

ผลของ SO_2 ต่อความสามารถในการกำจัด NO และโทลูอินในเวลาเดียวกันของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน

Effects of SO_2 on the simultaneously removal activity of NO and toluene of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst modified with sulphuric acid solution

ลินจี พอสุงเนิน, ธราธร มงคลศรี

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เขตปทุมธานี กรุงเทพมหานคร 10330 ประเทศไทย

*ติดต่อ E-mail: linchee.posungnoen@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลาย H_2SO_4 0.5 M ในการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO) และโทลูอินที่มีอยู่ร่วมกันในแก๊สปล่อยทิ้ง การกำจัดโทลูอินอาศัยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ด้วยออกซิเจนที่หลงเหลืออยู่ในแก๊สปล่อยทิ้ง ส่วนการกำจัด NO อาศัยปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วยแอมโมเนีย (NH_3 -SCR) ที่เติมเข้าไปในแก๊สปล่อยทิ้ง แก๊สที่ใช้ทดสอบประกอบด้วย O_2 13 vol% NO 104 ppm NH_3 104 ppm H_2O 11 vol% โทลูอิน 200 ppm และ SO_2 26 ppm หรือ 78 ppm โดยแก๊สส่วนที่เหลือเป็น N_2 ที่อัตราการไหลรวม 230 ml/min การทดลองกระทำในช่วงอุณหภูมิ 120–450°C ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง การทดสอบกระทำทั้งระบบทดสอบแยกปฏิกิริยา (แยกทดสอบปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอิน และ NH_3 -SCR ออกจากกัน) และระบบทดสอบรวมปฏิกิริยา (กำจัดโทลูอินและ NO ในเวลาเดียวกัน) ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ออกแบบมาสำหรับการกำจัด NO ด้วยปฏิกิริยา NH_3 -SCR สามารถกำจัดทั้ง NO และโทลูอินที่ปนเปื้อนมากับแก๊สปล่อยทิ้งได้ในเวลาเดียวกัน โดยการทดสอบในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวพบว่าความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นไม่ส่งผลต่อความสามารถในการกำจัดโทลูอิน แต่ทำให้การกำจัด NO เพิ่มสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้น SO_2 เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่การทดสอบในปฏิกิริยารวมพบว่าการกำจัด NO ในช่วงอุณหภูมิสูงดีขึ้น ในขณะที่ปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอินมีแนวโน้มที่จะเกิดได้ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, การกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO), การกำจัดโทลูอิน

Abstract

This research investigated the effects of SO₂ on the activity of a V₂O₅/TiO₂ catalyst pretreated with 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution for the simultaneous removal of nitrogen monoxide (NO) and toluene co-existed in an effluent gas. The removal of toluene used the oxidation reaction with O₂ remained in the effluent gas while the removal of NO use the selective catalytic reduction reaction with NH₃ (NH₃-SCR) reaction using NH₃ injected into the effluent gas. The simulated effluent gas contained O₂ 13 vol%, NO 104 ppm, NH₃ 104 ppm, H₂O 11 vol%, toluene 200 ppm and SO₂ 26 ppm or 78 ppm. The experiments were carried out in the temperature range 120-450°C in a fixed-bed reactor. The toluene oxidation reaction and NH₃-SCR reaction were tested separately and simultaneously. The experimental results showed that the V₂O₅/TiO₂ catalyst designed for the removal of NO by NH₃-SCR reaction could simultaneously remove both NO and toluene. It was found that in the separated reactions the higher concentration of SO₂ did not affect the removal of toluene while enhanced the conversion of NO at high reaction temperatures. In the simultaneous removal tests, however, it was observed that the higher concentration of SO₂ still enhanced the conversion of NO while the oxidation of toluene was shifted to a higher reaction temperature.

