหาการกำจัด VOCs ที่คายซับออกมาอีก

จากงานวิจัยของ Posungnoen และ Mongkhonsi [5] มีการรายงานว่าเครื่องปฏิกรณ์ระบบ SCR ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ออกแบบมาเพื่อกำจัด NO ในเครื่องปฏิกรณ์ SCR สามารถใช้กำจัดโทลูอีนที่ปนอยู่กับแก๊สปล่อยทิ้งได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะผสม VOCs จากกระบวนการฟื้นฟูสารดูดซับเข้ากับแก๊สปล่อยทิ้งที่มี NO ผสมอยู่แล้วส่งเข้าเครื่องปฏิกรณ์ระบบ SCR เพื่อกำจัดทั้ง VOCs และ NO ไปพร้อมกันในขั้นตอนเดียว อย่างไรก็ตามใน

งานวิจัยดังกล่าวไม่ได้ทำการวิเคราะห์หาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่จำเป็นสำหรับการหาขนาดและออกแบบเครื่องปฏิกรณ์

เนื่องจากแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการเผาไหม้ของโรงไฟฟ้านั้นยังมี SO_2 และ NO ปนอยู่ ดังนั้นงานวิจัยนี้จะเป็นการขยายขอบเขตของงานวิจัยก่อนหน้า ด้วยการศึกษาค่าผลของ SO_2 และ NO ที่มีต่ออัตราการออกซิไดซ์โทลูอิน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาและประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ได้แก่ค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) และค่า pre-exponential factor (k_0) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ออกแบบสำหรับระบบ SCR โดยศึกษาผลของ NO และ SO_2 ต่อปฏิกิริยาด้วย

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation method) โดยมีปริมาณ V_2O_5 ประมาณร้อยละ 4 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ TiO_2 (P25)

1.3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก. การวิเคราะห์ปริมาณโลหะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Analysis (SEM-EDX)

ข. Nitrogen Physisorption เพื่อหาพื้นที่ผิวของปฏิกิริยา

ค. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

ง. การวิเคราะห์ปริมาณความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินกระทำในช่วงอุณหภูมิ 150 – 300 °C ความดันบรรยากาศ ปฏิกิริยาเกิดในเครื่องปฏิกริยาชนิดเบดนิ่งอุณหภูมิคงที่ (isothermal fixed-bed reactor) โดยเครื่องปฏิกรณ์เป็น ท่อสแตนเลส (SS304) ขนาด 3/8 นิ้ว เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 7 mm อัตราการไหลรวมของแก๊สอยู่ในช่วง 180-200 ml/min ประกอบด้วย โทลูอิน 800-1000 ppm, O_2 3-21 % และส่วนที่เหลือเป็น N_2 โดยผสม SO_2 0 – 50 ppm และ/หรือ NO 100 ppm เพื่อดูผลต่อปฏิกิริยา ทำการวัดค่า conversion ของโทลูอิน โดยดูจากปริมาณของโทลูอินที่เข้าและขาออกเครื่องปฏิกรณ์

1.3.4 การประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

การประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์กระทำภายใต้สมมุติฐานว่าเครื่องปฏิกรณ์เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งอุณหภูมิคงที่และปริมาณออกซิเจนในระบบมีมากเกินไปพอ ดังนั้นจึงประมาณให้ค่าความเข้มข้นของออกซิเจนเป็นค่าคงที่ได้ ปฏิกิริยาจึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของโทลูอินเพียงอย่างเดียว

1.4 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์ที่นำเสนอ

วิทยานิพนธ์นี้ประกอบด้วย

บทที่ 1 บทนำ กล่าวถึงที่มาและความสำคัญของงานวิจัยรวมถึงขอบเขตและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง กล่าวถึงทฤษฎีและข้อมูลจากเอกสารวิชาการที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

บทที่ 3 วิธีการทดลอง กล่าวถึงวิธีการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาและสมการที่ใช้

บทที่ 4 อภิปรายผลการทดลองโดยวิเคราะห์ผลของ SO₂ และ NO ต่อปฏิกิริยาและค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองในบทที่ 4

ภาคผนวก แสดงข้อมูลดิบ วิธีการคำนวณ และตารางหรือรูปภาพที่ละไว้ในเนื้อหาหลัก

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงข้อมูลและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยรวมถึงงานวิจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

2.1 สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds : VOCs)

สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (สาร VOCs) คือกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย สามารถกระจายตัวไปในอากาศได้ ณ อุณหภูมิปกติและความบรรยากาศ มีองค์ประกอบหลักของสารเป็นอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน โดยอาจมี ออกซิเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ หรือธาตุกลุ่มแฮโลเจน เช่น คลอรีน โบรมีน เป็นองค์ประกอบร่วม สาร VOCs อาจอยู่ในรูปโครงสร้างโซ่ตรง (Aliphatic) หรือมีวงแหวนเบนซีนในโครงสร้าง (Aromatic) ก็ได้ โดยองความปลอดภัยแรงงานได้จำแนกประเภทของ VOCs ออกเป็นสองกลุ่ม [6] ได้แก่

2.1.1 VOCs ที่ไม่มีธาตุในหมู่แฮโลเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น เฮกเซน โทลูอีน เมทานอล เป็นต้น มักเกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล การเผาขยะ สี และสารตัวทำละลายทั่วไป มีผลเสียต่อระบบทางเดินหายใจ

2.1.2 VOCs ที่มีธาตุในหมู่แฮโลเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น คลอโรฟอร์ม ฟริออน 11 (ไตรคลอโรฟลูออโรมีเทน) เป็นต้น มีความเสถียรและความเป็นพิษมากกว่ากลุ่ม VOCs ที่ไม่มีธาตุแฮโลเจน มักมีฤทธิ์เป็นสารก่อมะเร็ง สะสมตัวในสิ่งแวดล้อมได้นาน กำจัดยาก มักปล่อยออกมาจากกระบวนการผลิตต่าง ๆ ในภาคอุตสาหกรรม

นอกจากผลกระทบต่อสุขภาพแล้ว สาร VOCs บางชนิดยังมีฤทธิ์ทำลายชั้นโอโซนและก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกซึ่งนำไปสู่ภาวะโลกร้อนและการเปลี่ยนแปลงทางธรรมชาติในหลายพื้นที่ทั่วโลกอีกด้วย

2.2 โทลูอิน (Toluene)

โทลูอิน หรือ เมทิลเบนซีน มีสูตรเคมี C_7H_8 เป็นสารอินทรีย์ระเหยง่ายในกลุ่มอะโรมาติก มีลักษณะเป็นของเหลวไม่ละลายน้ำ มีจุดเดือดที่ $110.6\text{ }^{\circ}C$ และจุดหลอมเหลวที่ $-9.3\text{ }^{\circ}C$ นิยมใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมเพราะมีความเป็นพิษต่ำและใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารตระกูลอะโรมาติกตัวอื่น ๆ การสูดหายใจเอาโทลูอินเข้าไปอาจทำให้เกิดอาการมึนงง อ่อนเพลีย วิงเวียนศีรษะ การได้รับโทลูอินปริมาณมากแบบเฉียบพลันอาจทำให้หมดสติและเสียชีวิต การได้รับโทลูอินแบบเรื้อรังอาจทำให้ระบบประสาทส่วนกลางเสียหาย ส่งผลต่อระบบความจำ นอกจากนี้ยังส่งผลให้เกิดการอักเสบของผิวหนังด้วย สำหรับประเทศไทยนั้นค่ามาตรฐานความเข้มข้นเฉลี่ยของโทลูอินในบรรยากาศการทำงานปกติ (8 ชั่วโมง) ที่กรมสวัสดิการและคุ้มครองแรงงานกำหนดคือ 200 ppm [7]

2.3 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation reaction)

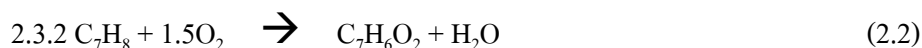
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ ปฏิกิริยาที่โมเลกุลหรืออะตอมมีการสูญเสียอิเล็กตรอนให้กับสารที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอน โดยสารที่ทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจะเรียกว่าตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agent) และสารที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนจะเรียกว่าตัวรีดิวซ์ (reducing agent) โดยปกติแล้วปฏิกิริยาออกซิเดชันมักจะเกี่ยวข้องกับออกซิเจนหรือสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ

ในกรณีของการออกซิไดซ์โทลูอินนั้น เนื่องจากโทลูอินมีโครงสร้างส่วนที่เป็นวงแหวนเบนซีนซึ่งมีความเสถียรสูง ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา และโครงสร้างส่วนที่เป็นหมู่เมทิล ($-CH_3$) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าส่วนวงแหวน ดังนั้นปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินจึงอาจเกิดได้ 2 ลักษณะ ได้แก่ การออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ (complete oxidation) และการออกซิไดซ์แบบบางส่วน (partial oxidation) ดังนี้

2.3.1 การออกซิไดซ์แบบสมบูรณ์ โดยออกซิเจนเข้าออกซิไดซ์ส่วนวงแหวนเบนซีน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังสมการที่ 2.1



2.3.2 การออกซิไดซ์แบบบางส่วน โดยออกซิเจนเข้าออกซิไดซ์ ณ ตำแหน่งหมู่เมทิลซึ่งมีความว่องไวกว่าส่วนวงแหวน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบออกซิจีเนต (oxygenated compounds) เช่น กรดเบนโซอิก ดังสมการที่ 2.2



2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการกำจัด VOCs นั้นมี 2 ประเภท คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะทรานซิชันออกไซด์ เช่น WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 เป็นต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล (noble metal) เช่น Pt, Pd, Au เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โลหะมีตระกูลจะมีความสามารถในการกำจัด VOCs ได้ดีกว่าโลหะออกไซด์ ปฏิกิริยาเกิดได้ดี ณ อุณหภูมิต่ำ (ไม่เกิน 250°C) แต่มักมีราคาสูงและไม่ทนต่อคลอไรด์ไอออน นอกจากนี้ยังมีประสิทธิภาพลดลงเมื่อทำงานในสภาวะที่มีความชื้นสูง [8] ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์แทนจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยาวาเนเดียมออกไซด์ (V_2O_5) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในระบบ SCR ของโรงไฟฟ้าเพื่อกำจัด NO_x แม้ว่า V_2O_5 จะมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่สูงกว่าโลหะมีตระกูลและประสิทธิภาพในการกำจัด VOCs น้อยกว่าแต่ V_2O_5 มีความทนต่อสภาวะที่มี Cl และ SO_2 ในระบบได้ดีกว่า จึงเป็นตัวเลือกที่นิยมใช้มากกว่าโลหะมีตระกูล

ตัวรองรับ (support) ที่นิยมใช้ร่วมกับ V_2O_5 นั้นมักนิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจาก TiO_2 ไม่เป็นพิษ มีความเสถียรสูง ทนต่ออุณหภูมิสูงและการกัดกร่อนได้ดี นอกจากนี้ยังช่วยในการกระจายตัวของ V_2O_5 ในลักษณะ monolayer เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสอีกด้วย [9] โดย TiO_2 มีโครงสร้างผลึก 2 แบบ ได้แก่ อนาเทส (anatase) และรูไทล์ (Rutile) ซึ่งเฟสอนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้ ณ อุณหภูมิสูงกว่า 550°C โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ TiO_2 ในเฟสอนาเทสเป็นหลักเนื่องจาก V_2O_5 มีสัดส่วนการกระจายตัวบนเฟสอนาเทสมากกว่ารูไทล์ [10]

เทคนิคการเคลือบฝัง (impregnation) เป็นเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ โดยมี 2 รูปแบบคือการเคลือบฝังแบบเปียก (wetness impregnation) และการเคลือบฝังแบบเปียกพอดี้ (incipient wetness impregnation/dry impregnation) โดยการเคลือบฝังแบบเปียกจะใส่ตัวรองรับลงในสารละลายเกลือโลหะ โดยใช้ปริมาณสารละลายมากเกินไปแล้วให้สารละลาย

เกลือโลหะแพร่เข้าสู่รูพรุน วิธีนี้มีข้อดีคือทำได้ง่ายและรวดเร็ว สามารถปรับปริมาณสารละลายให้เหมาะสมกับปริมาณตัวรองรับได้แต่จะมีโลหะบางส่วนตกค้างในภาชนะไม่เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ ดังนั้นจึงไม่เหมาะสมกับโลหะที่มีราคาสูงเช่น โลหะมีตระกูล เพราะใช้เกลือโลหะมากเกินไป สำหรับการเคลือบฝังแบบเปียกพอดีนั้นจะใช้วิธีค่อยๆ หยดสารละลายเกลือโลหะที่มีปริมาณเท่ากับปริมาณของรูพรุนในตัวรองรับแล้วรอให้แห้ง โดยสารละลายโลหะจะเข้าสู่รูพรุนด้วยแรงแคปิลลารี (capillary force) [11] วิธีนี้เหมาะกับโลหะราคาสูงเนื่องจากใช้โลหะพอดีกับปริมาณรูพรุนแต่มีข้อเสียคือถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของเกลือโลหะ ดังนั้นถ้าเกลือโลหะมีความสามารถในการละลายต่ำอาจต้องใช้การละลายและหยดสารละลายหลายๆ ครั้งซึ่งใช้เวลานานกว่า สำหรับงานวิจัยนี้ใช้โลหะออกไซด์ซึ่งมีราคาไม่แพงมากนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นจึงเลือกใช้วิธีเคลือบฝังแบบเปียกในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jones และคณะ [12] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เอทิลคลอไรด์ (ethyl chloride) ซึ่งเป็น VOCs ที่มีราคาถูกและเป็นองค์ประกอบร่วมกับระบบ SCR สำหรับการกำจัด NO_x ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 บนตัวรองรับชนิดต่าง ๆ ได้แก่ TiO_2 , ZrO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-SiO_2 และ $ZrO_2-La_2O_3$ โดยทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}C - 450\text{ }^{\circ}C$ จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ให้ค่าการกำจัด NO ที่ 100 % ในช่วงอุณหภูมิ $200 - 280\text{ }^{\circ}C$ และให้ค่าการออกซิไดซ์เอทิลคลอไรด์ ที่ 100 % ตั้งแต่อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}C$ ขึ้นไป จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ไม่สามารถให้ค่าการกำจัด NO และเอทิลคลอไรด์ที่ 100 % ในช่วงอุณหภูมิเดียวกันได้

Cho และคณะ [13] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์คลอโรเบนซีน (C_6H_5Cl) ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (fixed-bed reactor) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ปริมาณโลหะต่าง ๆ กัน เปรียบเทียบกับโลหะออกไซด์ชนิดอื่น ๆ ได้แก่ CrO_x , CuO_x , MnO_x และ FeO_x โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดหนัก 0.1 กรัม ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}C - 450\text{ }^{\circ}C$ และความดันบรรยากาศ จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ให้ค่าการออกซิไดซ์คลอโรเบนซีนเท่ากับ 90 % ณ อุณหภูมิ $268\text{ }^{\circ}C$ ซึ่งสูงกว่าโลหะออกไซด์ชนิดอื่น ๆ และให้ค่าการเลือกเกิด (selectivity) ของ CO_2 เท่ากับ 59.1 % ณ อุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}C$ ซึ่งต่ำกว่า CrO_x (72.8 %) แต่จากการทดสอบความเสถียรพบว่า V_2O_5 มีความเสถียรมากกว่า CrO_x นอกจากนี้ยังไม่เป็นพิษ ต่างจาก CrO_x

ที่เกิดการสลายตัวเป็นสารประกอบโครมิลคลอไรด์ (chromyl chloride) ซึ่งมีความเป็นพิษสูง เมื่อศึกษาผลของปริมาณ โลหะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ V_2O_5 ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ให้ค่าการออกซิไดซ์คลอโรเบนซีนสูงที่สุดและมีค่าลดลงเมื่อร้อยละของ V_2O_5 เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณ V_2O_5 มีมากอาจทำให้เกิดการรวมตัวกันเป็นผลึกใหญ่ที่ไม่มีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยา

Garcia และคณะ [14] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนและเนปทาลินบนตัวรองรับวานเนเดียมออกไซด์ (V) แพลเลเดียมออกไซด์ (Pd) และตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างโลหะทั้งสองชนิด (Pd-V) บนตัวรองรับ TiO_2 โดยใช้อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในการออกซิไดซ์เบนซีนและ $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 325\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในการออกซิไดซ์เนปทาลิน จากการศึกษาพบว่าปริมาณวานเนเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลโดยตรงต่อค่าการออกซิไดซ์ของ VOCs โดยในกรณีของเบนซีนนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา VO_x/TiO_2 ให้ค่าการออกซิไดซ์เบนซีนที่ต่ำกว่ากรณี PdO_x/TiO_2 และ $Pd-V/TiO_2$ แต่เมื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นเนปทาลินพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา VO_x/TiO_2 ให้ค่าการออกซิไดซ์เนปทาลินที่สูงกว่า PdO_x/TiO_2 โดยในทั้งสองกรณีนั้น $Pd-V/TiO_2$ ให้ค่าการออกซิไดซ์สารตั้งต้นสูงที่สุด จึงสรุปได้ว่าการเติม Pd ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา VO_x/TiO_2 จะช่วยเพิ่มค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

Tomskii และคณะ [15] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 , MoO_3/TiO_2 และ $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ในช่วงอุณหภูมิ $300\text{ }^{\circ}\text{C} - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลการศึกษาพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาได้แก่ เบนซาลดีไฮด์ (benzaldehyde ; BA) มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride ; MA) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นพบว่าค่าการออกซิไดซ์โทลูอินมีค่าสูงขึ้น (100 % conversion ณ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) โดยในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ผลิตภัณฑ์ที่พบส่วนใหญ่จะเป็น CO_2 และ MA แสดงว่าเกิดการออกซิไดซ์บริเวณวงแหวนเบนซีนมากกว่าหมู่เมทิล แต่ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO_3/TiO_2 พบว่าค่าการออกซิไดซ์โทลูอินมีค่าต่ำกว่า V_2O_5/TiO_2 (47 % ณ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) และเกิด BA เป็นหลักซึ่งแสดงว่าการออกซิไดซ์เกิดที่หมู่เมทิลมากกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อผสม V_2O_5 และ MoO_3 ในสัดส่วน 3 : 1 จะให้ค่าการเลือกเกิดของ CO_2 สูงที่สุด (80 % ณ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Parus และคณะ [16] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ VOCs โดยใช้เมทานอลและบิลทิวอะซีเตท (n-butyl acetate) เป็นสารทดสอบ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 และ MoO_3/TiO_2 เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล Pt/ γ - Al_2O_3 โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่มีปริมาณ V ร้อยละ 8 โดยน้ำหนักให้ค่าการออกซิไดซ์เมทานอลใกล้เคียงกับ Pt/ γ - Al_2O_3 มากที่สุด โดย Pt/ γ - Al_2O_3 ให้ค่าการออกซิไดซ์ 100 % ณ อุณหภูมิ 135 °C และ V_2O_5/TiO_2 (8 % โดยน้ำหนัก) ให้ค่าการออกซิไดซ์ 100 % ณ อุณหภูมิ 170 °C ในขณะที่การออกซิไดซ์บิลทิวอะซีเตทด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (8 % โดยน้ำหนัก) ให้ค่าการออกซิไดซ์ที่ 100 % ณ อุณหภูมิ 200 °C แต่ Pt/ γ - Al_2O_3 ให้ค่าการออกซิไดซ์ 100 % ณ อุณหภูมิ 240 °C จึงสรุปได้ว่า V_2O_5/TiO_2 มีประสิทธิภาพในการกำจัด VOCs ใกล้เคียงตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูลแต่มีราคาถูกกว่า ดังนั้นจึงสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์แทนโลหะมีตระกูลในการกำจัด VOCs ในระบบอุตสาหกรรมได้

Busca และคณะ [17] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการกำจัด VOCs โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ที่ออกแบบเพื่อใช้ในระบบ SCR สำหรับกำจัด NO_x โดยเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแมงกานีสออกไซด์และเหล็กออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 227 °C – 427 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิสำหรับระบบ SCR โดยผลการศึกษาพบว่าเมื่อปริมาณ V_2O_5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความสามารถในการกำจัด VOCs เพิ่มขึ้นด้วย แสดงว่า V_2O_5 เป็นสารสำคัญที่มีส่วนร่วมในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ VOCs นอกจากนี้ยังพบว่าความสามารถของ $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ในการออกซิไดซ์ VOCs ชนิดแอลิฟาติก (aliphatic COCs) และสารประกอบออกซิเจนมีค่าต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มแมงกานีสออกไซด์และเหล็กออกไซด์ แต่เมื่อเปลี่ยนชนิดของ VOCs เป็นกลุ่ม VOCs ที่มีธาตุแฮโลเจนกลับพบว่า $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ มีประสิทธิภาพดีกว่าทั้งนี้เนื่องมาจากธาตุหมู่แฮโลเจนนั้นเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแมงกานีสและเหล็กออกไซด์แต่ไม่ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มวาเนเดียมออกไซด์

Zheng และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาการออกซิไดซ์โพรเพนและโคเคเคนร่วมกับระบบ SCR สำหรับกำจัด NO_x ด้วย NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ (VMoTi) และตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ (VWTi) โดยใช้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ 100 °C – 600 °C ผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา VWTi สามารถให้ค่าการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่ 100 % ได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่า VMoTi และยังมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์สารไฮโดรคาร์บอนที่มากกว่าโดย VWTi ให้ค่าการออกซิไดซ์โคเคเคนเท่ากับ 81 % ที่อุณหภูมิ 150 °C ในขณะที่ VMoTi ให้ค่าการ

ออกซิไดซ์โคเดเคนเพียง 51 % อย่างไรก็ตามค่าการเลือกเกิดของ CO_2 ในกรณีของ VMoTi มีค่ามากกว่า VWTi แสดงว่าการออกซิไดซ์สารอินทรีย์แบบสมบูรณ์เกิดได้มากกว่าหากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา VMoTi จึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ VMoTi เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกำจัด VOCs ร่วมกับระบบ SCR หากสามารถแก้ปัญหาค่าการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ที่ต่ำได้ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าวานาเดียมเป็นตำแหน่งว่างไวหลักที่ส่งผลต่อการออกซิไดซ์สารอินทรีย์โดยปริมาณวานาเดียมที่เหมาะสมในตัวเร่งปฏิกิริยาคือร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก หากมีปริมาณมากเกินไปจะเกิดการหลอมรวมตัว (sintering) รวมเป็นผลึกปกคลุมบนผิว TiO_2 ซึ่งจะทำให้ค่าการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ลดลง

Tongtawee [19] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับระบบ SCR สำหรับกำจัด NO_x ด้วย NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO/TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ $120^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ โดยพบว่าการใช้ MgO ร่วมกับ V_2O_5 ให้ค่า % yield ของ CO_2 สูงถึง 87.65 % แสดงให้เห็นว่าการออกซิไดซ์โทลูอินแบบสมบูรณ์เกิดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าโทลูอินทำให้การกำจัด NO ทำได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มีโทลูอิน และยังพบสารเบนโซนไตรัสซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างแอมโมเนียและโทลูอินซึ่งสามารถลดปริมาณการเกิดได้ด้วย MgO เช่นกัน

Graham และคณะ [20] ได้ศึกษาผลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และอัตราส่วนระหว่าง V และ Ti ต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โมโนคลอโรเบนซีน จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างของ TiO_2 จะเปลี่ยนจากอนาเทสเป็นรูไทล์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ $500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ การเพิ่มค่าอัตราส่วนระหว่าง V/Ti นั้นหากเพิ่มขึ้นมากกว่า 0.05 จะเร่งการเกิดการหลอมรวมตัวของวานาเดียมบน TiO_2 และเร่งการเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล์ให้เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำลง เมื่อพิจารณาความสามารถในการออกซิไดซ์โมโนคลอโรเบนซีนพบว่ากรณีค่า V/Ti เท่ากับ 0.05 ให้ค่าการออกซิไดซ์ใกล้เคียง V/Ti เท่ากับ 0.11 นอกจากนี้ยังพบว่าการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผา ณ อุณหภูมิ 500°C ก่อนการใช้งานจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น

2.6 สรุปการทบทวนวรรณกรรม

ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 สามารถใช้ในการออกซิไดซ์ VOCs ได้ทั้งแบบที่มีและไม่มีธาตุแฮโลเจนโดยประสิทธิภาพจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาและปริมาณวาเนเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังทนต่อสภาวะที่มี SO_2 และธาตุหมู่แฮโลเจน อุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 อยู่ในช่วง $250\text{ }^{\circ}C - 450\text{ }^{\circ}C$ ปริมาณโลหะวาเนเดียมที่ใช้ไม่ควรเกินร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเพราะจะเร่งการเกิดการหลอมรวมตัวซึ่งมีผลทำให้ค่าการออกซิไดซ์ VOCs ลดลงได้ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้โทลูอินซึ่งเป็น VOCs ที่ไม่มีธาตุแฮโลเจนเป็นสารในการทดลองเนื่องจากมีความเป็นพิษต่ำและใช้ปริมาณโลหะวาเนเดียมที่ร้อยละ 4 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันการเกิดการหลอมรวมตัว ปฏิกิริยาที่ศึกษาคือปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับ SO_2 และ NO โดยไม่ร่วมกับระบบ SCR เพื่อหาผลของ SO_2 และ NO ต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินและตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยตรงซึ่งยังไม่มีการศึกษามาก่อน

บทที่ 3 วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการทดลองปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินและสมการที่ใช้

3.1 การเตรียมตัวรองรับ TiO_2

การเตรียมตัวรองรับทำได้โดยนำ TiO_2 (P25 เฟลโซนาเทส ของบริษัท Aeroxide) ผสมน้ำเพื่อให้จับตัวกันไม่ฟุ้งกระจาย นำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงแล้วนำไปเผาในอากาศ ณ อุณหภูมิ 500°C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (4% โดยน้ำหนัก)

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่มี V_2O_5 ร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก (4 % wt) เตรียมโดยใช้วิธีเคลือบผงแบบเปียกบนตัวรองรับ TiO_2 โดยนำเกลือโลหะแอมโมเนียมเมตาวานาเดต (NH_4VO_3 ของบริษัท Aldrich) ปริมาณ 0.16 กรัมละลายในน้ำ DI ปริมาตร 5 ml ปั่นกวนจนเกลือโลหะละลายหมด หากพบว่ายังมีส่วนที่ไม่ละลายอยู่ให้เติมกรดออกซาลิก (Fluka) ลงไปเล็กน้อย ปั่นกวนจนได้สารละลายสีเหลืองใส จากนั้นนำ TiO_2 หนัก 3 กรัมที่ผ่านการเผาในอากาศจากขั้นตอน 3.1 ผสมกับสารละลายแล้วนำไปปั่นกวนที่อุณหภูมิ 80°C จนน้ำระเหยหมด จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500°C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารตกค้างและเปลี่ยนให้โลหะวานาเดียมกลายเป็นวานาเดียมออกไซด์

3.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

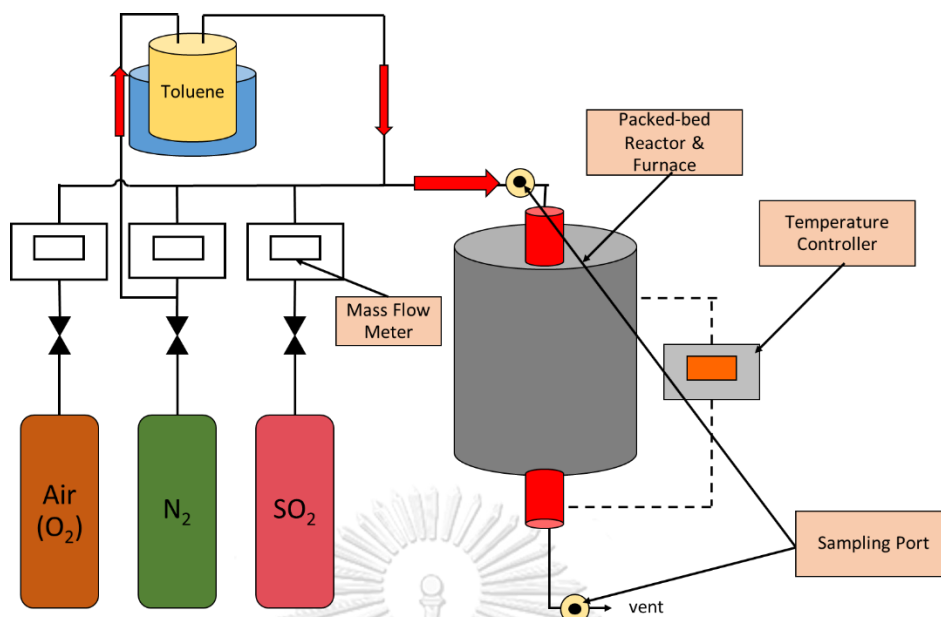
3.3.1 วิเคราะห์ปริมาณโลหะวานาเดียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง SEM-EDX รุ่น Hitachi S3400N เพื่อกำหนดหาปริมาณ V_2O_5 บนตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวอย่างที่ใช้คือ 0.1 g

3.3.2 วิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธี nitrogen physisorption ปริมาณตัวอย่างที่ใช้คือ 0.1 g ทำได้โดยไล่แก๊สอื่นที่ไม่ใช่ไนโตรเจนออกจากพื้นที่ผิวของตัวอย่างที่อุณหภูมิ 200 °C ในสภาวะสุญญากาศจากนั้นให้ตัวอย่างดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 °C เมื่อตัวอย่างดูดซับไนโตรเจนจนอิ่มตัวแล้วก็จะไล่แก๊สออกจากรูปนั้นคำนวณพื้นที่ผิวของตัวอย่างได้จากปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่คายซับออกมา

3.3.3 วิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray Diffractometer ใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น $\text{CuK}\alpha$ radiation (ความยาวคลื่น = 0.154 nm) ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ 0.1 g วิเคราะห์ที่มุม 2 θ ตั้งแต่ 20° – 80° อัตราการเพิ่ม 0.02°/min ความกว้างช่องสลิต (slit width) 0.6 mm

3.4 การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มโดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ปริมาณ 0.1 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งซึ่งเป็นท่อโลหะขนาด 3/8 นิ้ว เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 7 cm ความยาวประมาณ 50 cm ผลิตจากเหล็กกล้าไร้สนิม (SS 304) แล้วใส่ quartz wool ลงไปในท่อโลหะเพื่อป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคลื่อนตัว จากนั้นนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงอีกครั้งเพื่อให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคงตัว การทดลองกระทำในช่วงอุณหภูมิ 150 °C – 300 °C ความดันบรรยากาศ อัตราการไหลรวมของแก๊สอยู่ในช่วง 180 – 200 ml/min ส่วนประกอบของแก๊สเข้าเครื่องปฏิกรณ์ประกอบด้วย โทลูอีน (99.5 %, Aldrich) 800-1000 ppm และอากาศจากเครื่องอัดอากาศที่มีความเข้มข้นออกซิเจน 3-21 % การปรับความเข้มข้นของออกซิเจนทำได้โดยผสมอากาศเข้าในไนโตรเจนบริสุทธิ์ (99.99 %, Linde) นอกจากนี้ยังมีการเติม SO_2 (10000 ppm, Linde) 0-50 ppm และ NO (10000 ppm, Linde) 0-100 ppm ร่วมด้วยเพื่อทดสอบปฏิกิริยา โทลูอีนที่ใช้ในการทดลองถูกบรรจุอยู่ใน saturator ในรูปของเหลวโดยใช้ไนโตรเจนเป็นตัวพาให้ไอระเหยของโทลูอีนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยมี needle valve เป็นตัวควบคุม



รูปที่ 3.1 แผนผังระบบการทดลองปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

การวัดค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิที่ต้องการทำได้โดยใช้เข็มฉีดเก็บเก็บแก๊สตัวอย่างปริมาตร 2 ml ที่ด้านขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ความเข้มข้นของโทลูอินด้วยเทคนิค gas chromatography โดยใช้เครื่อง Shimadzu GC-8A และตัวตรวจวัดชนิด FID (flame ionization detector) อุณหภูมิคอลัมน์ 130 °C ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวพา ความดันด้านขาเข้า 200 kPa นอกจากนี้ยังใช้เครื่องอัดอากาศป้อนอากาศความดัน 100 kPa และป้อนไฮโดรเจน (99.99 %, Linde) ความดัน 50 kPa เพื่อเป็นเชื้อเพลิงจุดไฟให้กับตัวตรวจวัด

การวัดค่าการเลือกเกิดของ CO₂ ทำได้โดยใช้เข็มฉีดเก็บเก็บแก๊สตัวอย่างปริมาตร 2 ml ที่ด้านขาออกของเครื่องปฏิกรณ์แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค gas chromatography โดยใช้เครื่อง Shimadzu GC-8A และตัวตรวจวัดชนิด TCD (thermal conductivity detector) อุณหภูมิคอลัมน์ 110 °C ใช้แก๊สฮีเลียม (99.99 %, Linde) อัตราการไหล 28 ml/min เป็นตัวพา ความแรงกระแส 80 mA

3.5 การคำนวณค่าการออกซิไดซ์โทลูอินและตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

การคำนวณค่าการออกซิไดซ์ของโทลูอิน (toluene conversion) ทำได้โดยแปลงค่าพื้นที่ใต้กราฟของโทลูอินที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค gas chromatograph ไปเป็นความเข้มข้นโดยใช้กราฟมาตรฐานของโทลูอินจากนั้นนำค่าความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณเป็นค่าการออกซิไดซ์ด้วยสมการ

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

การคำนวณค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยากระทำภายใต้สมมติฐานว่าปฏิกิริยาเกิดในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่งอุณหภูมิคงที่และค่าความเข้มข้นของโทลูอินมีน้อยมากเมื่อเทียบกับออกซิเจน ทำให้สามารถประมาณค่าความเข้มข้นของออกซิเจนเป็นค่าคงที่ได้ ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามค่าความเข้มข้นของโทลูอินเพียงอย่างเดียว ดังนั้นสมการของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (สมการที่ 3.2) จึงสามารถแปลงเป็นสมการที่ 3.3 ได้ ดังนี้

$$-F \frac{dc_T}{dW} = r_T \quad (3.2)$$

$$-F \frac{d(c_{T0}(1-X))}{dW} = r_T = kc_T$$

$$-F \frac{d(c_{T0}(1-X))}{dW} = r_T = kc_{T0}(1-X)$$

$$Fc_{T0} \frac{dX}{dW} = kc_{T0}(1-X)$$

$$F \frac{dX}{dW} = k(1-X) \quad (3.3)$$

- โดย F_{T_0} = อัตราการไหลของโทลูอีน (ml/min)
 r_T = อัตราการเกิดปฏิกิริยา (ml/min-g)
 F = อัตราการไหลรวมของแก๊ส (ml/min)
 X = ค่า conversion ของโทลูอีน ณ อุณหภูมิที่สนใจ
 W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (g)
 k = ค่าคงที่ของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิที่สนใจ (ml/min-g)

เมื่อทราบค่าการออกซิไดซ์โทลูอีนที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากการทดลองสามารถนำมาหาค่า k ของแต่ละอุณหภูมิได้ดังสมการที่ 3.4

$$k = - \frac{F \cdot \ln(1-X)}{W} \quad (3.4)$$

จากสมการของอาร์เรเนียสทำให้ทราบว่า $k = k_0 e^{-E_a/RT}$ ดังนั้นตัวแปรทางจลนศาสตร์ k_0 (pre-exponential factor) และค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy ; E_a) จะสามารถหาได้จากจุดตัดแกน y และความชันของกราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ดังสมการที่ 3.5

$$\ln(k) = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(k_0) \quad (3.5)$$

โดย T คืออุณหภูมิที่ทำการทดลอง (K)

3.6 การจำลองปฏิกิริยาด้วยแบบจำลอง Pseudo-homogeneous แบบ 1 มิติ

แบบจำลองแบบ pseudohomogeneous จะมองให้เฟสของไหลและของแข็งเป็นเนื้อเดียวกันแล้วใช้ค่าสัมประสิทธิ์ทางกายภาพเฉลี่ยในการคำนวณ เช่น ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน และอื่น ๆ ข้อดีของแบบจำลองชนิดนี้คือมีความรวดเร็วในการแก้สมการ ไม่ซับซ้อน แต่ไม่สามารถทำนายปรากฏการณ์บางอย่างได้ โดยเลือกใช้แบบจำลองแบบ 1 มิติเพราะสามารถใช้งานได้ดีกับปฏิกิริยาที่มีค่าการดูดหรือคายความร้อนต่ำและสมมุติให้อุณหภูมิของเบดสม่ำเสมอตลอดพื้นที่หน้าตัด โดยสมการสมดุลมวลสารของระบบจะแสดงได้ดังสมการที่ 3.6