บทนำ

มลพิษทางอากาศจากแหล่งกำเนิดอุตสาหกรรมที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงและกระบวนการผลิตเป็นตัวการสำคัญที่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อคุณภาพอากาศในบรรยากาศและอาจส่งผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของประชาชนในชุมชน ซึ่งอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีส่วนในการก่อมลพิษทางอากาศด้วยการปลดปล่อยแก๊สพิษออกสู่บรรยากาศ เช่น โทลูอิน และ NO ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องมีการกำจัดหรือลดปริมาณโทลูอินลงก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ

โทลูอินเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ (Volatile Organic Compound) ชนิดหนึ่ง โทลูอินเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟได้ง่ายที่ความดันอากาศและอุณหภูมิปกติ สารนี้สามารถทำให้เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจและผิวหนัง เกิดอาการเสพติดได้เมื่อร่างกายได้รับ นอกจากนี้ยังเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตอื่น ๆ อีกด้วย โทลูอินเป็นสารประกอบอะโรมาติกที่นิยมใช้เป็นสารละลายในอุตสาหกรรมสี กาว เรซิน ทินเนอร์ และสารทำความสะอาด [1]

ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) เป็นแก๊สไม่มีสี ไม่มีกลิ่น [2] เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ในอุณหภูมิสูง เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงเครื่องยนต์ของรถยนต์ โรงไฟฟ้า อุตสาหกรรมต่าง ๆ การเผาไหม้เชื้อเพลิงในครัวเรือน ไนโตรเจนมอนอกไซด์เป็นอันตรายต่อสุขภาพเมื่อได้รับในปริมาณสูงทำให้เป็นอันตรายต่อฮีโมโกลบินส่งผลให้เกิดโรคเกี่ยวกับระบบทางเดินหายใจ [3] การกำจัด NO สามารถกระทำได้ด้วยการใช้ปฏิกิริยารีดักชัน

แบบเลือกเกิด (Selective catalytic reduction หรือ SCR) บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ NH_3 เป็นสารรีดิวซ์ (ปฏิกิริยา NH_3 -SCR)

การกำจัดโทลูอินจากแก๊สปล่อยทิ้งที่มี ความเข้มข้นต่ำ อุณหภูมิและความดันต่ำ จำเป็นต้องมีการเพิ่มอุณหภูมิแก๊สบนเปื้อนให้สูงขึ้นเพื่อที่จะสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำการออกซิไดซ์ได้ และยังอาจต้องมีการเพิ่มความดันให้กับแก๊สนั้นเพื่อให้แก๊สไหลผ่านระบบกำจัดได้ ซึ่งกระบวนการเหล่านี้ล้วนแต่เป็นการเพิ่มค่าใช้จ่าย แต่ในกรณีที่โรงงานนั้นมีระบบกำจัด NO ด้วยปฏิกิริยา NH_3 -SCR อยู่แล้ว การนำแก๊สปล่อยทิ้งที่มีโทลูอินปนอยู่ ผสมเข้ากับแก๊สปล่อยทิ้งที่ไหลเข้าสู่ระบบ NH_3 -SCR จึงเป็นแนวทางเลือกหนึ่งที่มีความเป็นไปได้ ด้วยเหตุผลที่ว่า ระบบ NH_3 -SCR เป็นระบบที่ทำงานที่ความดันต่ำและแก๊สที่ไหลเข้ามีปริมาณมากและอุณหภูมิที่สูงอยู่แล้ว การผสมแก๊สปล่อยทิ้งที่มีโทลูอินปนเปื้อนอยู่ที่มีอัตราการไหลที่ต่ำกว่ามากจึงไม่ส่งผลกระทบต่อการทำงานของระบบ SCR และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา NH_3 -SCR ก็มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ เช่นกัน

จากการศึกษางานวิจัยก่อนหน้าของคณะผู้วิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วย สารละลาย H_2SO_4 0.5 M พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถกำจัดทั้ง NO และโทลูอินได้ในเวลาเดียวกัน แต่การทดสอบดังกล่าวกระทำในแก๊สที่มีความเข้มข้น SO_2 ต่ำ (แบบจำลองแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการผลิตไฟฟ้า ด้วยเครื่องยนต์กังหันแก๊ส) [4] งานวิจัยที่นำเสนอนี้จึงเป็นการจำลองการทำปฏิกิริยาดังกล่าวในในแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้น SO_2 สูงขึ้น (แบบจำลองแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงพวก ถ่านหิน หรือน้ำมัน เพื่อศึกษาผลกระทบจากความเข้มข้น SO_2 ที่มีต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน

วิธีการทดลอง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอานาติไมต์ออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$)