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = D_{e,z} \frac{\partial^2 c_T}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_T}{\partial z} - \frac{\rho_{b,cat}}{\varepsilon} (\text{Rate}) \quad (3.6)$$

ในกรณีที่อัตราการไหลของของไหลมีค่าสูงสามารถละผลของการแพร่ได้และระบบเป็น steady state สมการ 3.6 จะลดรูปเป็นสมการที่ 3.7

$$0 = -u \frac{dc_T}{dz} - \frac{\rho_{b,cat}}{\varepsilon} (\text{Rate}) \quad (3.7)$$

เมื่อแทนค่า rate ด้วยสมการของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่สูงขึ้นกับความเข้มข้น โทลูอินเพียงอย่างเดียวแล้วจัดรูปจะได้สมการที่ 3.8

$$\frac{dc_T}{dz} = \frac{\rho_{b,cat} k}{u\varepsilon} c_T \quad (3.8)$$

สมการที่ 3.8 สามารถจัดให้อยู่ในรูป WHSV (weight hourly space velocity) ได้ดังนี้

$$\frac{dc_T}{dz} = \frac{\rho_{b,cat} k}{\left(\frac{Q_{fluid}}{A_{bed}}\right) \varepsilon} c_T = \frac{\rho_{b,cat} k}{\left(\frac{M_{fluid}}{\rho_{fluid} A_{bed}}\right) \varepsilon} c_T$$

คูณ $1/W$ ($1/\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา}$) ทั้งเศษและส่วนแล้วจัดรูป จะได้สมการที่ 3.9

$$\frac{dc_T}{dz} = \frac{\rho_{b,cat} \rho_{fluid} A_{bed} k}{(WHSV) \varepsilon_w} c_T \quad (3.9)$$

โดย c_T = ความเข้มข้นของของไหล (mol/m³)

z = ความยาวของเบด (m)

$\rho_{b,cat}$ = ความหนาแน่นของเบด (kg/m³) = 1000 kg/m³

ρ_{fluid} = ความหนาแน่นของของไหล (kg/m³) = 1.1455 kg/m³

W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (kg) = 10⁻³ kg

k = ค่าคงที่ของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิที่สนใจ (m³/s·kg) หาได้จากกราฟทดลอง

A_{bed} = พื้นที่หน้าตัดของเบด (m²) = 3.85 x 10⁻⁵ m²

WHSV = weigh hourly space velocity = อัตราการไหลเชิงมวลของของไหล/W (1/s)

ε = Void Fraction = 0.5

สมการสมดุลความร้อนของระบบแสดงได้ดังสมการที่ 3.10 โดยกำหนดให้ความร้อน
สะสมในเฟสของแข็งมากกว่าเฟสแก๊ส

$$(\rho_{b,cat} C_{p,cat}) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{eff,z} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \left(\epsilon u \rho_g C_{p,g} \right) \frac{\partial T}{\partial z} + (\rho_{b,cat} \cdot Rate \cdot (-\Delta H_R)) - \frac{4U}{d_t} (T - T_w) \quad (3.10)$$

กรณีอัตราการไหลของของไหลมีค่าสูงมากและอัตราการเปลี่ยนอุณหภูมิในเครื่องปฏิกริยา
มีค่าไม่สูงมากนักสามารถละพจน์การนำความร้อนได้และหากรบบเป็น steady state สมการที่
3.10 จะลดรูปเป็นสมการที่ 3.11

$$\frac{dT}{dz} = - \left(\epsilon u \rho_g C_{p,g} \right) \frac{dT}{dz} + (\rho_{b,cat} \cdot Rate \cdot (-\Delta H_R)) - \frac{4U}{d_t} (T - T_w) \quad (3.11)$$

เมื่อแทนค่า rate ด้วยสมการของปฏิกริยาอันดับหนึ่งที่ขึ้นกับความเข้มข้น โทลูอินเพียงอย่าง
เดียวแล้วจัดรูปจะได้สมการที่ 3.12 โดยค่า dT/dz ในการทดลองนี้มีค่าเท่ากับ 0 เนื่องจากระบบที่ใช้
ในการทดลองเป็นระบบอุณหภูมิคงที่ ณ สภาวะคงตัว

$$\frac{dT}{dz} = 0 = - \frac{(\rho_{b,cat} \cdot k \cdot (-\Delta H_R))}{\epsilon u \rho_g C_{p,g}} c_T - \frac{4U}{d_t \epsilon u \rho_g C_{p,g}} (T - T_w) \quad (3.12)$$

สมการที่ 3.12 สามารถจัดให้อยู่ในรูป WHSV (weight hourly space velocity) ได้ดังนี้

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{(\rho_{b,cat} \cdot k \cdot A_{bed} \cdot (-\Delta H_R))}{(WHSV) \epsilon_w C_{p,g}} c_T - \frac{4U \cdot A_{bed}}{(WHSV)_w d_t \epsilon C_{p,g}} (T - T_w) \quad (3.13)$$

โดย $C_{p,g}$ = ค่าความจุความร้อนของของไหล (kJ/kg-K) = 1.5 kJ/kg-K

$-\Delta H_R$ = ค่าความร้อนของปฏิกริยา (kJ/mol) = 316 kJ/mol

U = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวมของระบบ (W/m²-K) = 35 W/m²-K

d_t = เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อ (m) = 0.007 m

T = อุณหภูมิของสาร ณ พื้นที่หน้าตัดนั้นๆ (K)

T_w = อุณหภูมิของผนังท่อ (K) = 573.15 K = 300 °C

เมื่อได้ค่า k จากการทดลองแล้วนำค่าตัวแปรต่าง ๆ ใส่ลงในสมการที่ 3.9 และ 3.13 จากนั้น
ใช้โปรแกรม Octave (GUI) ver 5.2.0 ในการแก้สมการอนุพันธ์สองตัวแปรด้วยระเบียบวิธี ODE45
เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า WHSV กับค่าการหายไปของของโทลูอิน

บทที่ 4 อภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้จะเป็นการวิเคราะห์และอภิปรายผลการทดลองที่ได้ โดยศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินในสถานะต่าง ๆ โดยเนื้อหาของบทแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ได้แก่

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้แก่ ปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงโครงสร้างผลึกและความเป็นกรด

4.2 ผลของแก๊ส SO_2 และ NO ที่มีต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

4.3 ผลของแก๊ส SO_2 และ NO ต่อพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

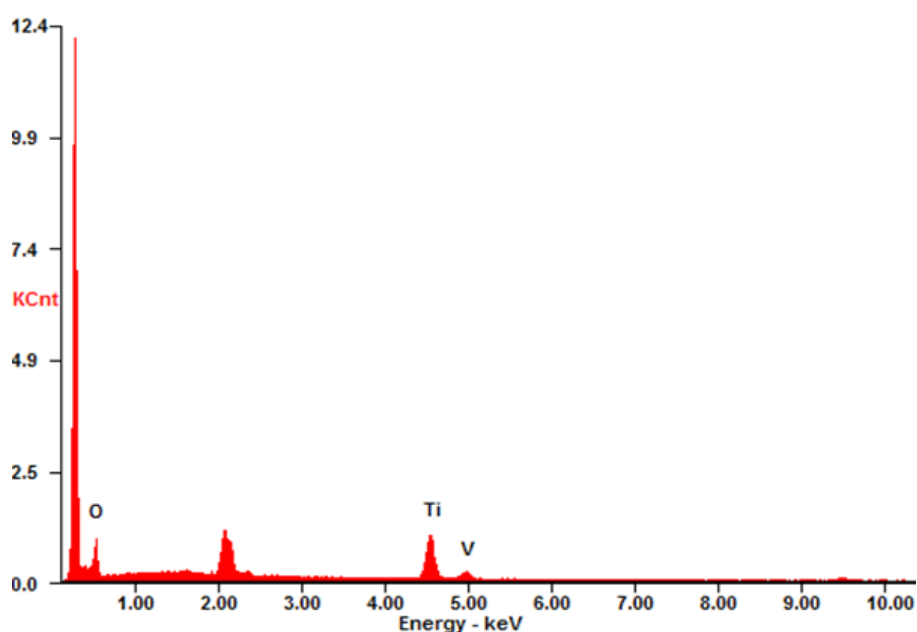
4.4 การจำลองการเกิดปฏิกิริยาด้วยแบบจำลอง Pseudohomogeneous แบบ 1 มิติ เพื่อดูผลของค่า WHSV ต่อปฏิกิริยา

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการวิเคราะห์ได้แก่ ปริมาณโลหะ V_2O_5 บนตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการตรวจวิเคราะห์ปริมาณโลหะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง SEM-EDX พบว่าปริมาณโลหะ V_2O_5 บนตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 3.97 % โดยน้ำหนักซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ต้องการตามทฤษฎีดังนั้นจึงสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ในการทดลองได้ กราฟแสดงการวิเคราะห์ธาตุบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.1



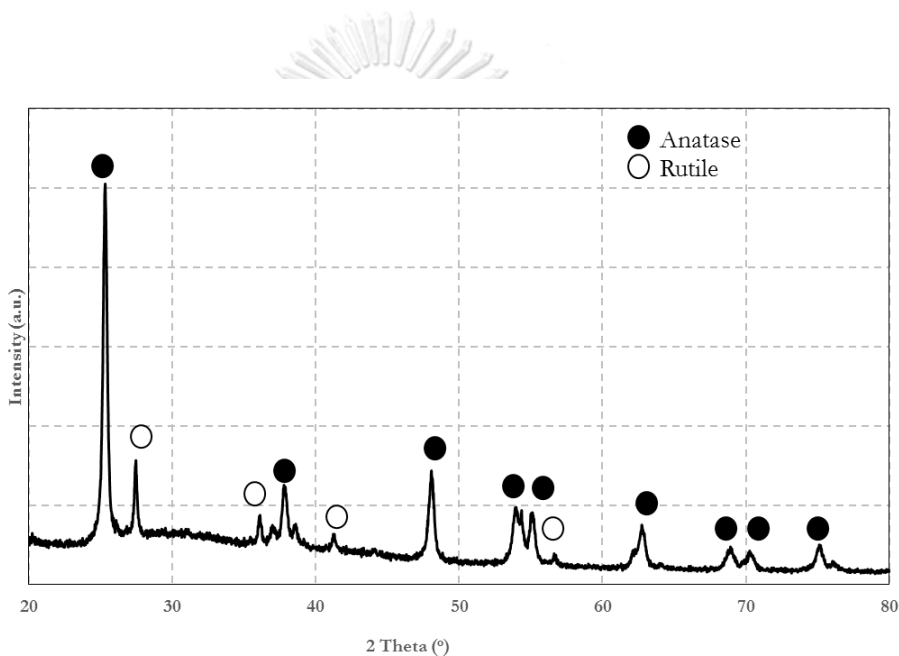
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค SEM-EDX

4.1.2 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 กระทำโดยใช้เทคนิค BET โดยได้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ $35.69 \text{ m}^2/\text{g}$

4.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

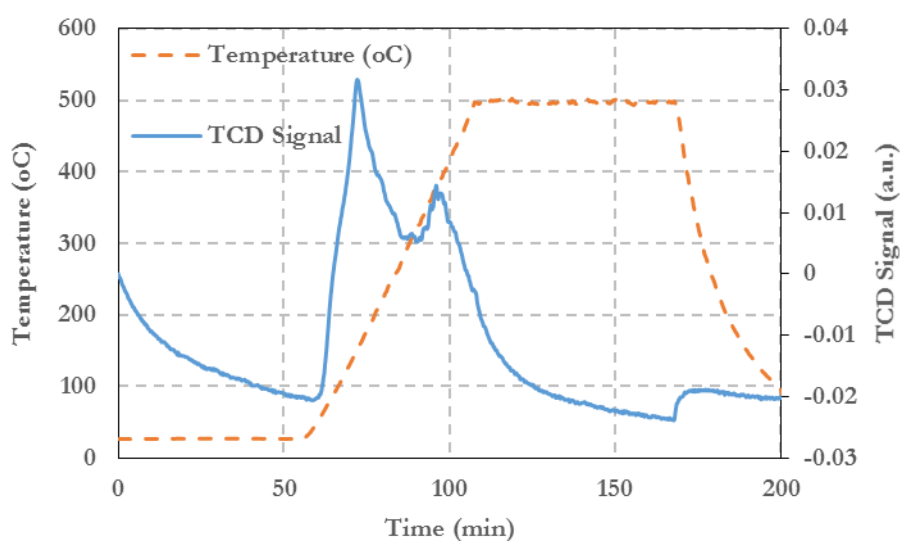
รูปแบบโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.1 โดยพบว่าตัวโครงสร้างของ TiO_2 ที่พบประกอบด้วยเฟสอนาเทสเป็นหลักและมีรูไทล์ปนเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Graham และคณะ [20] ที่กล่าวว่า การเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล์จะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C} - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่ในการทดลองนี้ทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ การเปลี่ยนเฟสจากอนาเทสเป็นรูไทล์จึงเกิดขึ้นไม่มากนัก นอกจากนี้ยังพบว่าไม่มีพีคของ V_2O_5 ปรากฏ แสดงว่า V_2O_5 ที่กระจายตัวบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะที่ไม่เป็นผลึกหรือผลึกมีขนาดเล็กมากจน XRD ตรวจไม่พบ



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

4.1.4 การวัดปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี NH_3 -TPD

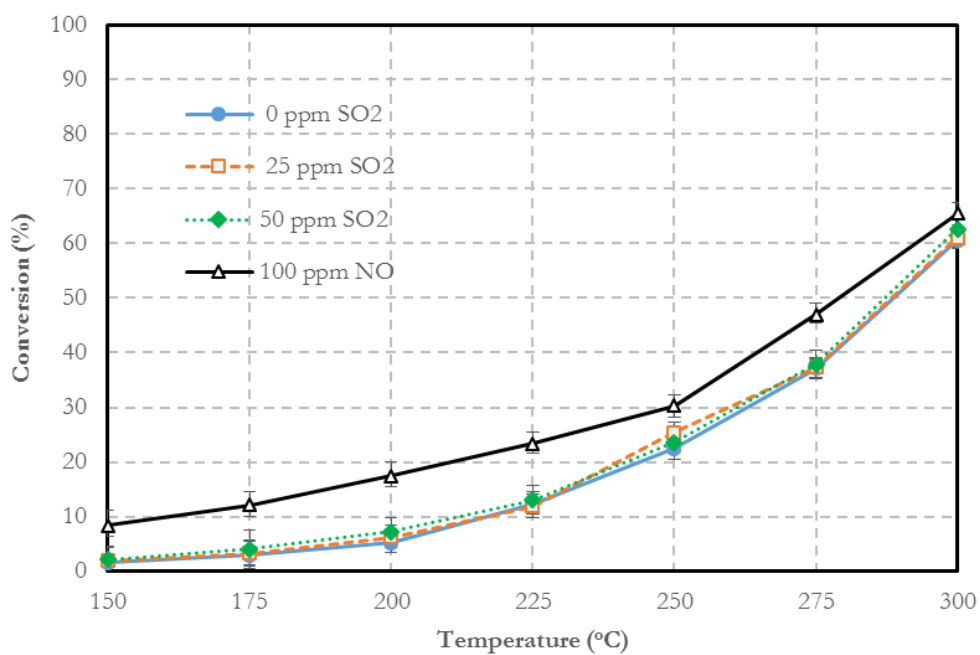
การวัดปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี NH_3 -TPD กระทำโดยใช้เครื่อง Micromeritics Chemisorb 2750 ซึ่งวัดผลการดูดซับและคายซับ NH_3 ด้วยตัวตรวจวัดแบบ TCD (thermal conductivity detector) การวิเคราะห์เริ่มจากบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g ลงในหลอดรูปตัว U จากนั้นผ่านแก๊สฮีเลียมอัตราการไหล 25 ml/min ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อไล่แก๊สอื่นที่ไม่ใช่ฮีเลียมออกจากพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นรอให้อุณหภูมิลดกลับลงมาที่อุณหภูมิห้อง (35 °C) แล้วทำการผ่านแก๊ส NH_3 0.15 % ในฮีเลียมที่อัตราการไหล 25 ml/min เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ตัวอย่างดูดซับ NH_3 จนอิ่มตัว จากนั้นเมื่อครบเวลาจึงทำการไล่ NH_3 ที่ไม่ถูกดูดซับด้วยแก๊สฮีเลียม จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min และคงอุณหภูมิไว้ที่ 500 °C เป็นเวลา 70 นาที เพื่อวัดการคายซับ NH_3 โดยสัญญาณที่ได้จากการคายซับ (รูปที่ 4.2) นี้สามารถใช้หาปริมาณตำแหน่งกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้คือ 0.35 mmol/g.cat.