การปรับสภาพ TiO_2 (anatase รหัส P25) ด้วยสารละลาย H_2SO_4 เข้มข้น 0.5 M ใช้อัตราส่วน TiO_2 3 g ต่อสารละลายกรด 4 ml โดยค่อย ๆ อุ่นสารละลายให้ร้อนเพื่อไล่อากาศออกจากรูพรุนของ TiO_2 จนกระทั่ง สารละลายแห้ง จากนั้นจึงนำ TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพแล้วไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำที่อยู่ในรูพรุน ก่อนที่จะนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500°C นาน 4 ชั่วโมงเพื่อยึดโครงสร้าง SO_4^{2-} เข้ากับพื้นผิว TiO_2

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มจากการละลายสารตั้งต้นคือ แอมโมเนียมเมทาวานาเตท (ammonium metavanadate: NH_4VO_3) ด้วยน้ำกลั่น อาจทำการเติมกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ลงไปเล็กน้อยเพื่อให้เกลือวานาเตทละลายได้หมด จากนั้นเติมจึงเติมตัวรองรับ TiO_2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันแล้ว ลงไปในสารละลาย ทำการปั่นกวนและให้ความร้อนเพื่อให้ น้ำระเหยออกจนได้สารละลายที่เหนียว จากนั้นจึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ตามด้วยการบดละเอียดก่อนนำไปเผาในอากาศอีกครั้งที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

ใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทั้งหมด 5 วิธี ได้แก่

1) หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) ด้วยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV เตรียมตัวอย่างด้วยการละลายตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในสารละลายที่ประกอบด้วยกรด H_2SO_4 เข้มข้น 99% 20 ml และ $(NH_4)_2SO_4$ 15 g ปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $150^\circ C$ จนกระทั่งได้สายละลายใส จากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 100 ml ก่อนส่งไปทำการวิเคราะห์

2) วัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊ส N_2 ด้วยเครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2020 โดยอาศัยการดูดซับและการคายซับของ N_2 ที่อุณหภูมิ $-196^\circ C$

3) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT version 3.3 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น $CuK\alpha$ radiation ความยาวคลื่น $\lambda = 0.154056$ nm วิเคราะห์ที่มุม 2θ ระหว่าง $20-80^\circ$ ซึ่งจะเพิ่มลำดับ $0.02^\circ/min$

4) วัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) ด้วยเครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) ในการวิเคราะห์ โดยอาศัยการดูดซับและการคายซับของแอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 g ที่บรรจุในหลอดแก้ว ก่อนการดูดซับ NH_3 ทำการไล่แก๊สต่าง ๆ ในรูพรุนของตัวอย่างออกด้วยแก๊ส He ที่อัตราการไหล 50 ml/min ที่อุณหภูมิ $220^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงลดอุณหภูมิตัวอย่างลงเหลือ $120^\circ C$ ก่อนให้ตัวอย่างดูดซับแก๊ส NH_3 ที่อัตราไหลผ่านด้วยอัตราการไหล 25 ml/min เป็นเวลา 30 นาที หลังจากให้ตัวอย่างดูดซับ NH_3 จนอิ่มตัวแล้วจะทำการไล่ NH_3 ที่ไม่ถูกดูดซับออกไปโดยใช้แก๊ส He ไหลผ่าน การวัดการคายซับ NH_3 เริ่มจากอุณหภูมิ $120^\circ C$ ไปจนถึง $500^\circ C$ ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ C/min$ การกำหนดอุณหภูมิการวัดสูงสุดที่ $500^\circ C$ ก็เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ดังนั้นการวัด NH_3 -TPD นี้จึงเป็นการวัดเพียงแค่อุณหภูมิตำแหน่งที่เป็นกรดที่ไม่สามารถจับแก๊ส NH_3 ไว้ได้ที่อุณหภูมิสูงเกิน $500^\circ C$ ส่วนปริมาณทั้งหมดของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวจะใช้เทคนิคการวัดความสามารถในการดูดซับ pyridine ที่กล่าวถึงในช่วงต่อไป

5) วัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption) ในการทดสอบนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g บรรจุในท่อรูปตัวยูที่อยู่ในเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็น carrier gas ด้วยอัตราการไหล 25 mL/min การทดสอบกระทำที่อุณหภูมิ $150^\circ C$ โดยทำการฉีดไพริดีนครั้งละ 0.2 μl ให้ไหลผ่านเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยา การฉีด pyridine จะทำต่อเนื่องจนพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับ pyridine จน

อิมตัวแล้ว โดยปริมาณ pyridine ทั้งหมดที่ตัวอย่างดูดซับเอาไว้ได้สามารถคำนวณได้จากปริมาณ pyridine ที่ตัวอย่างดูดซับเอาไว้จากการฉีดแต่ละครั้งรวมกัน

การศึกษาผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลาย H_2SO_4 0.5 M

การทดลองกระทำในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1 g ลงในท่อเหล็กกล้าไร้สนิมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาดภายนอก 3/8 นิ้ว โดยการทดสอบแยกออกเป็น 3 ระบบ ดังนี้

1) ปฏิกิริยาการกำจัด NO (ปฏิกิริยา NH_3 -SCR) แก๊สที่ใช้ทดสอบประกอบด้วย O_2 13 vol%, NO 104 ppm, NH_3 104 ppm, H_2O 11 vol%, toluene 200 ppm และ SO_2 26 ppm หรือ 78 ppm โดยแก๊สส่วนที่เหลือเป็น N_2 ที่อัตราการไหลรวม 230 ml/min

การวัดความเข้มข้น NO ในแก๊สใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) และคอลัมน์ชนิด Hayesep DB โดยใช้อุณหภูมิคอลัมน์ 40°C อุณหภูมิตัวตรวจวัด 200°C ใช้ N_2 เป็น carrier gas การวัดปริมาณความเข้มข้นของ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์หลังทำปฏิกิริยา สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ NO โดยใช้ความเข้มข้นขาเข้าเป็นค่ามาตรฐาน ซึ่ง จะได้เป็น %NO conversion ที่อุณหภูมิต่างๆที่ทำการทดลองดังสมการที่ 1

$$\% \text{NO conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

2) ปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอิน แก๊สที่ใช้ทดสอบประกอบด้วย O_2 13 vol%, toluene 200 ppm และ SO_2 26 ppm หรือ 78 ppm โดยแก๊สส่วนที่เหลือเป็น N_2 ที่อัตราการไหลรวม 200 ml/min

การวัดประสิทธิภาพในการกำจัดโทลูอิน ใช้การเก็บแก๊สตัวอย่างขาเข้าและขาออกเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 1 ml มาวัดความเข้มข้นโทลูอินด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionisation Detector (FID) และคอลัมน์ชนิด Chromosorb WAW ทำงานที่อุณหภูมิ 130°C พื้นที่ใต้กราฟโทลูอินสามารถนำมาคำนวณหา %Toluene conversion ดังสมการที่ 2

$$\% \text{Toluene conversion} = \frac{[\text{Toluene}]_{\text{in}} - [\text{Toluene}]_{\text{out}}}{[\text{Toluene}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

นอกจากนี้สามารถตรวจวัดความเข้มข้น CO_2 ที่เกิดขึ้นด้วยการเก็บตัวอย่างขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ปริมาตร 2 ml มาฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด molecular sieve 5A ทำงานที่อุณหภูมิ 230°C พื้นที่ใต้กราฟสามารถนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โทลูอินที่เปลี่ยนไปเป็น CO_2 ดังสมการที่ 3

$$\% \text{Toluene convert to CO}_2 = \frac{(\text{Mole of CO}_2)_{\text{out}}}{7 \times \{[\text{Toluene}]_{\text{in}} - [\text{Toluene}]_{\text{out}}\}} \times 100 \quad (3)$$

3) ปฏิกริยาการกำจัด NO ร่วมกับการกำจัดโทลูอิน (ระบบปฏิกริยารวม) แก๊สที่ใช้ทดสอบประกอบด้วย O₂ 13 vol% NO 104 ppm NH₃ 104 ppm H₂O 11 vol% toluene 200 ppm และ SO₂ 26 ppm หรือ 78 ppm โดยแก๊สส่วนที่เหลือเป็น N₂ ที่อัตราการไหลรวม 230 ml/min (รวมไอน้ำ)

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกริยา

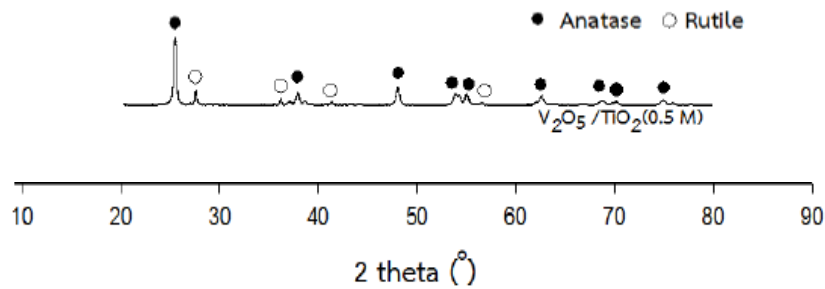
ตารางที่ 1 ข้างล่างแสดงผลการวิเคราะห์คุณลักษณะต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกริยา จากข้อมูลในตารางจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 500°C นั้น ตัวเร่งปฏิกริยายังสามารถดูดซับ NH₃ ได้ในปริมาณมาก (ค่าผลต่างระหว่างปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดที่วัดได้จากเทคนิคการดูดซับ pyridine กับค่าปริมาณ NH₃ ที่ตัวอย่างคายซับออกที่วัดได้จากเทคนิค NH₃-TPD) แสดงให้เห็นถึงความเป็นกรดที่แรงบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกริยา

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกริยา

คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกริยา	
ปริมาณของโลหะออกไซด์ V ₂ O ₅ บนตัวรองรับ TiO ₂ (wt.%)	4.23
พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกริยา (m ² /g)	41.44
ปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยา(NH ₃ -TCD)	
- อุณหภูมิ ≤ 500°C (μmol H ⁺ /g)	21.79
- อุณหภูมิ > 500°C (μmol H ⁺ /g)	59.24
ปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยา (pyridine)	81.03

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกตัวเร่งปฏิกริยาด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

ผลการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกริยาโลหะออกไซด์ พบว่าตัวรองรับ TiO₂ ประกอบด้วยเฟสอานาเทส (anatase) โดยมีเฟสรูไทล์ (rutile) เพียงเล็กน้อย ผลการวิเคราะห์ตรวจไม่พบเห็นตำแหน่งพีคานาเดียมออกไซด์ V₂O₅ แสดงว่า V₂O₅ มีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิว TiO₂ [5]



รูปที่ 1 รูปแบบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ V_2O_5/TiO_2 ด้วยเทคนิค XRD

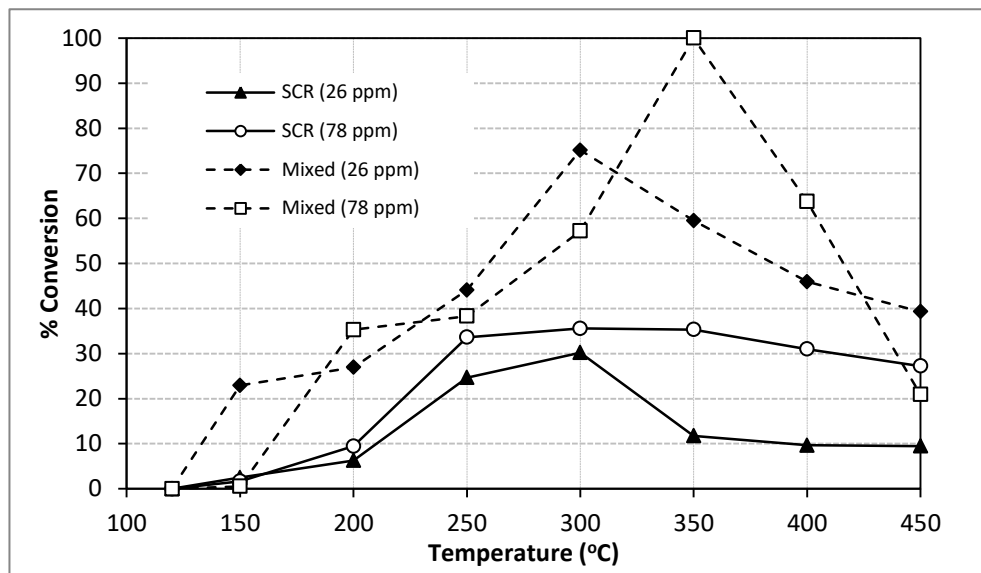
ผลการศึกษาผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