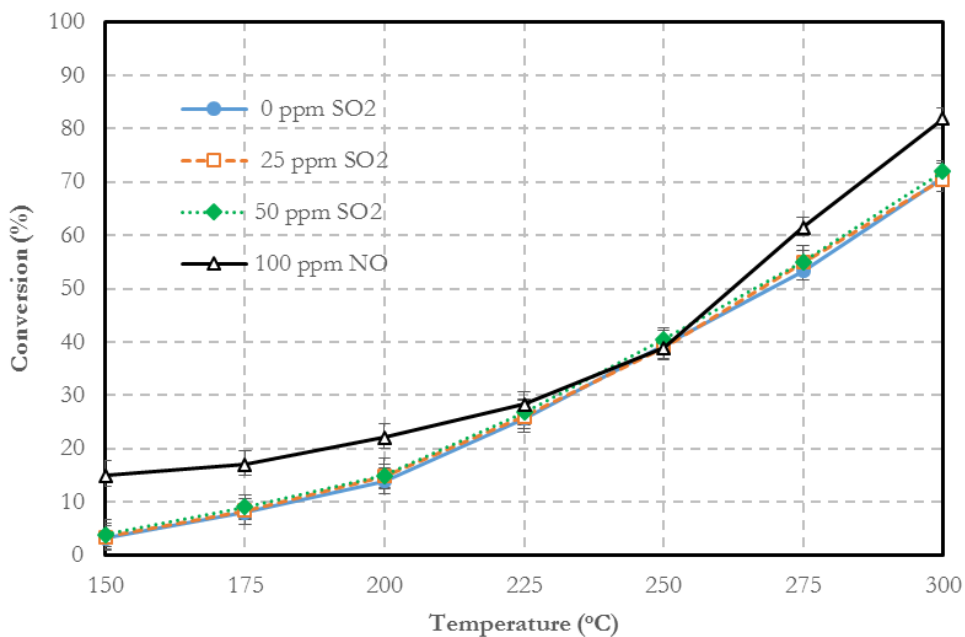
รูปที่ 4.3 กราฟสัญญาณการคายซับ NH_3

4.2 ผลของแก๊ส SO₂ และ NO ที่มีต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

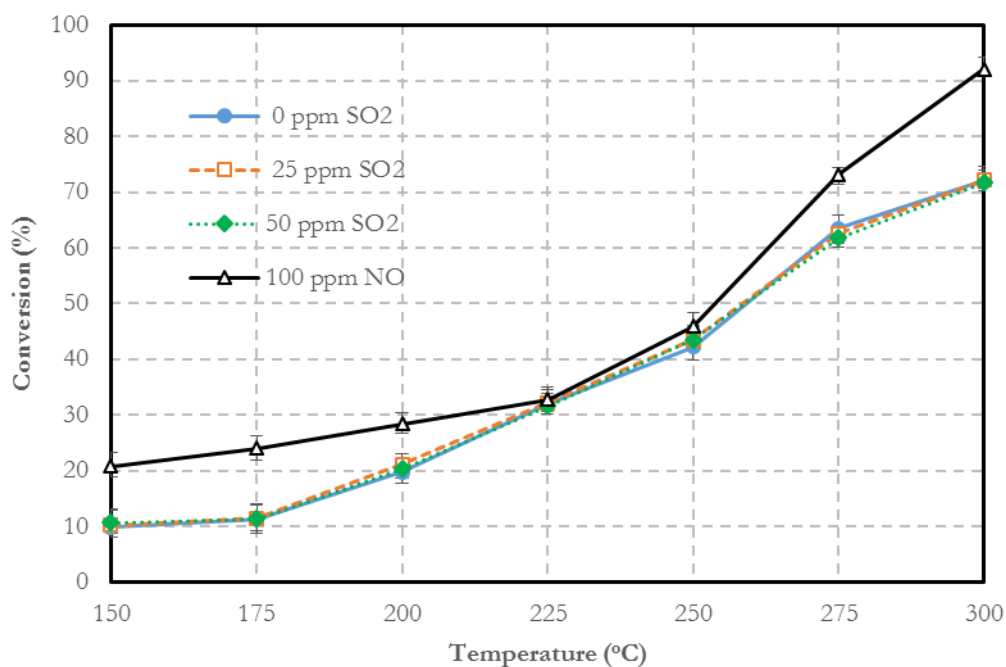
ผลของแก๊ส SO₂ และ NO ที่มีต่อความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินที่ความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.4-4.6



รูปที่ 4.4 ผลของ SO₂ และ NO ต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ความเข้มข้นออกซิเจน 3 %



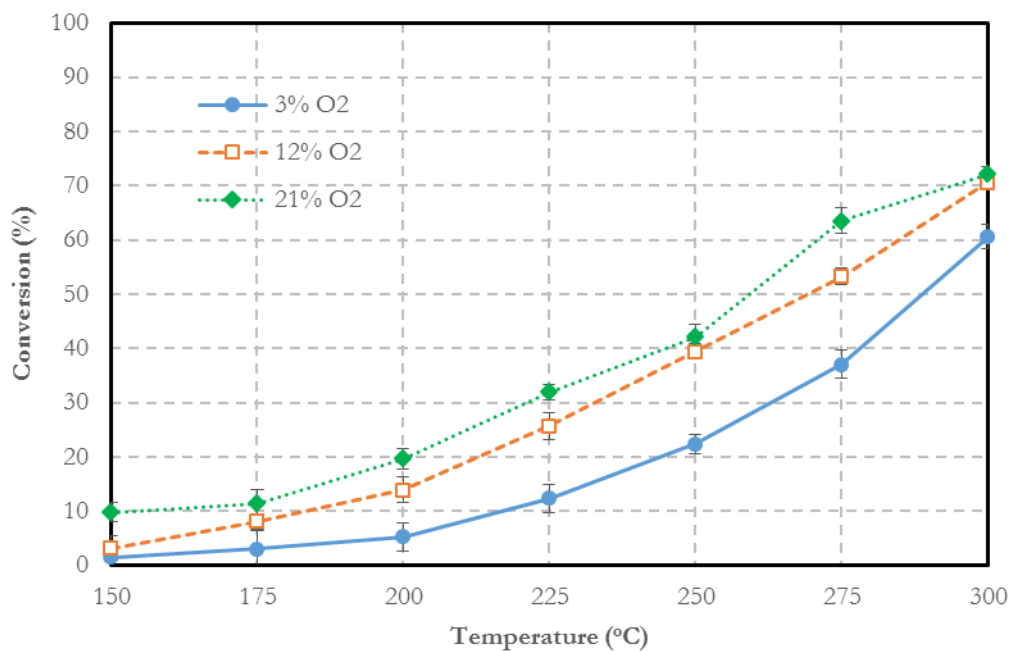
รูปที่ 4.5 ผลของ SO₂ และ NO ต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ความเข้มข้นออกซิเจน 12 %



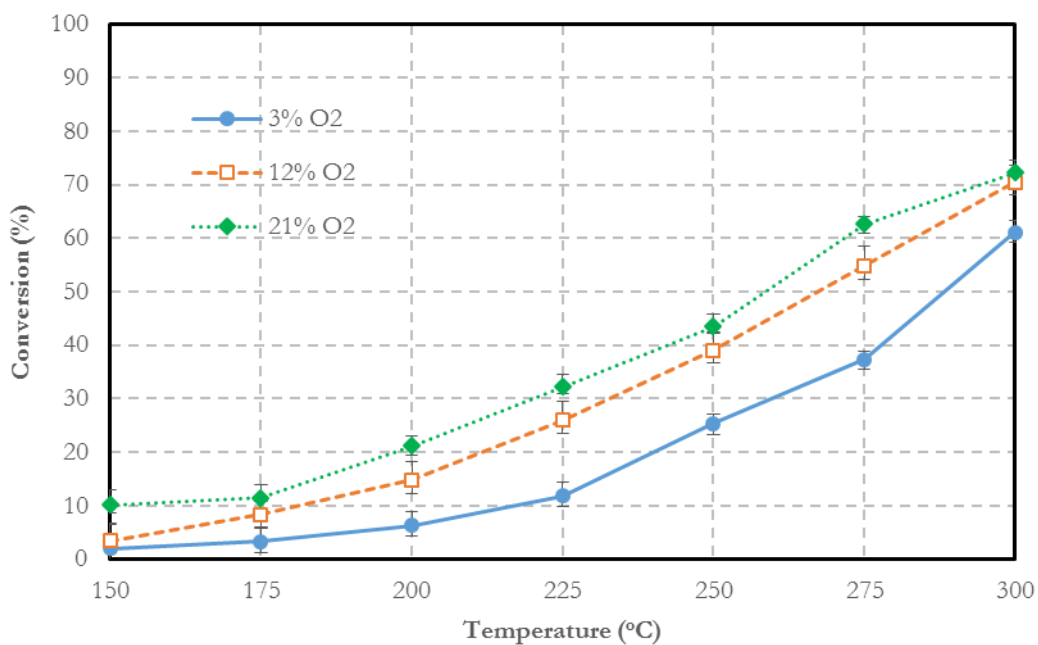
รูปที่ 4.6 ผลของ SO₂ และ NO ต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ความเข้มข้นออกซิเจน 21 %

จากรูปที่ 4.4-4.6 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินเริ่มเกิดขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิ 150 °C และเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ การเพิ่มความเข้มข้นของแก๊ส SO₂ นั้นช่วยเพิ่มค่าการออกซิไดซ์ของโทลูอินได้เล็กน้อยแต่ผลนี้มีความเด่นชัดน้อยลงเมื่อความเข้มข้นออกซิเจนเพิ่มขึ้น การที่ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินมีค่าใกล้เคียงเดิมหรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ SO₂ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ มีความทนต่อ SO₂ สามารถใช้ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินได้และรักษาค่าการออกซิไดซ์ไว้ในระดับเดิมได้แม้ว่าจะมี SO₂ ในระบบซึ่งต่างจากโลหะมีตระกูลที่ค่าการออกซิไดซ์สารอินทรีย์จะลดลงอย่างเห็นได้ชัดหากมีกำมะถันในระบบเนื่องจากกำมะถันเป็นพิษต่อโลหะมีตระกูล สำหรับการที่เมื่อเพิ่ม SO₂ เข้ามาในระบบแล้วสังเกตเห็นค่าการออกซิไดซ์โทลูอินเพิ่มขึ้นเล็กน้อยนั้นคาดว่าเนื่องมาจากแก๊ส SO₂ อาจเข้าเกาะรวมที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วกลายเป็นโครงสร้างที่มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยซึ่งช่วยให้ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับส่วนวงแหวนเบนซีนของโทลูอินที่เป็นเบสลิวอิสได้ดีขึ้น ทำให้เห็นค่าการออกซิไดซ์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย

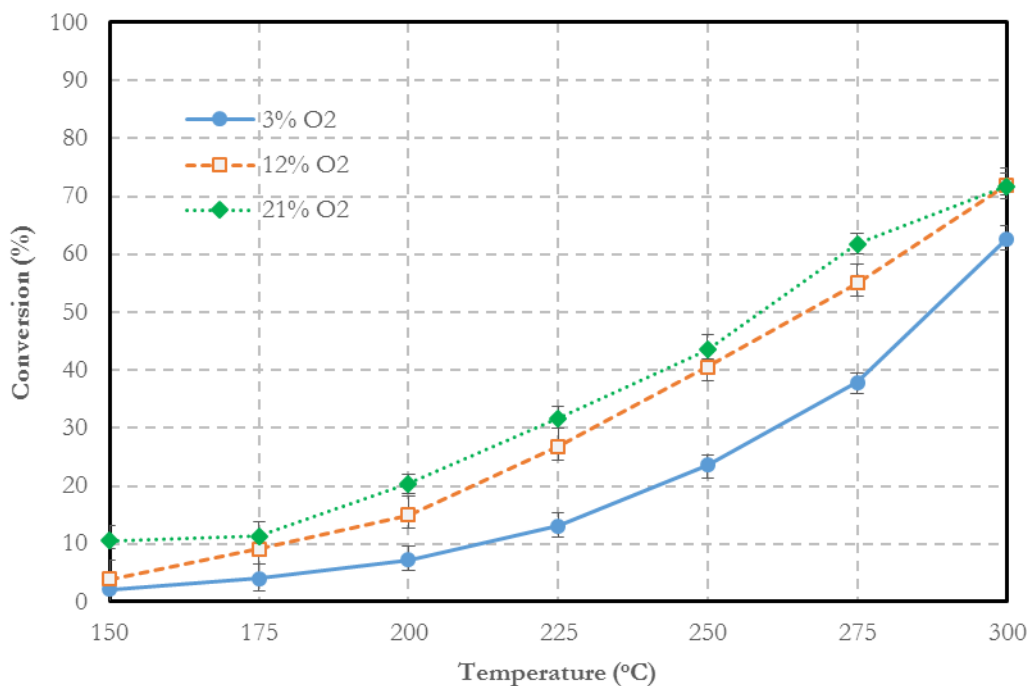
สำหรับผลของ NO ต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินนั้นพบว่าเมื่อเติม NO เข้าสู่ระบบค่าการออกซิไดซ์โทลูอินมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากแก๊สตระกูล NO_x สามารถทำปฏิกิริยากับโทลูอินกลายเป็นเบนซาลดีไฮด์ [21] ซึ่งสามารถถูกออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนต่อไปเป็นกรดเบนโซอิกได้ ค่าการออกซิไดซ์รวมของโทลูอินในกรณีนี้จึงมาจากปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินและออกซิเจน โดยตรงกับปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินและ NO ทำให้เห็นค่าการหายไปของโทลูอินสูงขึ้นกว่ากรณีที่มี SO₂ ในระบบ นอกจากนี้ในภาพที่ 4.5 และ 4.6 จะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 225-250 °C ความชันของเส้นมีการเปลี่ยนแปลงแสดงว่าเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาหลักเปลี่ยนจากโทลูอินและ NO ไปเป็นโทลูอินและออกซิเจน



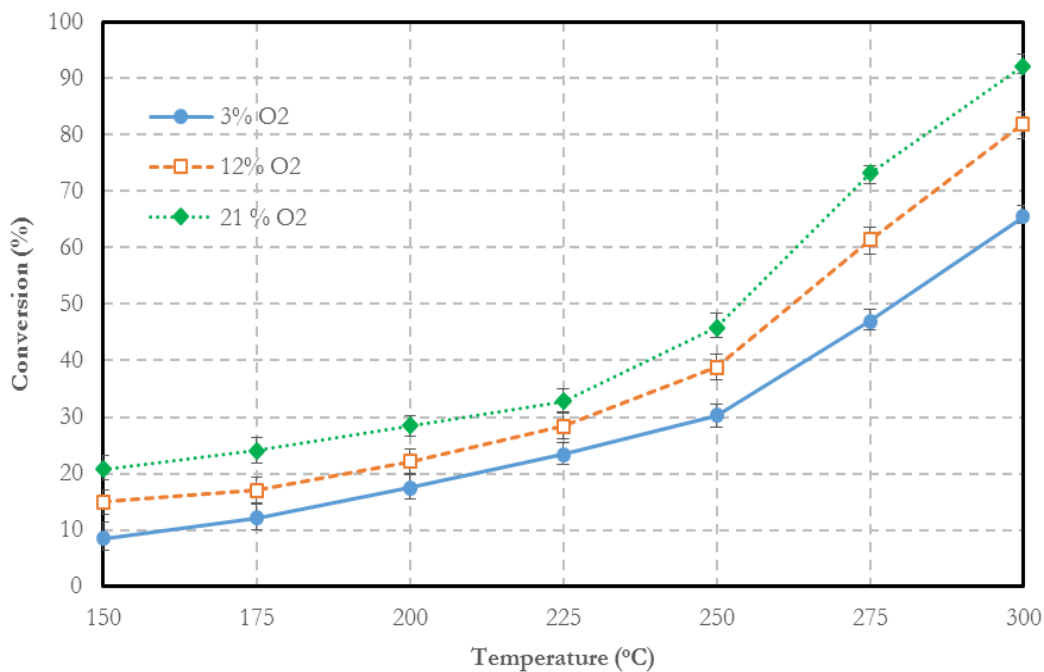
รูปที่ 4.7 ผลของปริมาณออกซิเจนต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้น SO_2 0 ppm



รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณออกซิเจนต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้น SO_2 25 ppm



รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณออกซิเจนต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้น SO_2 50 ppm



รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณออกซิเจนต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm

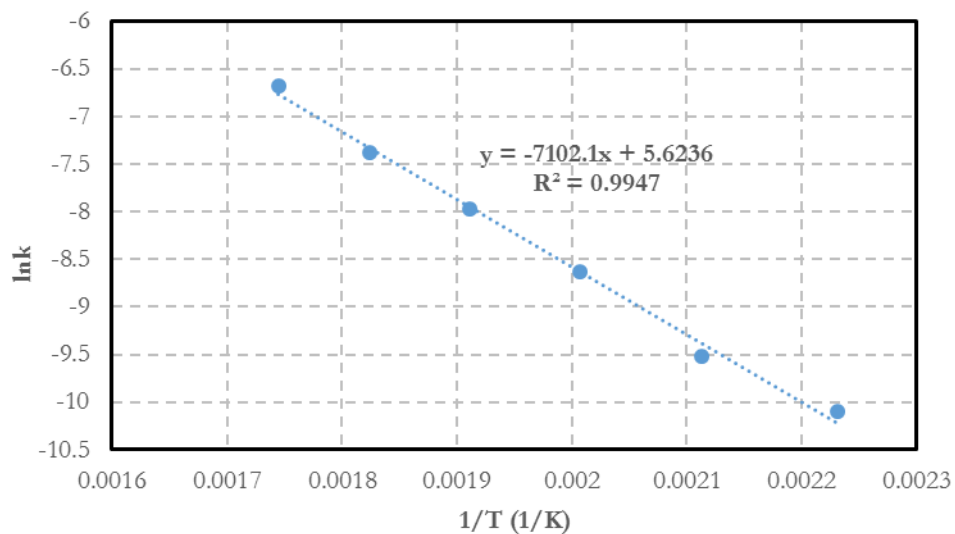
ผลของออกซิเจนที่มีต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินที่ความเข้มข้น SO_2 ต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.7-4.9 และผลของปริมาณออกซิเจนที่มีต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินที่ความเข้มข้น NO 100 ppm แสดงในรูปที่ 4.10 โดยเมื่อปริมาณออกซิเจนในระบบเพิ่มมากขึ้นพบว่าค่าการออกซิไดซ์โทลูอินเกิดได้มากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของออกซิเจนจาก 3 % เป็น 12 % (4 เท่า) เนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้โอกาสที่โมเลกุลออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของโทลูอินสูงขึ้น ในขณะที่จาก 12 % ไปเป็น 21 % พบว่าค่าการออกซิไดซ์โทลูอินเพิ่มขึ้นน้อยกว่าช่วงแรกคาดว่าเป็นเพราะปริมาณออกซิเจนในช่วง 3 % อาจมีไม่เพียงพอในการออกซิไดซ์โทลูอินเมื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจนเป็น 12 % ความเข้มข้นของออกซิเจนมีเพียงพอทำให้ค่าการออกซิไดซ์เพิ่มอย่างเด่นชัด ในขณะที่จาก 12 % ไปเป็น 21 % นั้นปริมาณออกซิเจนที่ 12 % เพียงพอแล้วจึงไม่เห็นการเพิ่มอย่างเด่นชัด เมื่อเปรียบเทียบผลกับกรณีการเติมแก๊ส SO_2 เข้าสู่ระบบพบว่าผลของความเข้มข้นออกซิเจนในระบบมีมากกว่าผลของ SO_2 สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์โทลูอิน ตรวจพบ CO_2 ในปริมาณเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดที่บริเวณหมู่เมทิลมากกว่าบริเวณที่เป็นวงแหวนเบนซีน โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์โทลูอินที่ตำแหน่งหมู่เมทิลคือกรดเบนโซอิกซึ่งเป็นสารที่มีจุดเดือดสูงและกลายเป็นผงของแข็งเกาะอยู่ด้านในผิวท่อของเครื่องปฏิกรณ์

4.3 ผลของแก๊ส SO_2 และ NO ต่อพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

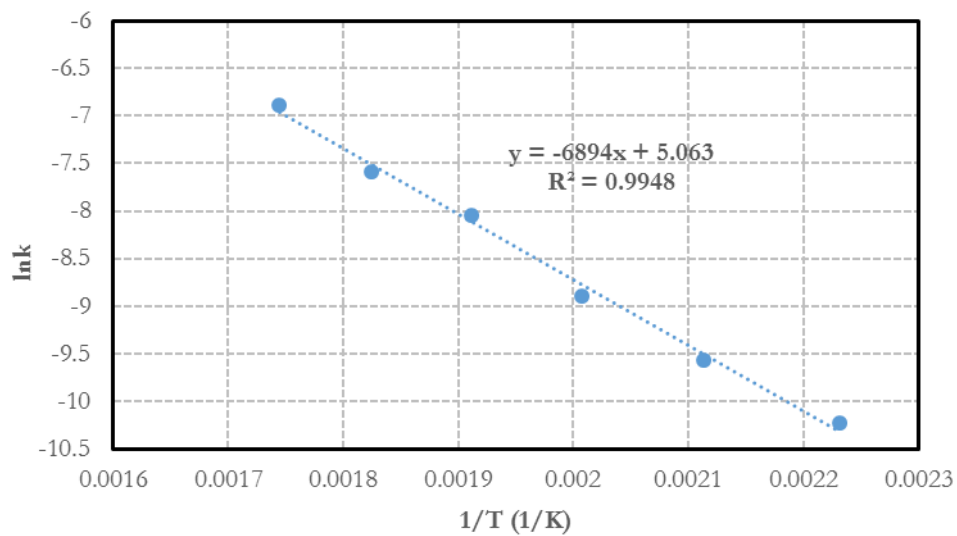
หัวข้อนี้จะกล่าวถึงผลของ SO_2 ที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยา (4.3.1) ผลของ NO ที่มีต่อปฏิกิริยา (4.3.2) และแสดงกราฟสมการอาร์เรเนียสที่ใช้ในการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์

4.3.1 ผลของ SO_2 ต่อพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

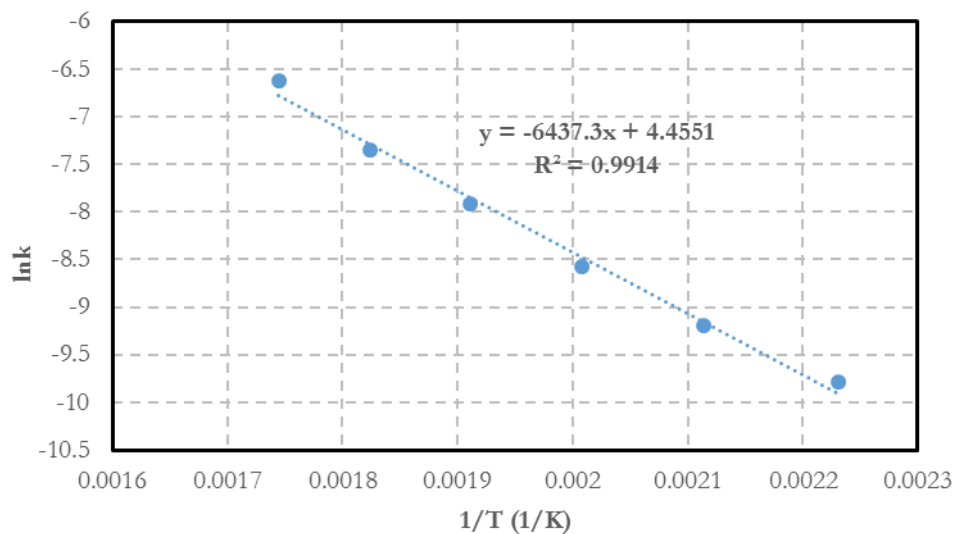
เมื่อได้ค่าการหายไปของโทลูอินที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วสามารถใช้ในการคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้จากสมการที่ 3.4 จากนั้นนำค่า $\ln(k)$ และ $1/T$ มาสร้างกราฟตามสมการอาร์เรเนียส (สมการที่ 3.5) เพื่อคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) และค่า pre-exponential factor (k_0) ของปฏิกิริยาได้จากความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟ โดยกราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ของการทดลองที่ค่า SO_2 ต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 4.11 – 4.19 ค่าของ E_a และ k_0 แสดงในตารางที่ 4.1 โดยได้สมการเส้นตรงที่มีค่า R^2 มากกว่า 0.99 ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี



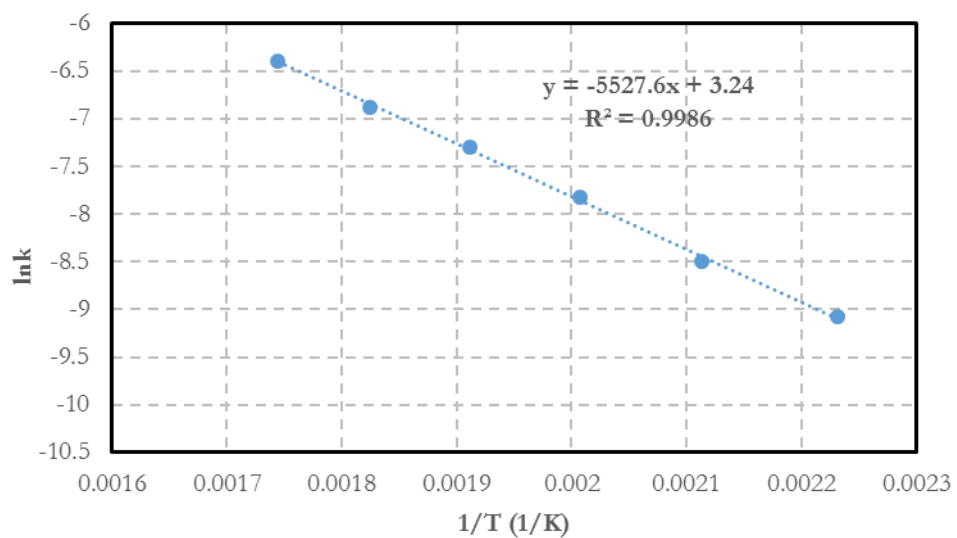
รูปที่ 4.11 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 3 % และความเข้มข้น SO_2 0 ppm



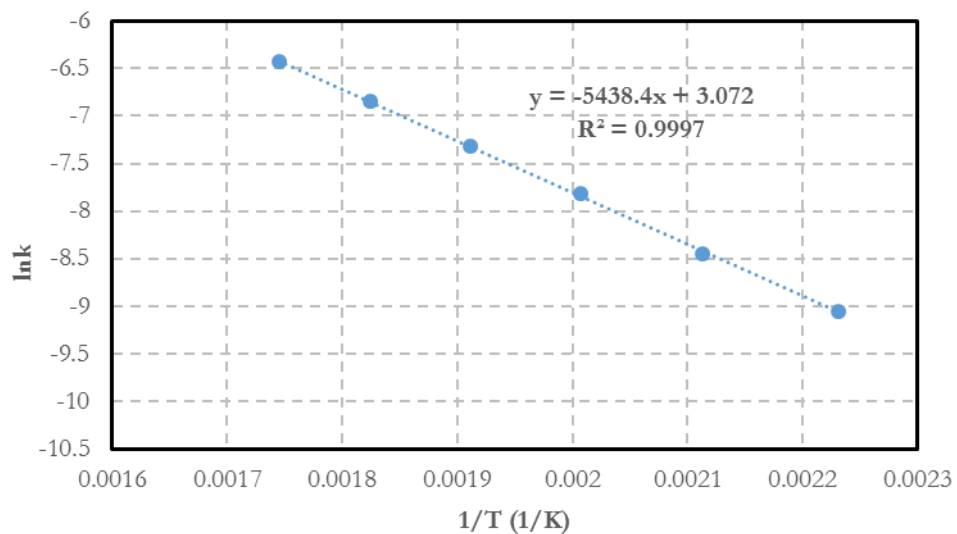
รูปที่ 4.12 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 3 % และความเข้มข้น SO_2 25 ppm



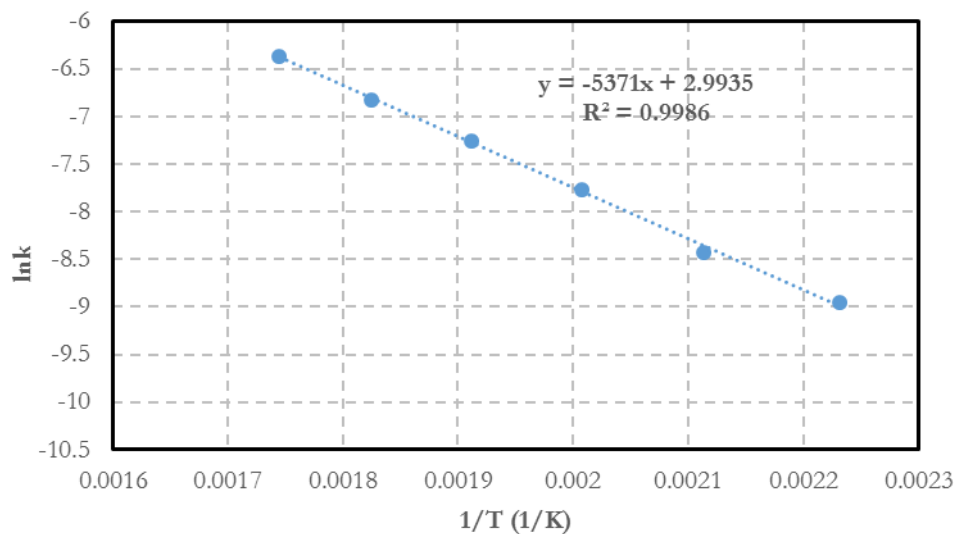
รูปที่ 4.13 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 3 % และความเข้มข้น SO_2 50 ppm



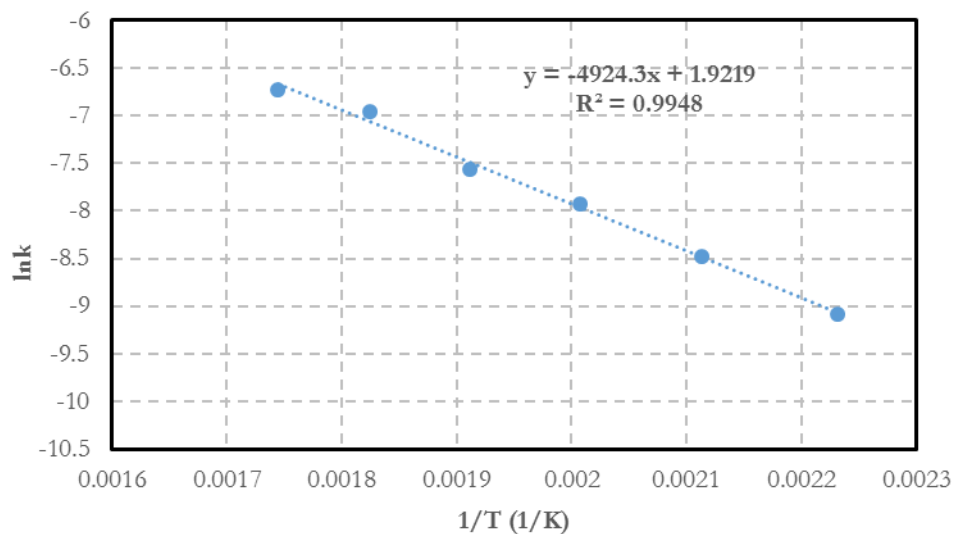
รูปที่ 4.14 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 12 % และความเข้มข้น SO_2 0 ppm



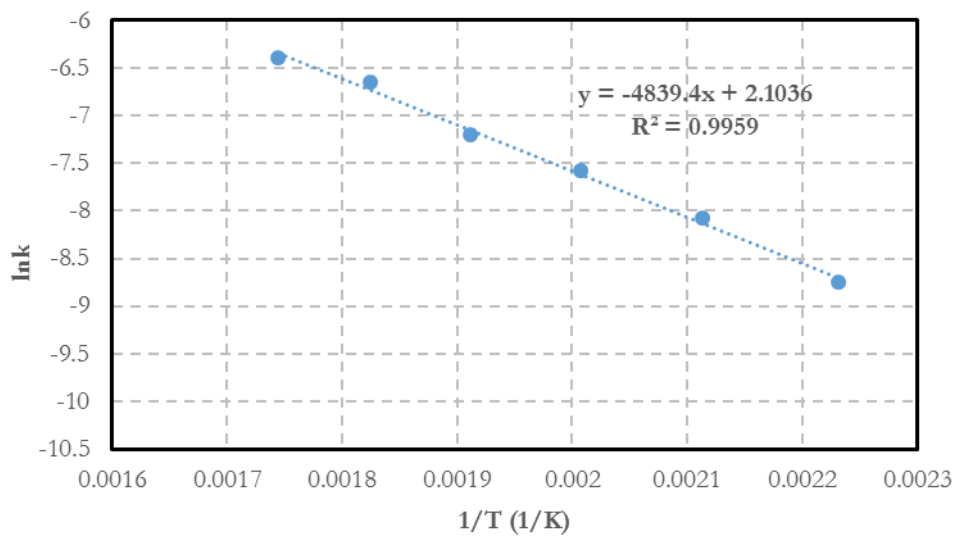
รูปที่ 4.15 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 12 % และความเข้มข้น SO_2 25 ppm



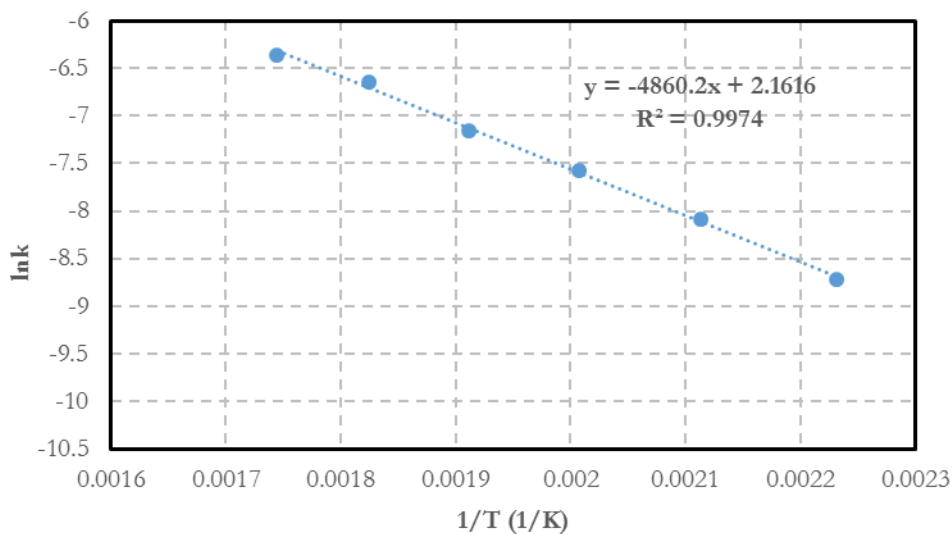
รูปที่ 4.16 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 12 % และความเข้มข้น SO_2 50 ppm



รูปที่ 4.17 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 21 % และความเข้มข้น SO_2 0 ppm



รูปที่ 4.18 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 21 % และความเข้มข้น SO_2 25 ppm



รูปที่ 4.19 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ O_2 ความเข้มข้น 21% และความเข้มข้น SO_2 50 ppm

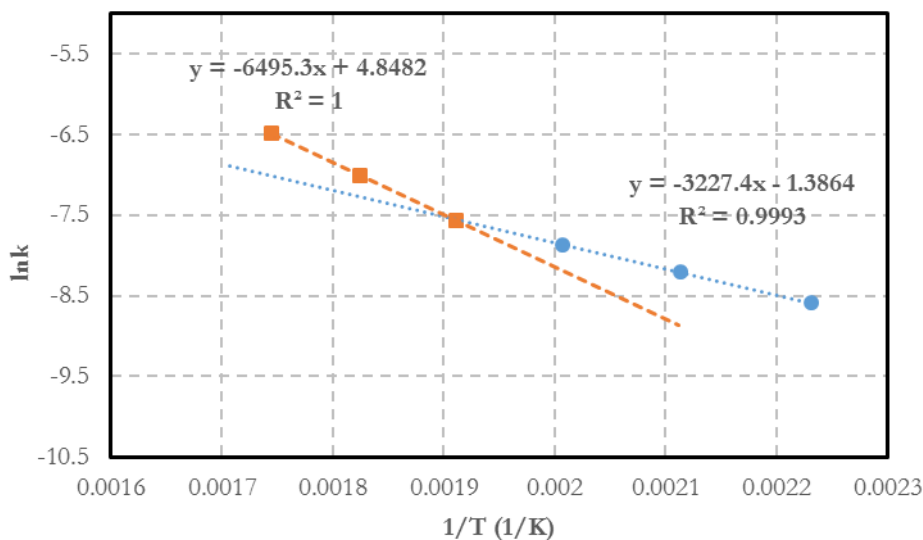
ตารางที่ 4.1 ค่า E_a (kJ/mol) และ pre-exponential factor (k_0) ที่ความเข้มข้น O_2 และ SO_2 ต่าง ๆ จากการคำนวณด้วยสมการอาร์เรเนียส

ความเข้มข้น SO_2	พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์					
	3 % O_2		12 % O_2		21 % O_2	
	E_a	k_0	E_a	k_0	E_a	k_0
0 ppm	59.05	276.9	45.96	25.53	40.94	6.83
25 ppm	57.02	158.1	45.22	21.58	40.24	8.20
50 ppm	53.52	86.06	44.65	19.96	40.41	8.68