รูปที่ 2 - 4 แสดงผลการทดสอบ การกำจัด NO การกำจัดโทลูอิน และปริมาณโทลูอินที่เปลี่ยนไปเป็น CO_2 ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองที่ได้เป็นดังนี้

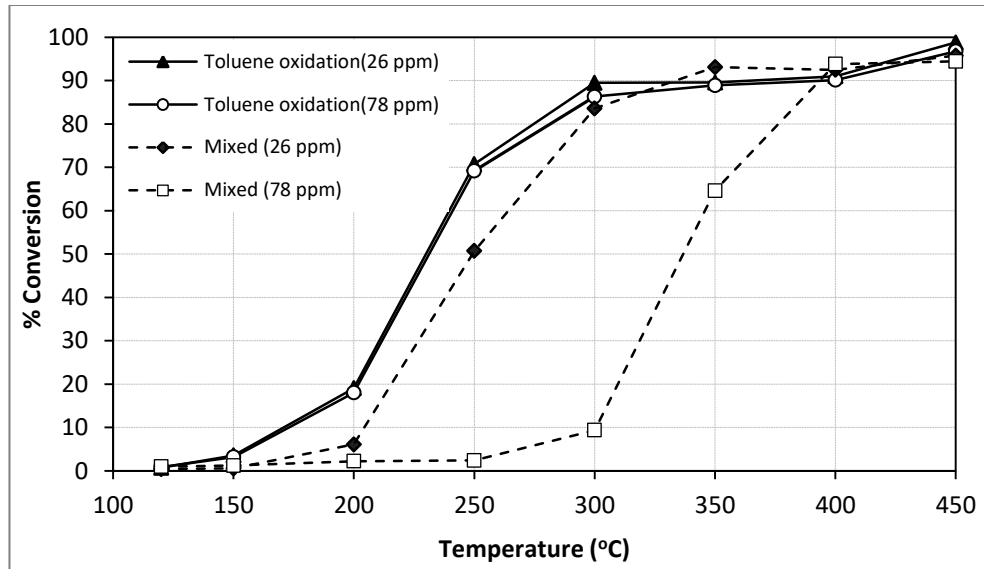
ในส่วนของปฏิกิริยา NH_3 -SCR ที่แสดงในรูปที่ 2 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้น การกำจัด NO จะเพิ่มสูงตามไปด้วยจนถึงระดับหนึ่ง จากนั้นการกำจัด NO จะลดลง [6] อันเป็นผลจากการที่ NH_3 บางส่วนเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์กับ O_2 เกิดเป็น NO เพิ่มในระบบ ในกรณีของปฏิกิริยาเดียวกันนั้นพบว่าความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นส่งผลให้การกำจัด NO เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการที่พื้นผิวมีตำแหน่งที่เป็นกรดเพิ่มมากขึ้น ทำให้ปริมาณ NH_3 ที่พื้นผิวดูดซับเอาไว้ได้เพิ่มมากขึ้น การกำจัด NO จึงสูงตามไป แต่ในกรณีที่มีโทลูอินร่วมอยู่ด้วยนั้นพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้น SO_2 ให้สูงขึ้น ความสามารถในการกำจัด NO จะต่ำกว่า แต่ที่อุณหภูมิสูง การกำจัด NO จะสูงกว่า ซึ่งอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำนั้นโทลูอินจะแย่ง NH_3 ดูดซับบนพื้นผิว ทำให้ปริมาณ NH_3 บนพื้นผิวที่จำเป็นต้องใช้ในการกำจัด NO นั้นลดต่ำลง ปริมาณ NO ที่ถูกกำจัดจึงลดต่ำลง แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้น NO บางส่วนสามารถทำปฏิกิริยากับโทลูอินนอกเหนือไปจาก NH_3 ทำให้เห็นปริมาณ NO ที่ถูกกำจัดเพิ่มขึ้น ซึ่งเห็นได้จากการตรวจพบสารประกอบ benzonitrile ในปริมาณต่ำในแก๊สขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์