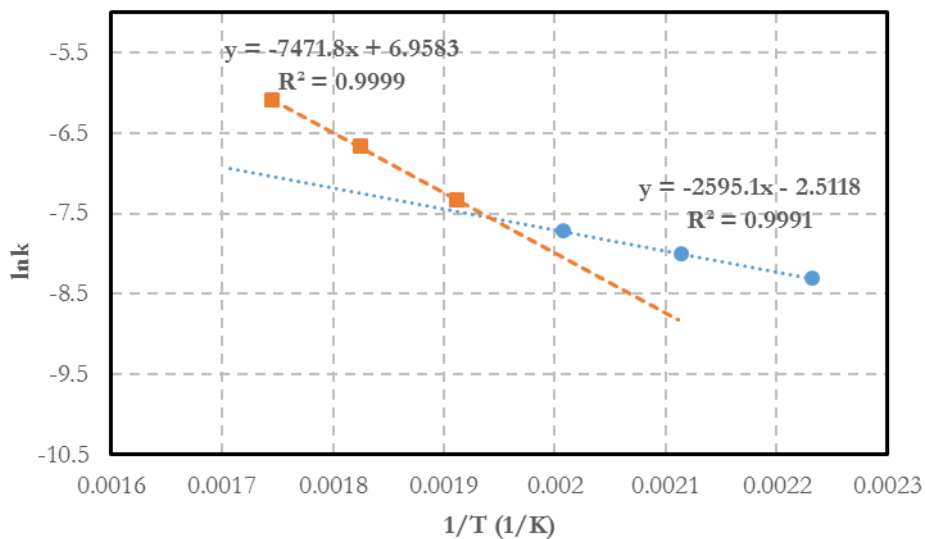
จากตารางที่ 4.1 สังเกตได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ SO_2 จะทำให้ค่า E_a ของปฏิกิริยาลดลง โดยสังเกตเห็นได้ชัดที่ความเข้มข้นออกซิเจน 3 % แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นออกซิเจนให้มากขึ้นเป็น 12 % และ 21 % จะเห็นว่าการลดลงของค่า E_a ตามความเข้มข้นของ SO_2 มีความเด่นชัดน้อยลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของออกซิเจนให้มากขึ้นผลของความเข้มข้น SO_2 ที่มีต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินจะน้อยลง นอกจากนี้ถึงแม้ว่าค่า k_0 จะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นออกซิเจนและ SO_2 ซึ่งควรจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้นแต่เนื่องจากผลการลดลงของค่า k_0 มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าผลการลดลงของ E_a ทำให้โดยรวมแล้วปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินยังคงเกิดได้ดีขึ้นในสถานะที่ค่าความเข้มข้นออกซิเจนและ SO_2 เพิ่มขึ้น

4.3.2 ผลของ NO ต่อพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

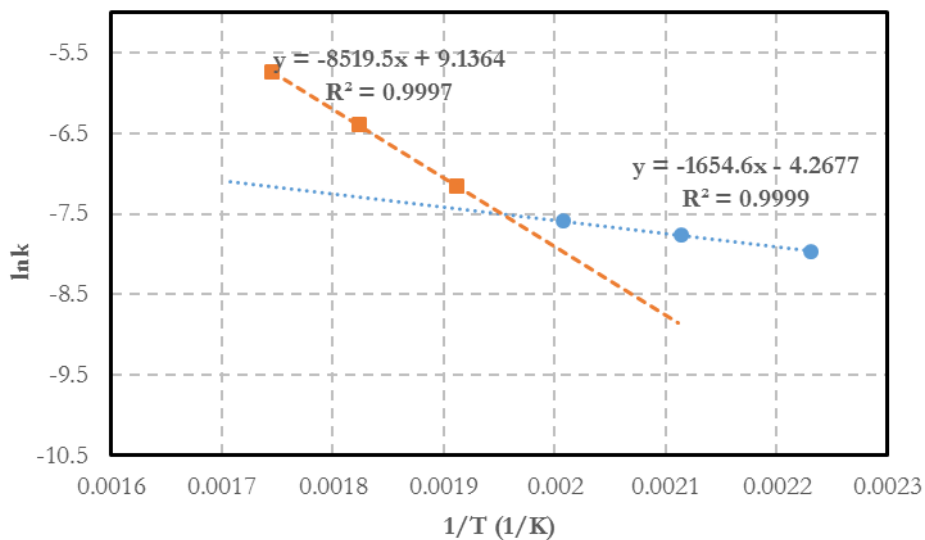
ผลการสร้างกราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ กรณีมี NO ความเข้มข้น 100 ppm ในระบบแสดงในรูปที่ 4.20-4.22 และผลการคำนวณค่า E_a กับ k_0 แสดงในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.20 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm และ O_2 ความเข้มข้น 3 %



รูปที่ 4.21 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm และ O_2 ความเข้มข้น 12 %



รูปที่ 4.22 กราฟระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm และ O_2 ความเข้มข้น 21 %

ตารางที่ 4.2 ค่า E_a (kJ/mol) และ pre-exponential factor (k_0) ที่ความเข้มข้น NO 100 ppm และความเข้มข้น O_2 ต่าง ๆ จากการคำนวณด้วยสมการอาร์เรเนียส

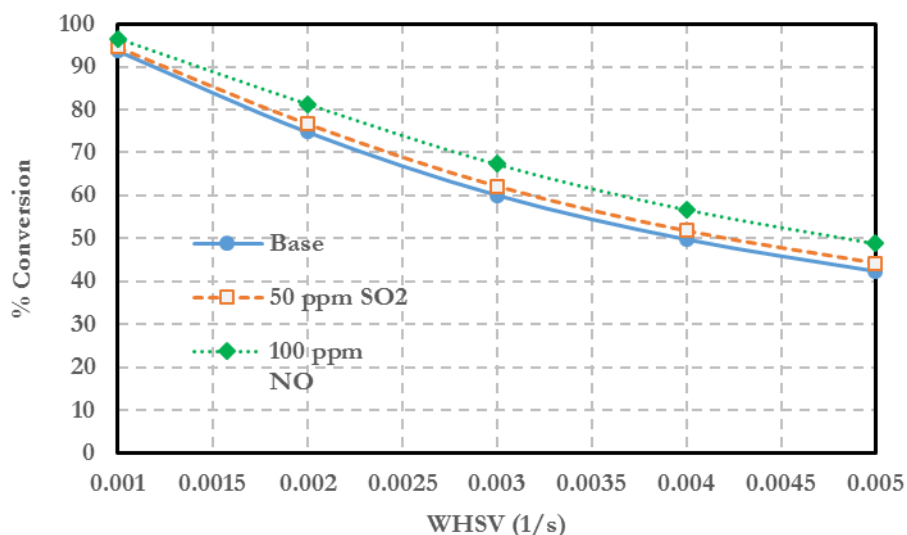
ความเข้มข้น O_2	พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์			
	ช่วงอุณหภูมิ 175 – 250 °C		ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 °C	
	E_a	k_0	E_a	k_0
3 %	26.83	0.25	54	127.5
12 %	21.58	0.081	62.12	1051.8
21 %	13.76	0.014	70.83	9287.3

จากรูปที่ 4.20-4.22 พบว่าเมื่อมี NO ในระบบจะทำให้สามารถแบ่งการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินได้เป็นสองช่วงคือช่วงอุณหภูมิต่ำ (150 °C - 250 °C) และช่วงอุณหภูมิสูง (250 °C - 300 °C) ซึ่งในแต่ละช่วงสามารถคำนวณค่า E_a และ k_0 ได้ดังตารางที่ 4.2 โดยในช่วงที่ระบบมีอุณหภูมิต่ำนั้นปฏิกิริยาที่เกิดจะเป็นปฏิกิริยาระหว่าง NO_x และ โทลูอินเป็นหลักซึ่งแม้จะเกิดได้ง่ายเนื่องจากมีค่า E_a ต่ำแต่มีโอกาสน้อยเนื่องจากค่า k_0 ต่ำแสดงให้เห็นว่าการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้นมีน้อย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้สูงมากกว่า 250 °C พบว่าปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและโทลูอินจะเกิดได้มากกว่าจนกลายเป็นปฏิกิริยาหลักในการออกซิไดซ์โทลูอินแทนที่ปฏิกิริยาระหว่าง NO กับโทลูอิน ทำให้เห็นความชันของกราฟในรูปที่ 4.18-4.20 เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ลักษณะการเปลี่ยนปฏิกิริยาหลักในการออกซิไดซ์โทลูอินนี้จะเห็นได้ชัดที่ความเข้มข้นออกซิเจนสูงเนื่องจากปริมาณโมเลกุลออกซิเจนในระบบมีมากทำให้ปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและโทลูอินมีโอกาสน้อยได้มากขึ้น

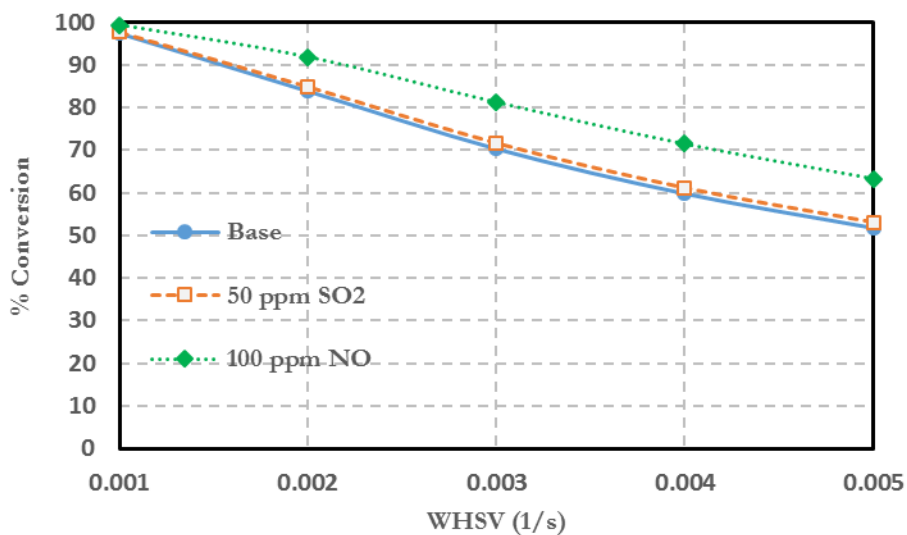
เมื่อพิจารณาค่า E_a ในช่วงอุณหภูมิ 250 °C - 300 °C พบว่ามีค่าระหว่าง 60 – 70 kJ/mol ซึ่งใกล้เคียงกับกรณีที่ปฏิกิริยามีแต่ออกซิเจนในระบบจากตารางที่ 1 (40-60 kJ/mol) แสดงว่าปฏิกิริยาหลักที่เกิดเป็นปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินและออกซิเจนเหมือนกัน สาเหตุที่ E_a กรณีที่มี NO ในระบบมีค่ามากกว่า E_a กรณีที่มีแต่ออกซิเจนเพราะมีการรบกวนจากปฏิกิริยาระหว่าง NO และโทลูอินด้วย ทำให้ค่า E_a ในตารางที่ 2 เกิดจาก E_a ของปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินและ NO กับโทลูอินและออกซิเจนรวมกัน นอกจากนี้ค่า k_0 ของปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิสูงกรณีมี NO ในระบบยังมีค่าสูงขึ้นมากว่ากรณีที่ไม่มีแต่ออกซิเจนอย่างเห็นได้ชัด

4.4 การจำลองการเกิดปฏิกิริยาด้วยแบบจำลอง Pseudohomogeneous แบบ 1 มิติ เพื่อดูผลของค่า WHSV ต่อปฏิกิริยา

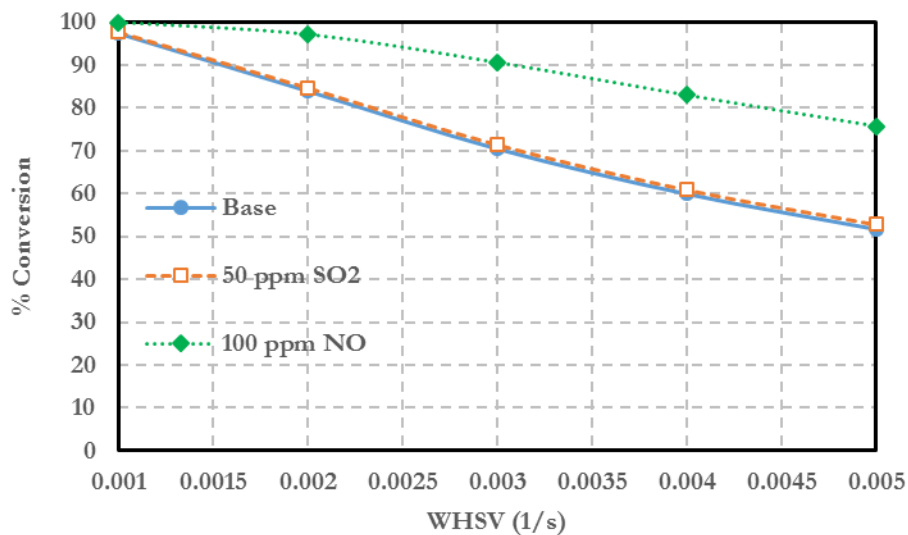
การจำลองการเกิดปฏิกิริยาทำได้โดยใช้โปรแกรม Octave (GUI) ver 5.2.0 ในการแก้สมการอนุพันธ์สองตัวแปรด้วยระเบียบวิธี ODE45 โดยปรับค่า k ตามที่ได้จากการทดลองและปรับค่า WHSV ตั้งแต่ 0.001 – 0.005 1/s แล้วศึกษาผลที่ได้ (WHSV ในการทดลองจริงมีค่าประมาณ 0.0038 1/s) โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าการออกซิไดซ์โทลูอินและ WHSV แสดงในรูปที่ 4.23-4.25



รูปที่ 4.23 ผลของ WHSV ต่อการออกซิไดซ์โทลูอินที่ O₂ ความเข้มข้น 3 %



รูปที่ 4.24 ผลของ WHSV ต่อการออกซิไดซ์โทลูอินที่ O_2 ความเข้มข้น 12 %



รูปที่ 4.25 ผลของ WHSV ต่อการออกซิไดซ์โทลูอินที่ O_2 ความเข้มข้น 21 %

จากรูปที่ 4.23-4.25 เมื่อเพิ่มค่า WHSV ให้สูงขึ้นค่าการออกซิไดซ์โทลูอินจะมีค่าลดลง เนื่องจากค่า WHSV เป็นส่วนกลับของเวลาที่สารอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (residence time) การเพิ่ม WHSV จึงเท่ากับเป็นการลดเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้น้อยลงแม้ว่าปริมาณสารตั้งต้นที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์จะเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นออกซิเจนให้สูงขึ้น (รูปที่ 4.24 และ 4.25) อัตราการลดลงของค่าการออกซิไดซ์โทลูอินกรณีที่มี NO ในระบบจะน้อยกว่ากรณีอื่น ๆ อย่างเห็นได้ชัด สาเหตุเกิดจากในสภาวะที่ความเข้มข้นออกซิเจนสูง อาจมีปฏิกิริยาระหว่าง NO ออกซิเจน และโทลูอินเกิดร่วมกันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่มีโอกาสเกิดสูงทำให้ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับค่า E_a และ k_0 จากตารางที่ 4.2

จากผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ว่า SO_2 สามารถเพิ่มค่าการออกซิไดซ์โทลูอินได้เล็กน้อยแต่ผลที่ได้มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับกรณีที่มี NO ในระบบ ในขณะที่การเพิ่มค่า WHSV จะส่งผลให้ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินลดลง



บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

บทนี้เป็นการสรุปผลการทดลองต่าง ๆ ที่ได้จากบทที่ 4 โดยสรุปผลของ SO_2 และ NO ต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ รวมถึงข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่อาจนำไปใช้ศึกษาต่อไปในอนาคต

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยชิ้นนี้ทำการศึกษาและประเมินค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ในสถานะที่มี SO_2 และ NO ในระบบ โดยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. จากการทดลองพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของ SO_2 สามารถเพิ่มค่าการออกซิไดซ์โทลูอินได้เล็กน้อยโดย SO_2 จะทำให้ค่า E_a ของปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดดีขึ้น โดยคาดว่า SO_2 ในระบบซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรดเล็กน้อยจับตัวกับ TiO_2 เป็นโครงสร้างชั่วคราวที่ทำให้ค่า E_a ลดลงอย่างไรก็ตามผลของ SO_2 ต่อปฏิกิริยานั้นมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับผลของ O_2 และในสถานะที่ความเข้มข้นของ O_2 สูงขึ้นจะสังเกตเห็นผลของ SO_2 ต่อปฏิกิริยาได้น้อยลง โดยค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่คำนวณได้มีค่าอยู่ในช่วง 53-59 kJ/mol ที่ช่วงความเข้มข้นออกซิเจน 3 %, 44-46 kJ/mol ที่ช่วงความเข้มข้นออกซิเจน 12 % และ 40-42 kJ/mol ที่ช่วงความเข้มข้นออกซิเจน 21 %

2. การเพิ่มความเข้มข้นของ NO ในระบบทำให้ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่าง NO กับโทลูอินในช่วงอุณหภูมิ 150 -250 °C ทำให้ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินเพิ่มขึ้น โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำจะเกิดปฏิกิริยาระหว่าง NO กับโทลูอินเป็นหลัก และในช่วงอุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาระหว่าง O_2 และโทลูอินเป็นหลัก การเกิดสองปฏิกิริยาไปด้วยกันนี้ทำให้ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ค่า E_a และค่า k_0 ต่างออกไปจากกรณีที่ไม่มี NO ในระบบ

3. การจำลองผลของค่า WHSV ที่มีต่อค่าการออกซิไดซ์โทลูอินพบว่า การเพิ่ม WHSV ทำให้ค่าการออกซิไดซ์โทลูอินลดลงเนื่องจากการเพิ่ม WHSV ทำให้โทลูอินมีเวลาที่สัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยลง ทำให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอินน้อยลงตามไปด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

ข้อเสนอแนะที่อาจนำไปศึกษาต่อในอนาคตมีดังนี้

1. ทดลองเปลี่ยนตัวรองรับจากที่เป็นลักษณะผงบรรจุในเบดนิ่งให้เป็นลักษณะ monolith เพื่อลดผลของความดันลดต่อปฏิกิริยา
2. ป้อน SO_2 และ NO เข้าสู่ระบบพร้อมกันเพื่อดูผลที่มีต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน
3. เปลี่ยนสารอินทรีย์จากโทลูอินเป็นสารอินทรีย์ชนิดอื่นที่ความเป็นพิษต่ำเพื่อทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ตัวอื่น ๆ
4. ทดลองเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะออกไซด์ชนิดอื่นๆ เช่น WO_3 หรือ MoO_3



ภาคผนวก



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณเกลือโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณปริมาณเกลือโลหะที่ใช้สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เพื่อให้ได้ปริมาณโลหะวานาเดียมออกไซด์เป็น 4 % wt สามารถคำนวณได้ดังนี้

สารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. TiO_2 (P25)
2. แอมโมเนียมเมทาวานาเคท (NH_4VO_3)

มวลโมเลกุลของสารที่เกี่ยวข้อง

1. NH_4VO_3 มีมวลโมเลกุล 116.98 g/mole
2. V_2O_5 มีมวลโมเลกุล 181.88 g/mole

การคำนวณปริมาณเกลือโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ปริมาณ 3 กรัม ที่มีปริมาณโลหะวานาเดียมออกไซด์เป็น 4 % wt สามารถคำนวณปริมาณ V_2O_5 ที่ต้องการบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{x}{3+x} = 0.04$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY
x=0.125