ในส่วนของปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอินนั้นพบว่า (รูปที่ 3) ในกรณีของปฏิกิริยาเดี่ยว (ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน) ความเข้มข้น SO_2 ไม่ส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด NO แต่ในสภาวะที่มีปฏิกิริยา NH_3 -SCR ร่วมด้วยนั้นพบว่า ความสามารถในการกำจัด NO ลดต่ำลง และยิ่งลดต่ำลงมากขึ้นเมื่อความเข้มข้น SO_2 เพิ่มสูงขึ้น เหตุผลที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินนั้นจำเป็นต้องใช้ตำแหน่งที่เป็นกรดในการทำปฏิกิริยา เมื่อมีปฏิกิริยา NH_3 -SCR เข้ามาร่วม NH_3 จะเข้าไปแย่งโทลูอินดูดซับบนพื้นผิว ทำให้ปริมาณโทลูอินที่พื้นผิวจับไว้ได้ลดต่ำลง การกำจัดโทลูอินจึงลดต่ำลง ความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นทำให้ความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวเพิ่มขึ้น NH_3 ที่เป็นเบสที่แรงกว่าโทลูอินจึงแย่งยึดเกาะกับตำแหน่งที่เป็นกรดได้ดีกว่า ทำให้ความสามารถในการกำจัดโทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลงไปอีก

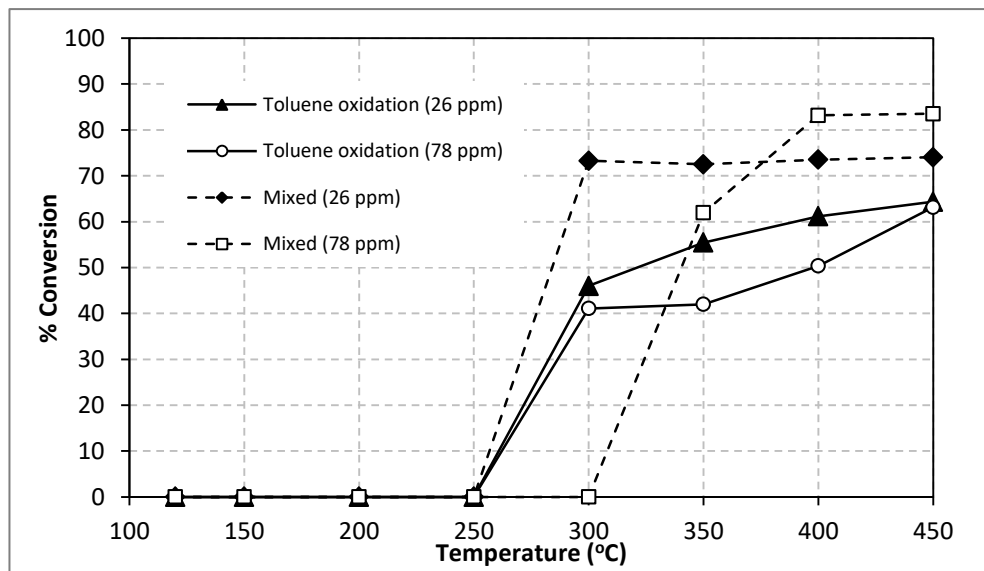
เนื่องด้วยโทลูอีนเป็นสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ การเปลี่ยนโทลูอีนให้กลายเป็น CO₂ จึงเป็นปฏิกิริยาหลายขั้นตอนที่ผ่านการเกิดสารมัธยันต์ต่าง ๆ (เช่น benzoic acid ที่พบตกค้างในระบบท่อด้านขาออกเมื่อทำการทดลองต่อเนื่องติดต่อกันเป็นเวลานาน) ปริมาณ CO₂ ด้านขาออกที่วัดได้จึงเป็นตัวบ่งบอกที่ดีว่าการกำจัดโทลูอีนนั้นมีประสิทธิภาพมากน้อยเพียงใด กล่าวคือถ้าพบว่าสัดส่วนโทลูอีนที่เปลี่ยนไปเป็น CO₂ เพิ่มขึ้น ก็แสดงว่าการกำจัดโทลูอีนนั้นทำได้ดีขึ้น ผลการทดลองในรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้น SO₂ ส่งผลทางลบต่อการเปลี่ยนโทลูอีนให้กลายเป็น CO₂ อันเป็นผลจากการที่ benzoic acid ที่สารมัธยันต์ตัวหนึ่งที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอีนมีฤทธิ์เป็นเบสที่ลดต่ำลง (ความเป็นเบสของ benzoic acid อยู่ที่โครงสร้างที่เป็นวงแหวนที่แสดงฤทธิ์เป็นเบสลิวิอัสอย่างอ่อน) เมื่อพื้นผิวมีความเป็นกรดที่สูงขึ้นจึงทำให้การดูดซับ benzoic acid ทำได้น้อยลง การเปลี่ยนสารมัธยันต์ให้กลายเป็น CO₂ จึงเกิดได้น้อยตามไปด้วย



รูปที่ 2 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว SCR และระบบปฏิกิริยารวมที่ความเข้มข้นของ SO₂ 26 และ 78 ppm



รูปที่ 3 เปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดโทลูอีน ในระบบกำจัดโทลูอีนและระบบปฏิกิริยารวมที่ความเข้มข้นของ SO₂ 26 และ 78 ppm



รูปที่ 4 เปรียบเทียบความสามารถในการเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ในระบบกำจัดโทลูอีนและระบบปฏิกิริยารวมที่ความเข้มข้นของ SO₂ 26 และ 78 ppm

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาผลของความเข้มข้น SO₂ ที่ 26 และ 78 ppm ต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลาย H₂SO₄ 0.5 M ในการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ร่วมกับโทลูอีนในช่วงอุณหภูมิ 120-450 °C พบว่าความเข้มข้น SO₂ ที่สูงขึ้นส่งผลในทางบวกต่อการเกิดปฏิกิริยา NH₃-

SCR ไม่ว่าจะเป็นในระบบปฏิกิริยาเดี่ยวหรือระบบปฏิกิริยารวม แต่ในกรณีของปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอินนั้นพบว่าความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นแม้ไม่ส่งผลต่อการกำจัดโทลูอินในระบบปฏิกิริยาเดี่ยว แต่ทำให้การเปลี่ยนโทลูอินเป็น CO_2 นั้นลดต่ำลง และในส่วนของปฏิกิริยารวมนั้นพบว่าความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นส่งผลทางลบต่อปฏิกิริยาการกำจัดโทลูอินทั้งปริมาณโทลูอินที่ทำปฏิกิริยาไปและสัดส่วนการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO_2 ที่ลดต่ำลง

เอกสารอ้างอิง

- [1]Thetkathuek, A.T. (2013). สารโทลูอิน: การประเมินการรับ สัมผัสและผลกระทบต่อสุขภาพ Toluene: Exposure Assessment and Health Effect. *Naresuan University Journal: Science and Technology (NUJST)*, 20(2), 101-111.
- [2]ชัยวัฒน์ พรหมภูเบศร์ . การเผาไหม้เชื้อเพลิงผสมถ่านหินและชีวมวลในฟลูอิดไอซ์เบดแบบหมุนเวียน (Doctoral dissertation, จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย).
- [3]เทียนน้อย,&กัมปนาท) .2012). การควบคุมปริมาณไนโตรเจนออกไซด์จากเครื่องยนต์ดีเซลโดยใช้ กระบวนการซีเล็คทีฟแคตตาลิस्ट์ดักจับ. *วารสารมหาวิทยาลัยนราธิวาสราชนครินทร์*, 4(3).
- [4]นันทญา อิมประพันธ์ตรี. การเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดและการเผาไหม้โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ด้วยการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน (dissertation, จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย).
- [5]Zhao, H., Jiang, P., Dong, Y., Huang, M., & Liu, B. (2014). A high-surface-area mesoporous sulfated nano-titania solid superacid catalyst with exposed (101) facets for esterification: facile preparation and catalytic performance. *New Journal of Chemistry*, 38(9), 4541-4548.
- [6]Heck, R. M. (1999). Catalytic abatement of nitrogen oxides—stationary applications. *Catalysis Today*, 53(4), 519-523.