โดยที่ x = ปริมาณ V_2O_5 ที่ต้องการบนตัวเร่งปฏิกิริยา = 0.125 กรัม

V_2O_5 มวล 181.88 กรัม ต้องใช้ $NH_4VO_3 = 2 \times 116.98 = 233.86$ กรัม

ดังนั้นถ้าต้องการ V_2O_5 มวล 0.125 กรัม ต้องใช้

$NH_4VO_3 = (0.125 \times 233.86)/181.88 = 0.1607$ กรัม

ดังนั้นต้องใช้ NH_4VO_3 0.1607 กรัม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (4 % wt)

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค SEM-EDX

จากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะวานาเดียม (V) บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 พบว่ามีปริมาณ V เท่ากับ 2.22 % wt โดยเฉลี่ย

มี $V = 50.94 \times 2 = 101.88$ กรัม ใน V_2O_5 181.88 กรัม

ดังนั้น V 2.22 กรัม จะอยู่ใน $V_2O_5 = (2.22 \times 181.88)/101.88 = 3.97$ กรัม

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 มีปริมาณ V_2O_5 3.97 % wt



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณอัตราการไหลของแก๊สในการทดลอง

เนื่องจากในอากาศปกติมีปริมาณ O_2 ประมาณ 21 % และ N_2 ประมาณ 79 % ดังนั้นจะได้ว่า

$$F_{O_2} = 0.21F_{air}$$

เมื่อ F_{O_2} และ F_{air} คืออัตราการไหลของ O_2 และอากาศ (ml/min) ตามลำดับ

% O_2 ที่ต้องการจะสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\% O_2 = \frac{F_{O_2}}{F_{total}} = \frac{0.21F_{air}}{F_{total}}$$

ดังนั้นอัตราการไหลรวมของแก๊สที่ต้องใช้ (F_{total}) เพื่อให้ได้ปริมาณ % O_2 ที่ต้องการจึงมีค่าเท่ากับ

$$F_{total} = \frac{0.21F_{air}}{\% O_2}$$

โดยที่ % O_2 ใหม่ที่ต้องการต้องมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ 21 % (0.21) เนื่องจากปริมาณ O_2 ปกติในอากาศมีค่า 21 %

ตัวอย่างการคำนวณอัตราการไหลรวมของแก๊ส

ถ้าต้องการ O_2 21 % ดังนั้น $F_{total} = (0.21/0.21)F_{air} = F_{air}$ ไม่จำเป็นต้องเปิดแก๊สในโตรเจนมาเจือจางความเข้มข้นของ O_2 เพราะปริมาณ O_2 ปกติในอากาศมีค่า 21 % อยู่แล้ว

ถ้าต้องการ O_2 12 % ดังนั้น $F_{total} = (0.21/0.12)F_{air} = 1.25F_{air}$ ต้องเปิดแก๊สในโตรเจนมาเจือจางความเข้มข้นของ O_2 โดยเติมแก๊สในโตรเจนจนกระทั่งค่าอัตราการไหลรวมที่วัดได้เท่ากับ 1.25 เท่าของอัตราการไหลอากาศ

ถ้าต้องการ O_2 3 % ดังนั้น $F_{total} = (0.21/0.03)F_{air} = 7F_{air}$ ต้องเปิดแก๊สในโตรเจนมาเจือจางความเข้มข้นของ O_2 โดยเติมแก๊สในโตรเจนจนกระทั่งค่าอัตราการไหลรวมที่วัดได้เท่ากับ 7 เท่าของอัตราการไหลอากาศ

หากต้องการ O_2 3 % โดยวัดอัตราการไหลของอากาศได้ 30 ml/min จะต้องผสมไนโตรเจนให้ได้
 อัตราการไหลรวมเท่ากับ $7 \times 30 = 210$ ml/min คิดเป็นปริมาณไนโตรเจนที่ต้องเติมเพิ่มเท่ากับ 210
 $- 30 = 180$ ml/min

การคำนวณปริมาณ NO และ SO_2 ที่ต้องใช้ในการทดลอง

แก๊ส NO และ SO_2 ในถังมีความเข้มข้น 10000 ppm จะสามารถคำนวณปริมาณแก๊สที่ต้อง
 เปิดเข้าสู่ระบบเพื่อให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการได้ดังนี้

$$F_{NO/SO_2} = \frac{C_{NO/SO_2}}{10000} (F_{total})$$

เมื่อ F_{NO/SO_2} คืออัตราการไหลของ NO หรือ SO_2 ที่ต้องการ (ml/min)

C_{NO/SO_2} คือความเข้มข้นของ NO หรือ SO_2 ที่ต้องการ (ppm)

F_{total} คืออัตราการไหลรวมของแก๊สในระบบ

เนื่องจากปริมาณแก๊ส NO หรือ SO_2 ที่เติมเพิ่มมีค่าน้อยมากเทียบกับอัตราการไหลรวมที่มีอยู่เดิม
 ดังนั้นสามารถใช้ค่าอัตราการไหลรวมที่คำนวณไว้จาก % O_2 ได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวอย่างการคำนวณอัตราการไหลของ NO/ SO_2

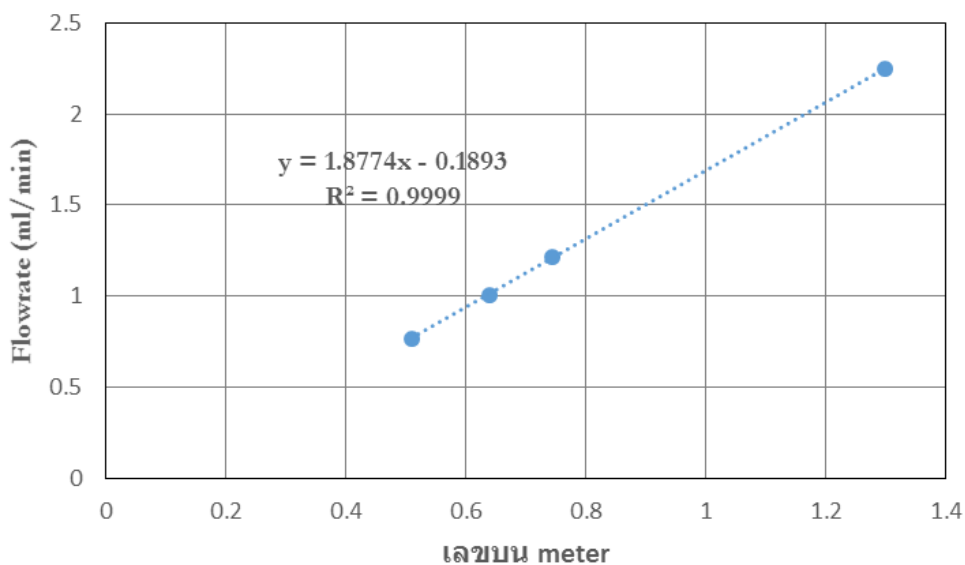
ต้องการ SO_2 ความเข้มข้น 25 ppm เมื่ออัตราการไหลรวมมีค่า 200 ml/min ดังนั้นต้องใช้
 อัตราการไหลของ SO_2 เท่ากับ $(25/10000) \times (200) = 0.5$ ml/min

ต้องการ NO ความเข้มข้น 100 ppm เมื่ออัตราการไหลรวมมีค่า 185 ml/min ดังนั้นต้อง
 ใช้อัตราการไหลของ SO_2 เท่ากับ $(100/10000) \times (185) = 1.85$ ml/min

ภาคผนวก ง

กราฟมาตรฐานของเครื่องวัดอัตราการไหล NO และ SO₂

ในการทดลองใช้เครื่องวัดอัตราการไหล (flowmeter) ในการวัดอัตราการไหลของ SO₂ และ NO โดยได้ทำการทดลองเพื่อสร้างกราฟมาตรฐานของการไหลเพื่อให้ได้ค่าที่แม่นยำ โดยใช้ความดันด้านขาออกของถังแก๊ส SO₂ และ NO ที่ 1 บาร์



รูปที่ ง.1 กราฟมาตรฐานของเครื่องวัดอัตราการไหล NO และ SO₂

ตัวอย่างการคำนวณ

ต้องการอัตราการไหลของ SO₂ = 0.5 ml/min (y = 0.5) ดังนั้นต้องปรับเลขบนเครื่องวัดให้
มีค่าเท่ากับ $(0.5+0.1893)/1.8774 = 0.367$

ต้องการอัตราการไหลของ NO = 1.85 ml/min (y = 1.85) ดังนั้นต้องปรับเลขบนเครื่องวัด
ให้มามีค่าเท่ากับ $(1.85+0.1893)/1.8774 = 1.086$

ภาคผนวก จ

ข้อมูลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

ตารางที่ จ.1 ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ (0 ppm SO_2 และ NO)

อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)	3 % O_2	12 % O_2	21 % O_2
150	1.57	3.17	9.84
175	2.99	8.08	11.4
200	5.265	13.96	19.7
225	12.37	25.7	31.93
250	22.46	39.4	42.2
275	37.09	53.26	63.5
300	60.56	70.63	72.11

ตารางที่ จ.2 ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ (25 ppm SO_2)

อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)	3 % O_2	12 % O_2	21 % O_2
150	1.95	3.47	10.16
175	3.27	8.38	11.47
200	6.26	14.8	21.16
225	11.86	26.02	32.18
250	25.4	39	43.44
275	37.32	54.9	62.6
300	61.04	70.4	72.2

ตารางที่ จ.3 ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ (50 ppm SO₂)

อุณหภูมิ (°C)	3 % O ₂	12 % O ₂	21 % O ₂
150	2.14	3.87	10.6
175	4.07	9.07	11.35
200	7.26	14.94	20.35
225	13.04	26.76	31.64
250	23.63	40.5	43.53
275	37.87	55	61.76
300	62.61	71.9	71.7

ตารางที่ จ.4 ค่าการออกซิไดซ์โทลูอิน ณ อุณหภูมิและความเข้มข้นออกซิเจนต่าง ๆ (100 ppm NO)

อุณหภูมิ (°C)	3 % O ₂	12 % O ₂	21 % O ₂
150	8.44	14.94	20.77
175	12.11	17	24
200	17.47	22.06	28.44
225	23.34	28.35	32.8
250	30.25	38.85	45.89
275	46.92	61.41	73.23
300	65.5	81.9	92.12

ภาคผนวก ฉ
ข้อมูลพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์

ตารางที่ ฉ.1 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์กรณีในระบบมี 0 ppm SO₂ และ 0 ppm NO

อุณหภูมิ (°C)	1/T (1/K)	ln k		
		3 % O ₂	12 % O ₂	21 % O ₂
150	0.00236	-10.75	-10.04	-9.23
175	0.00223	-10.10	-9.08	-9.08
200	0.00211	-9.53	-8.50	-8.48
225	0.00201	-8.63	-7.82	-7.92
250	0.00191	-7.98	-7.30	-7.57
275	0.00182	-7.38	-6.88	-6.96
300	0.00174	-6.68	-6.40	-6.72

ตารางที่ ฉ.2 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์กรณีในระบบมี 25 ppm SO₂

อุณหภูมิ (°C)	1/T (1/K)	ln k		
		3 % O ₂	12 % O ₂	21 % O ₂
150	0.00236	-10.75	-9.96	-8.87
175	0.00223	-10.23	-9.06	-8.74
200	0.00211	-9.56	-8.45	-8.07
225	0.00201	-8.89	-7.82	-7.58
250	0.00191	-8.05	-7.32	-7.20
275	0.00182	-7.58	-6.85	-6.65
300	0.00174	-6.88	-6.42	-6.39

ตารางที่ น.3 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์กรณีในระบบมี 50 ppm SO₂

อุณหภูมิ (°C)	1/T (1/K)	ln k		
		3 % O ₂	12 % O ₂	21 % O ₂
150	0.00236	-10.44	-9.83	-8.79
175	0.00223	-9.79	-8.95	-8.72
200	0.00211	-9.19	-8.42	-8.08
225	0.00201	-8.57	-7.77	-7.57
250	0.00191	-7.92	-7.26	-7.16
275	0.00182	-7.35	-6.83	-6.64
300	0.00174	-6.62	-6.36	-6.37

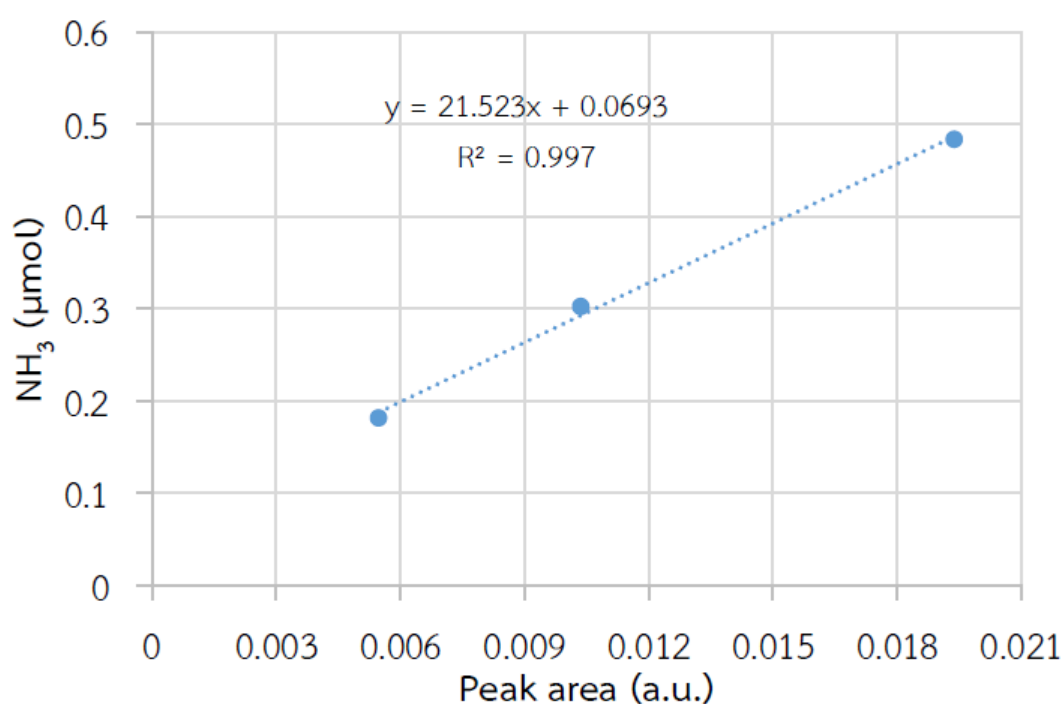
ตารางที่ น.4 ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์กรณีในระบบมี 100 ppm NO

อุณหภูมิ (°C)	1/T (1/K)	ln k		
		3 % O ₂	12 % O ₂	21 % O ₂
150	0.00236	-8.97	-8.44	-8.13
175	0.00223	-8.59	-8.30	-7.96
200	0.00211	-8.20	-8.01	-7.76
225	0.00201	-7.87	-7.72	-7.59
250	0.00191	-7.57	-7.33	-7.16
275	0.00182	-7.00	-6.67	-6.39
300	0.00174	-6.48	-6.08	-5.74

ภาคผนวก ข

การวัดปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี NH_3 -TPD

การคำนวณค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยคำนวณค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการคายซับ NH_3 จากนั้นแปลงค่าพื้นที่ที่ได้ไปเป็นปริมาณความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยใช้ กราฟมาตรฐานดังแสดงในรูปที่ ข.1



รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของการคายซับแอมโมเนียกับปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

พื้นที่ใต้กราฟของการคายซับแอมโมเนียคำนวณได้โดยใช้โปรแกรม fityk ได้ค่าพื้นที่ใต้กราฟเท่ากับ 1.616 ตารางหน่วย จากนั้นใช้ความสัมพันธ์ในรูป ข.1 คำนวณปริมาณความเป็นกรดได้เท่ากับ $(21.523 \times 1.616) + 0.0693 = 34.97 \mu\text{mol}$ แต่เนื่องจากการทดสอบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g ดังนั้นปริมาณความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเท่ากับ $34.97/0.1 = 349.7 \mu\text{mol/g} = 0.35 \text{ mmol/g}$

ภาคผนวก ข การสร้างกราฟมาตรฐานของโทลูอีน

วราภรณ์ คิคการณ ได้สร้างกราฟมาตรฐานของโทลูอีน โดยการชั่งโทลูอีน 0.2331 g (0.0253 mol) ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 ml จากนั้นเติมน้ำลงไปเล็กน้อย เขย่าให้เข้ากัน จากนั้นใช้น้ำกลั่นปรับปริมาณเป็น 100 ml โดยความเข้มข้นของโทลูอีนในสารละลายสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{ความเข้มข้นโทลูอีน (ppm)} = \frac{\text{จำนวนโมลโทลูอีนในสารละลาย} \times \text{ปริมาตรที่ฉีด GC} \times 10^6}{\text{ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง} \times \text{โมลแก๊สที่ฉีด GC ในการทดลองจริง}}$$

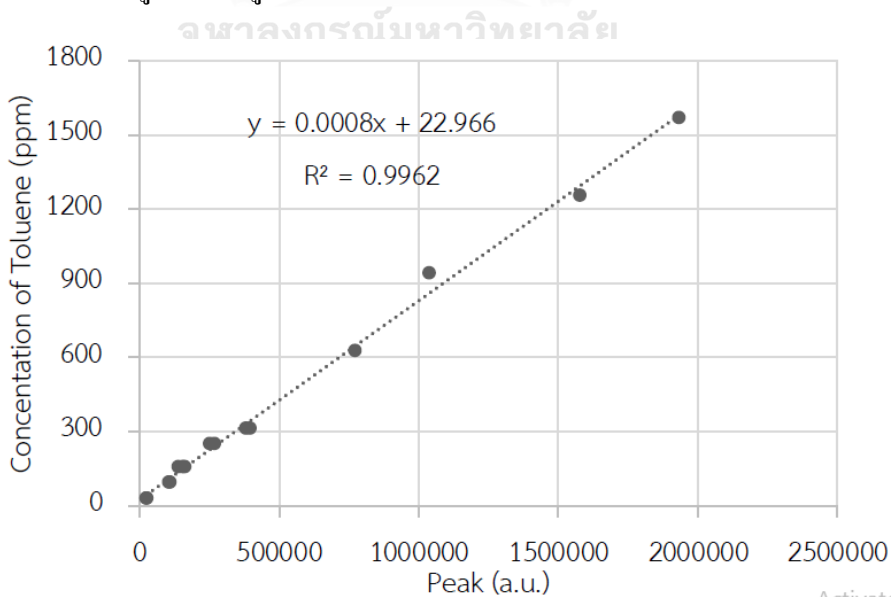
โดยที่

จำนวน โมล โทลูอีนในสารละลาย = 0.0235 g

ปริมาตรสารละลายตัวอย่าง = 100 ml

โมลแก๊สที่ฉีด = 8.035×10^{-5} mol (Ideal gas, 1 atm, 30°C, ปริมาตรแก๊สที่ฉีด = 2 ml)

เมื่อได้ความเข้มข้นของ โทลูอีนแล้วสามารถสร้างความสัมพันธ์ระหว่างสัญญาณ GC ที่วัดได้กับความเข้มข้นโทลูอีนได้ดังรูปที่ ข.1



ภาคผนวก ฅ การสร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์

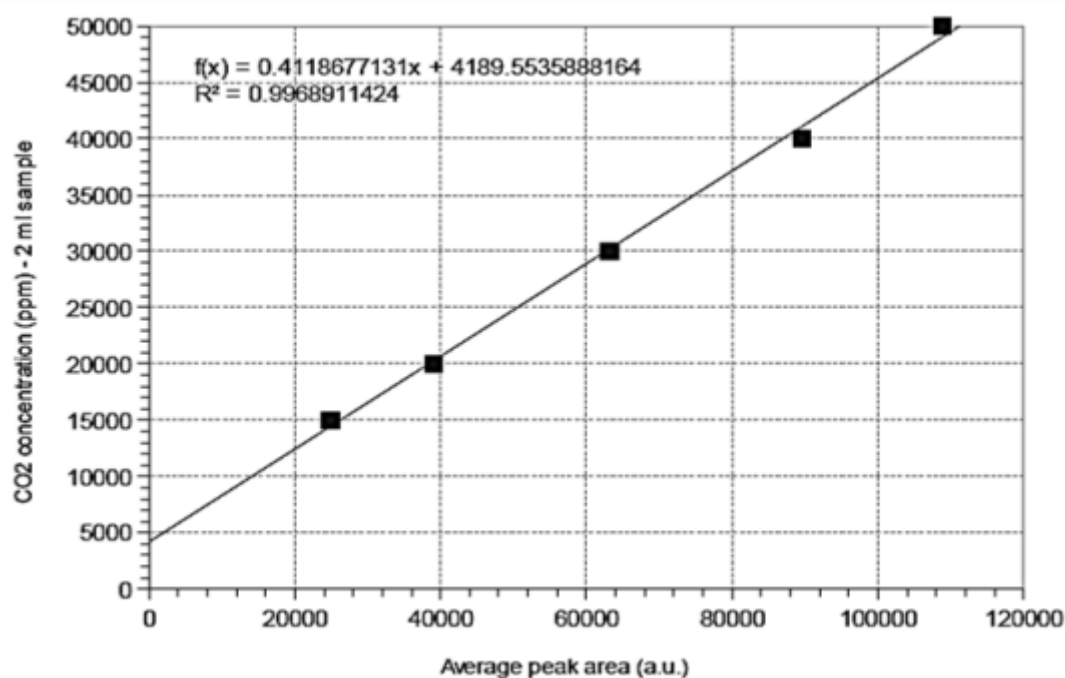
นันทญา อิ่มประพันธ์ศรี [22] ได้สร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะความเข้มข้นสูงและความเข้มข้นต่ำโดยมีวิธีการดังนี้

ฅ.1 การสร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูง

การสร้างกราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงสามารถทำได้โดยฉีดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ความเข้มข้น 100 %) ที่ปริมาตรต่างๆ โดยใช้เข็มขนาด 100 μl เข้าสู่ GC ที่ใช้ตัวตรวจวัดชนิด TCD ที่มีอุณหภูมิคอลัมน์ 230°C และอุณหภูมิ TCD 150°C แล้วคำนวณปริมาตรที่ฉีดไปให้กลายเป็นความเข้มข้นในหน่วย ppm จากนั้นบันทึกค่าพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้จากเครื่อง โดยได้ข้อมูลแสดงในตารางที่ ฅ.1 และได้กราฟแสดงในรูปที่ ฅ.1

ตารางที่ ฅ.1 ความเข้มข้นของ CO₂ และพื้นที่ใต้กราฟจากการฉีด GC กรณี CO₂ ความเข้มข้นสูง

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



รูปที่ ฅ.1 กราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นสูง

ฉ.2 การสร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ

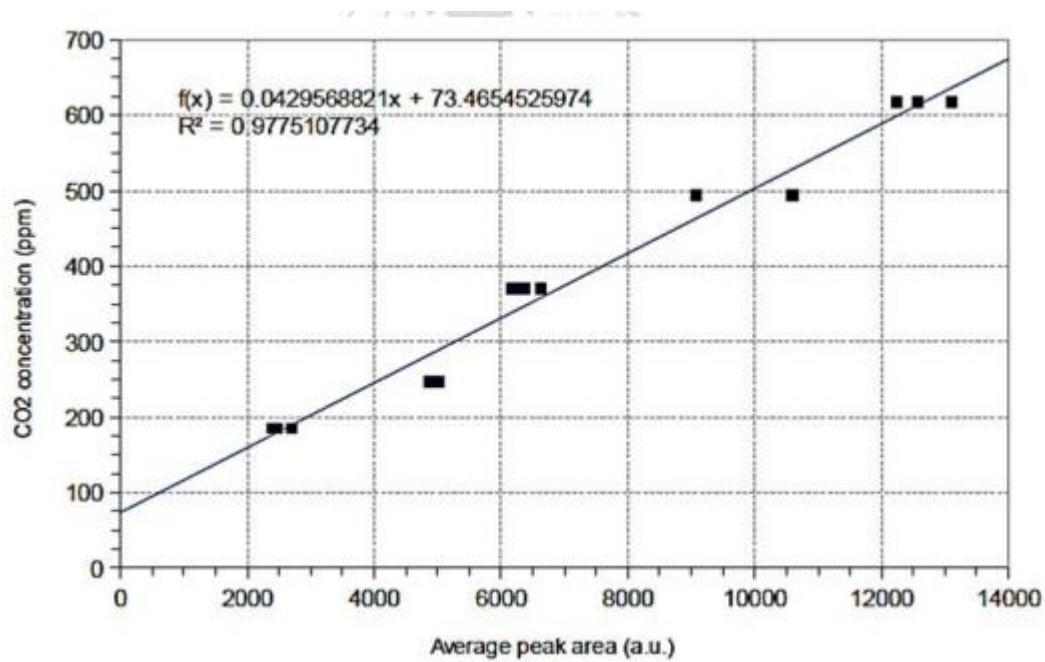
การสร้างกราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำทำได้โดยใช้สารละลายแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (NH_4HCO_3 มวลโมเลกุล 79.056 g/mol) ความเข้มข้น 0.1 mol/l ปริมาตร 0.3 – 1 μl ฉีดเข้าสู่เครื่อง GC ที่ใช้ตัวตรวจวัดชนิด TCD เมื่อสาร NH_4HCO_3 ได้รับความร้อน (อุณหภูมิสูงกว่า 50°C) จะสลายตัวให้ CO_2 ดังสมการ



คำนวณปริมาณ CO_2 ที่เกิดขึ้นให้กลายเป็นความเข้มข้นในหน่วย ppm แล้วบันทึกค่าพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้จากเครื่องโดยได้ข้อมูลแสดงในตารางที่ ฉ.2 และได้กราฟแสดงในรูปที่ ฉ.2

ตารางที่ ฉ.2 ความเข้มข้นของ CO_2 และพื้นที่ใต้กราฟจากการฉีด GC กรณี CO_2 ความเข้มข้นต่ำ

Peak area	ความเข้มข้น CO_2 (ppm)				
	180	245	370	490	620
1	2302	4520	6243	9041	12234
2	2311	4496	6375	10563	12602
3	2504	4489	6532	10684	13129
average	2379	4502	6383	10096	12655

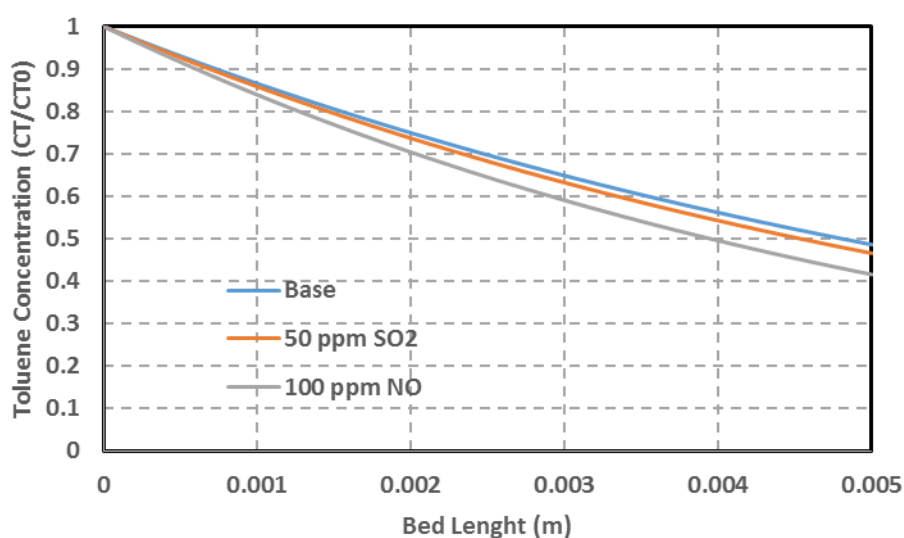


รูปที่ ๓.๒ กราฟมาตรฐานของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ

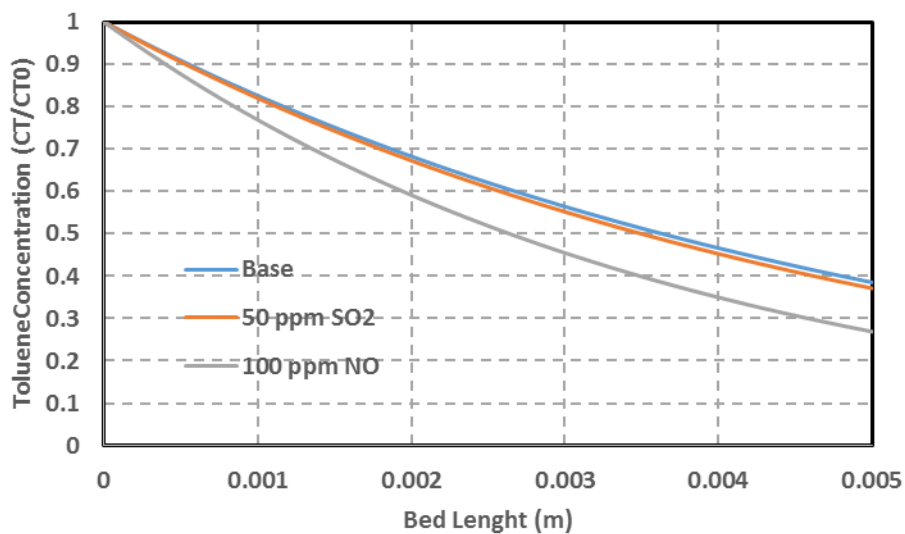


ภาคผนวก ๑ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นโทลูอีน (C_T) และความยาวเบด (z)

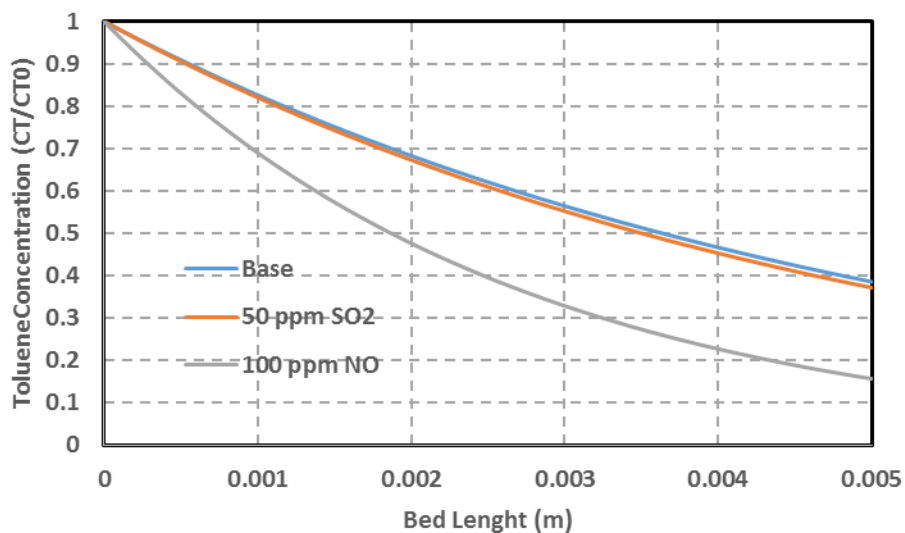
จากการใช้โปรแกรม GNU Octave จำลองการเกิดปฏิกิริยาที่ค่า WHSV ต่างๆ จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง C_T และความยาวของเบด (z) ที่ความเข้มข้นออกซิเจนต่างๆ โดยในส่วนนี้จะแสดงเฉพาะกรณีค่า WHSV เท่ากับ 0.00382 s^{-1} เนื่องจากเป็นค่า WHSV ที่ใช้ในการทดลองจริง



รูปที่ ๑.๑ ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้นโทลูอีนต่อความเข้มข้นเริ่มต้นและความยาวของเบดที่ความเข้มข้นออกซิเจน 3 %



รูปที่ ๓.๒ ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้น โทลูอินต่อความเข้มข้นเริ่มต้นและความยาวของเบดที่ความเข้มข้นออกซิเจน 12 %



รูปที่ ๓.๓ ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความเข้มข้น โทลูอินต่อความเข้มข้นเริ่มต้นและความยาวของเบดที่ความเข้มข้นออกซิเจน 21 %

บรรณานุกรม

1. Kidkarn, W., N. Imprapantee, and T. Mongkhonsi, *Combined NO and Toluene Removal over V₂O₅/TiO₂ Catalysts*. The 29th TiChE Conference (TiChE 2020) “Bio-economy for sustainable future”, 2020.
2. Wang, Z., *Gibbs-Wohl Naphthalene Oxidation*, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. 2010, John Wiley & Sons. p. 1227-1229.
3. Xiang, W., et al., *Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs)*. *Chemical Engineering Journal*, 2020. 385: p. 123842.
4. Xu, L., et al., *Removal of Toluene by Adsorption/Desorption Using Ultra-stable Y Zeolite*. *Transactions of Tianjin University*, 2019. 25(4): p. 312-321.
5. Posungnoen, L. and T. Mongkhonsi, *Effect of SO₂ on the activity of V₂O₅/TiO₂ catalyst modified with sulfuric acid in co-removal of NO and toluene*. 2018, Chulalongkorn university.
6. Bureau of Environmental Health, *Volatile Organic Compounds : VOCs*. 2555.
7. Department of Labour Protection and Welfare (Thailand). 2560. p. 34.
8. Liotta, L.F., *Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 100(3): p. 403-412.
9. Bertinchamps, F., C. Grégoire, and E.M. Gaigneaux, *Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics: Part I: Identification of the optimal main active phases and supports*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. 66(1): p. 1-9.
10. Gasior, M., J. Haber, and T. Machej, *Evolution of V₂O₅-TiO₂ catalysts in the course of the catalytic reaction*. *Applied Catalysis*, 1987. 33(1): p. 1-14.
11. De Jong, P.K., *Impregnation and Drying*, in *Synthesis of Solid Catalysts*. 2009, John Wiley & Sons. p. 59-82.
12. Jones, J. and J.R.H. Ross, *The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and of chlorinated hydrocarbons from flue gases*. *Catalysis Today*, 1997. 35(1): p. 97-105.

13. Cho, C.-H. and S.-K. Ihm, *Development of New Vanadium-Based Oxide Catalysts for Decomposition of Chlorinated Aromatic Pollutants*. *Environmental Science & Technology*, 2002. 36(7): p. 1600-1606.
14. Garcia, T., et al., *Total oxidation of volatile organic compounds by vanadium promoted palladium-titania catalysts: Comparison of aromatic and polyaromatic compounds*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. 62(1): p. 66-76.
15. Tomskii, I., M. Vishnetskaya, and A. Kokorin, *The partial catalytic oxidation of toluene on vanadium and molybdenum oxides*. *Russian Journal of Physical Chemistry B - RUSS J PHYS CHEM B*, 2008. 2: p. 562-567.
16. Parus, W. and W. Paterkowski, *Catalytic oxidation of organic pollutants*. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2009. 11(4): p. 30-37.
17. Busca, G., et al., *Evaluation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs*. *Catalysis Today*, 1999. 53(4): p. 525-533.
18. Zheng, L., et al., *Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia and Hydrocarbon Oxidation Over V₂O₅-MoO₃/TiO₂ and V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR Catalysts*. *Topics in Catalysis*, 2019. 62.
19. Tongtawee, W., *Simultaneous Elimination of NO and Toluene over V₂O₅/TiO₂ Catalyst Doped with MgO*. 2017, Chulalongkorn university.
20. Graham, J.L., et al., *An investigation of nanostructured vanadia/titania catalysts for the oxidation of monochlorobenzene*. *Catalysis Today*, 2003. 88(1): p. 73-82.
21. Niu, H., et al., *Heterogeneous Reactions between Toluene and NO₂ on Mineral Particles under Simulated Atmospheric Conditions*. *Environmental Science & Technology*, 2017. 51(17): p. 9596-9604.
22. Imprapantee, N., *Enhanced Selective Catalytic Reduction and Toluene Combustion Activities of V₂O₅/TiO₂ Catalyst by Sulfuric Acid Treatment*. 2016, Chulalongkorn University.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นนทกิจ อนนทสีหะ
วัน เดือน ปี เกิด	18 ตุลาคม 2539
วุฒิการศึกษา	สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษา ณ โรงเรียนสวนกุหลาบวิทยาลัย นนทบุรี อำเภอปากเกร็ด จังหวัดนนทบุรี และได้สำเร็จการศึกษาระดับ ปริญญาตรีจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัยในปี พ.ศ. 2562
ที่อยู่ปัจจุบัน	120/72 หมู่ 5 ตำบลบางเดื่อ อำเภอเมืองปทุมธานี จังหวัดปทุมธานี



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY