ผลของความเข้มข้น SO_2 ต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 ในการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีนในแก๊สปล่อยทิ้ง

Effects of SO_2 concentrations on the catalytic activity of V_2O_5-MgO/TiO_2 during the simultaneous removal of NO and toluene in an effluent gas

ณัฐชยาภัคตร์ สร้อยแสง, ธราธร มงคลศรี

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เขตพญาไท กรุงเทพมหานคร

*ติดต่อ E-mail: nutchayapak@hotmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของความเข้มข้น SO_2 ในการกำจัดโทลูอีนร่วมกับ NO ที่มีอยู่ร่วมกันในแก๊สปล่อยทิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้รับการเสริมด้วย MgO 0.64 wt% แก๊สปล่อยทิ้งจำลองที่ใช้ในการทดสอบประกอบด้วย O_2 13 vol% H_2O 11 vol% NO 104 ppm NH_3 104 ppm Toluene 200 ppm และ SO_2 26 ppm หรือ 78 ppm โดยส่วนที่เหลือคือ N_2 ที่อัตราการไหลรวม 230 ml/min การกำจัด NO อาศัยปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดกับ NH_3 (NH_3-SCR) ส่วนกำจัดโทลูอีนอาศัยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์กับ O_2 ที่อยู่ในแก๊สปล่อยทิ้ง การทดสอบปฏิกิริยาทำในช่วงอุณหภูมิ 120 ถึง 450 °C ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าในกรณีปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนนั้น ความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นส่งผลให้การกำจัดโทลูอีนเกิดได้ดีขึ้นทั้งในระบบแยกทดสอบปฏิกิริยาและระบบรวมปฏิกิริยา สัดส่วนโทลูอีนที่เปลี่ยนไปเป็น CO_2 เพิ่มขึ้นในระบบแยกทดสอบปฏิกิริยา แต่ในระบบรวมปฏิกิริยาให้ผลที่ตรงข้าม สำหรับการกำจัด NO พบว่าความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นส่งผลกระทบเพียงเล็กน้อยในระบบแยกปฏิกิริยา แต่ในระบบปฏิกิริยารวมทำให้ความสามารถในการกำจัด NO ลดลงเล็กน้อย

Abstract

This research studies effects of SO_2 concentrations on the removal of toluene and NO in an exhaust gas using a $V_2O/_5TiO_2$ catalyst promoted with 0.64 wt.% of MgO. The simulated exhaust gas contains O_2 13 vol%, H_2O 11 vol%, NO 104 ppm, NH_3 104 ppm, Toluene 200 ppm and SO_2 26 ppm or 78 ppm and balanced with N_2. The total flow rate is 230 ml/min. NO removal based on the selective catalytic reduction with NH_3 (NH_3-SCR). Toluene removal was based on the oxidation reaction with O_2 already existed in the effluent gas. The reaction is carried out in

the reaction temperature range 120 to 450 ºC. The experimental results showed that in case of toluene removal, the increased SO_2 concentration promoted the removal of toluene in both the single removal system and the combined removal system. The conversion of toluen to CO_2 at high SO_2 concentration, however, increased in the case of the single removal system but decreased in the case of the combined removal system. For the removal of NO by the NH_3-SCR reaction, it was observed that the higher SO_2 concentration slightly affected the higher NO conversion in the single system. In the combined system, however, a slight decrease in NO conversion was observed.

คำสำคัญ: การออกซิไดซ์โทลูอีน, การกำจัด NO, ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2, NH_3-SCR

บทนำ

อุตสาหกรรมในปัจจุบันที่มีการพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้โรงงานอุตสาหกรรมปล่อยแก๊สไอเสียออกมาเป็นจำนวนมาก ตัวอย่างเช่น สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x), ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) และสารอินทรีย์ที่ระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย (Volatile Organic Compounds: VOCs) เป็นต้น

สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) เกิดจากกระบวนการเผาไหม้ที่ใช้อากาศเป็นเชื้อเพลิง เพราะอากาศมีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก โดยตัวที่พบมากที่สุดคือไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) การกำจัด NO สามารถทำได้โดยใช้กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction หรือ SCR) โดย NO จะถูกรีดิวซ์ด้วย NH_3 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย (ที่รู้จักกันในชื่อปฏิกิริยา NH_3-SCR) โดย NO จะทำปฏิกิริยากับ NH_3 และเกิดแก๊ส N_2 และไอน้ำขึ้น

ในส่วนของการกำจัดสารอินทรีย์ที่ระเหยง่าย เทคนิคการกำจัดจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์และคุณสมบัติทางกายภาพของแก๊สปล่อยทิ้ง สารอินทรีย์ตัวหนึ่งที่มีการปลดปล่อยออกมากับแก๊สปล่อยทิ้งและมีความอันตรายคือโทลูอีน โทลูอีนได้รับการจัดเป็นสารระเหยง่ายที่มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟได้ง่ายที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิปกติ ทำให้เกิดการระคายเคืองต่อระบบทางเดินหายใจและผิวหนัง ถ้าหากถูกปล่อยลงสู่แหล่งน้ำก็จะเป็นมลพิษต่อระบบนิเวศน์ในน้ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดได้ดี [1] และในกรณีที่แก๊สปล่อยทิ้งมีซัลเฟอร์ไดออกไซด์ร่วมอยู่ด้วย จะนิยมใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เฟส anatase เป็นตัวรองรับ [2] โดยพบว่า $V_2O/_5TiO_2$ สามารถทำการออกซิไดซ์โทลูอีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีในระดับหนึ่งและในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ของ NO โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าสามารถกำจัด NO ได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 250-300 ˚C [3]

ในงานวิจัยก่อนหน้าของคณะผู้วิจัยได้จำลองแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากโรงไฟฟ้าที่ใช้เครื่องยนต์กังหันแก๊ส ซึ่งเป็นแก๊สปล่อยทิ้งที่มีปริมาณ SO_2 ค่อนข้างต่ำ และพบว่า $V_2O/_5TiO_2$ ที่ได้รับการเสริมด้วย MgO 0.5 wt%

ส่งผลให้สัดส่วนการเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็น CO_2 มีค่าสูงสุด นอกจากนี้ในระบบการกำจัด NO ร่วมกับโทลูอีนยังพบว่าการเติม MgO ในปริมาณที่เหมาะสมทำให้ความสามารถในการกำจัด NO เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่มีแต่ปฏิกิริยา NH_3-SCR เพียงอย่างเดียว [3]

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เป็นการขยายขอบเขตงานที่คณะผู้วิจัยได้กระทำไว้ก่อนหน้า คือศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 ที่ออกแบบมาเพื่อใช้งานกับแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้นของ SO_2 ต่ำ ว่าสามารถใช้งานได้กับแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้นของ SO_2 สูงขึ้นได้หรือไม่ โดยแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้น SO_2 สูงขึ้นจะเป็นแบบจำลองแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงจากฟอสซิลที่มีกำมะถันสูง เช่น น้ำมันเตาและถ่านหิน

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 ใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยการเตรียมถูกแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ได้แก่

1. การเตรียมตัวรองรับไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2 เฟส anatase รหัส P25) โดยนำตัวรองรับ TiO_2 ไปเผาในอากาศ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เริ่มด้วยการละลายสารตั้งต้นโลหะวานาเดียมซึ่งได้แก่ ammonium metavanadate (NH_4VO_3) ด้วยน้ำกลั่น โดยอาจมีการเติม oxalic acid ช่วยเพื่อให้เกลือวานาเดียมละลายหมด จากนั้นจึงเติมตัวรองรับ TiO_2 (P25) ที่ได้จากขั้นตอนแรก ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 60 °C จนสารละลายหนืดแล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังการอบจะนำเอาของแข็งที่ได้มาบดด้วยโกร่งบดสารให้ละเอียดก่อนนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 เริ่มจากการนำเกลือ magnesium nitrate hexahydrate ($Mg(NO_4)_26H_2O$) ละลายในน้ำกลั่น จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 ลงไป ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 60 °C จนสารละลายหนืดแล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังการอบจะนำเอาของแข็งที่ได้มาบดด้วยโกร่งบดสารให้ละเอียดก่อนนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์หาปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิค Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) โดยทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV สารละลายตัวอย่างเตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 มาละลายในสารละลายผสม

ระหว่างกรดกำมะถัน (H_2SO_4) เข้มข้น 99 % จำนวน 20 ml และ ($(NH_4)_2SO_4$) จำนวน 15 g พร้อมทั้งปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสารละลายใส จากนั้นจึงปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 100 มิลลิลิตร ก่อนส่งไปวิเคราะห์ความเข้มข้นโลหะ

2. วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) ที่อาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์ที่มีโปรแกรม Diffract ZT version 3.3 โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น Cu Kα radiation ซึ่งมีความยาวคลื่น ($\boldsymbol{\lambda}$ = 1.54056 Å) ที่ช่วงมุม 2$\boldsymbol{\theta}$ ตั้งแต่ 20° ถึง 80° โดยมีอัตราการเพิ่ม 0.02 °/min

3. การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption ด้วยเครื่อง Micromeritics ChemiSorb 2020 โดยใช้สารตัวอย่าง 1 g การตรวจวัดพื้นที่ผิวจะอาศัยหลักการการดูดซับและการคายซับของไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ -196 °C

4. วัดปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g บรรจุลงในท่อรูปตัวยูที่ติดตั้งอยู่ในเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) ใช้ N_2 เป็น carrier gas ที่อัตราการไหล 25 ml/min โดยตั้งอุณหภูมิคอลัมน์ไว้ที่ 150 °C จากนั้นฉีด pyridine ครั้งละ 0.2 µl เข้าเครื่องคอลัมน์ไปเรื่อยๆ จนกว่าจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดูดซับ pyridine จนอิ่มตัวแล้ว (สังเกตได้จากพีค pyridine ด้านขาออกมีขนาดเพิ่มขึ้นจนคงที่) ปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดสามารถคำนวณได้จากผลรวมของค่าผลต่างของไพริดีนที่ดูดซับจนอิ่มตัวกับปริมาณไพริดีนที่เหลือจากการดูดซับแต่ละครั้ง

5. วัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถดูดซับ NH_3 ได้ที่อุณหภูมิไม่เกิน 500 °C ด้วยเทคนิค NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3-TPD) โดยใช้เครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) การวิเคราะห์เริ่มจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 0.1 g บรรจุในหลอดแก้วรูปตัวยู จากนั้นจะทำการไล่อากาศและความชื้นออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการผ่านแก๊ส He ที่อัตราการไหล 50 ml/min ที่อุณหภูมิ 220 °C นาน 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิตัวอย่างลงเหลือ 120 °C เพื่อทำการดูดซับ NH_3 โดยผ่านแก๊ส NH_3 ที่อัตราการไหล 25 ml/min เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้มั่นใจว่าพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับ NH_3 จนอิ่มตัว หลังเสร็จสิ้นการดูดซับทำการไล่ NH_3 ส่วนเกินออกด้วยการใช้แก๊ส He จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิตัวอย่างไปจนถึง 500 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min และคงไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลานาน 70 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการคายซับแอมโมเนีย ปริมาณ NH_3 ที่คายซับออกมาคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของสัญญาณที่ได้ เหตุผลที่ต้องจำกัดอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ไว้สูงสุดที่ 500 °C เพื่อป้องกันไม่ให้มีโอกาสที่ตัวรองรับ TiO_2 จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากเฟสอนาเทสไปเป็นเฟสรูไทล์ได้

การทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยา

การทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเริ่มจากการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g ลงในท่อปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Tubular fixed bed reactor) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกขนาด 3/8 นิ้ว และใช้อัตราการไหลรวมของแก๊สผสมตั้งต้นในการทดลอง 230 ml/min องค์ประกอบของแก๊สผสมแสดงตามตารางที่ 1 การทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 กระทำในช่วงอุณหภูมิ 120-450 °C โดยกระทำการทดสอบในสภาวะ 3 สภาวะ ดังนี้

1. ปฏิกิริยา NH_3-SCR (ระบบการทดสอบแยกปฏิกิริยา)
2. ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (ระบบการทดสอบแยกปฏิกิริยา)
3. ปฏิกิริยา NH_3-SCR ร่วมกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (ระบบการทดสอบปฏิกิริยารวมหรือ combined removal system)

การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์

ปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันสามารถคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนโทลูอีนไปเป็นผลิตภัณฑ์ตามสมการที่ 1 และคำนวณร้อยละการเลือกเกิดของโทลูอีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ตามสมการที่ 2

$$\%\text{Toluene conversion} = \frac{[\text{Toluene in}] - [\text{Toluene out}]}{[\text{Toluene in}]} \times 100 \qquad (1)$$

$$\%CO_2 \text{ selectivity} = \frac{CO_{2\,out}/7}{[\text{Toluene in} - \text{Toluene out}]} \times 100 \qquad (2)$$

สำหรับปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงสามารถคำนวณหาร้อยละการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ตามสมการที่ 3

$$\%\text{NO conversion} = \frac{[\text{NO in}]-[\text{NO out}]}{[\text{NO in}]} \times 100 \qquad (3)$$

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

แก๊สตั้งต้น	ความเข้มข้น		
	SCR	Toluene oxidation	Mix
โทลูอีน	-	200 ppm	200 ppm
O_2	13%	15%	13%
NO	104 ppm	-	104 ppm
NH_3	104 ppm	-	104 ppm
ไอน้ำ	13%	-	13%
SO_2	26, 78 ppm	26, 78 ppm	26, 78 ppm
N^2	balance	balance	balance

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

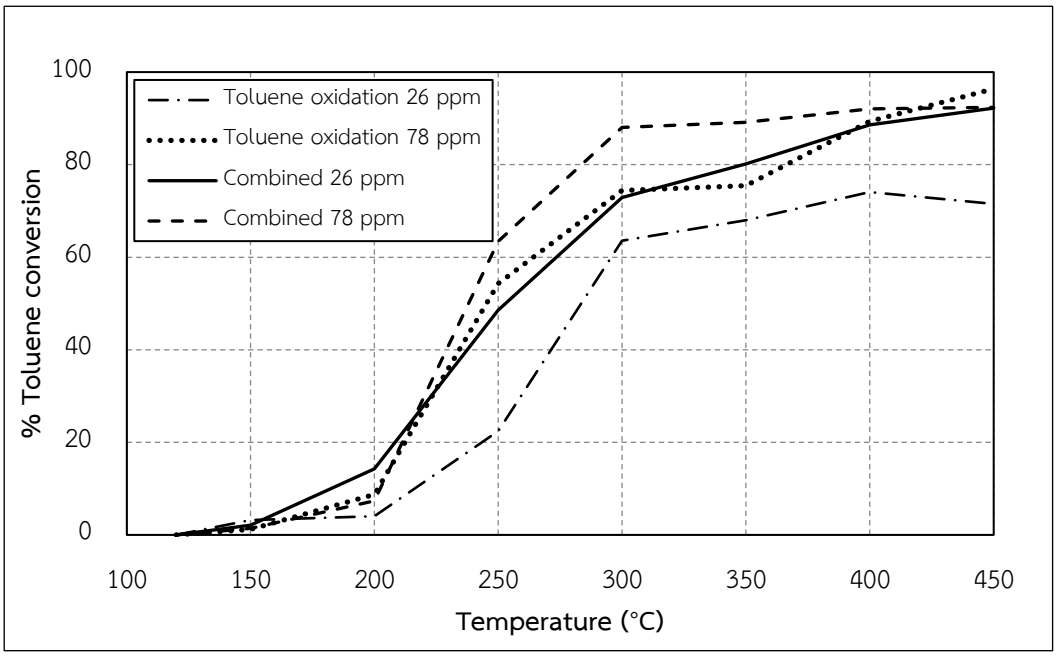
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลการวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวพบว่าตำแหน่งที่เป็นกรดส่วนใหญ่บนพื้นผิวยังมีความแรงมากพอที่จะดูดซับ NH_3 เอาไว้ได้แม้ว่าอุณหภูมิจะสูงถึง 500 °C ก็ตาม

ตารางที่ 2 แสดงผลการการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิคการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	
ปริมาณของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา (ICP-OES)	
- V_2O_5 (wt%)	3.03
- MgO (wt%)	0.64
Nitrogen Physisorption (m^2/g)	40.14
การวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	
- Pyridine adsorption	64.04
- NH_3-TPD (อุณหภูมิ ≤ 500 °C)	26.32
- NH_3-TPD (อุณหภูมิ ≥ 500 °C)	37.72

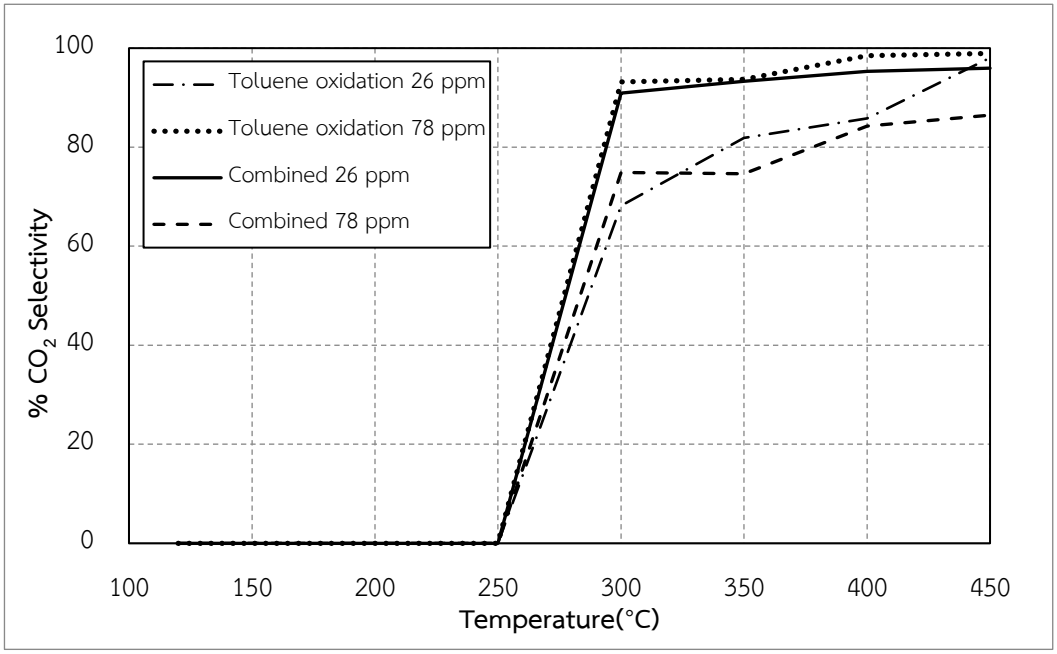
ผลการทดลอง

ผลการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดโทลูอีน ค่าการเลือกเกิด CO_2 และความสามารถในการกำจัด NO แสดงไว้ในรูปที่ 1-3 ตามลำดับ โดยผลการทดสอบความสามารถในการกำจัดโทลูอีนที่แสดงในรูปที่ 1 พบว่า ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาต่ำจะเห็น %Toluene conversion มีค่าน้อย เนื่องจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ต้องอาศัยพลังงานจำนวนหนึ่งในการเริ่มการเกิดปฏิกิริยา แต่เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นจะเห็นค่า %Toluene conversion เพิ่มสูงขึ้น โดยค่าความเข้มข้นของ SO_2 ที่สูงกว่าส่งผลให้การกำจัดโทลูอีนเกิดได้มากขึ้น ไม่ว่าจะเป็นในระบบการทดสอบแยกปฏิกิริยาหรือในระบบการทดสอบปฏิกิริยารวม เหตุผลที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนต้องอาศัยตำแหน่งว่องไวที่มีฤทธิ์เป็นกรดในการดูดซับโทลูอีนที่มีวงแหวนเบนซีนที่ทำหน้าที่เป็นเสมือนลิวอิสเบสอย่างอ่อน ก่อนที่จะเกิดการออกซิไดซ์โทลูอีนเป็นสารอื่นถัดไป [4] โดยการดูดซับ SO_2 ที่เพิ่มสูงขึ้นตามความเข้มข้นในเฟสแก๊สจะไปทำให้ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวมีมากขึ้น การดูดซับโทลูอีนจึงเกิดมากตามไปด้วย ส่งผลให้โทลูอีนทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น



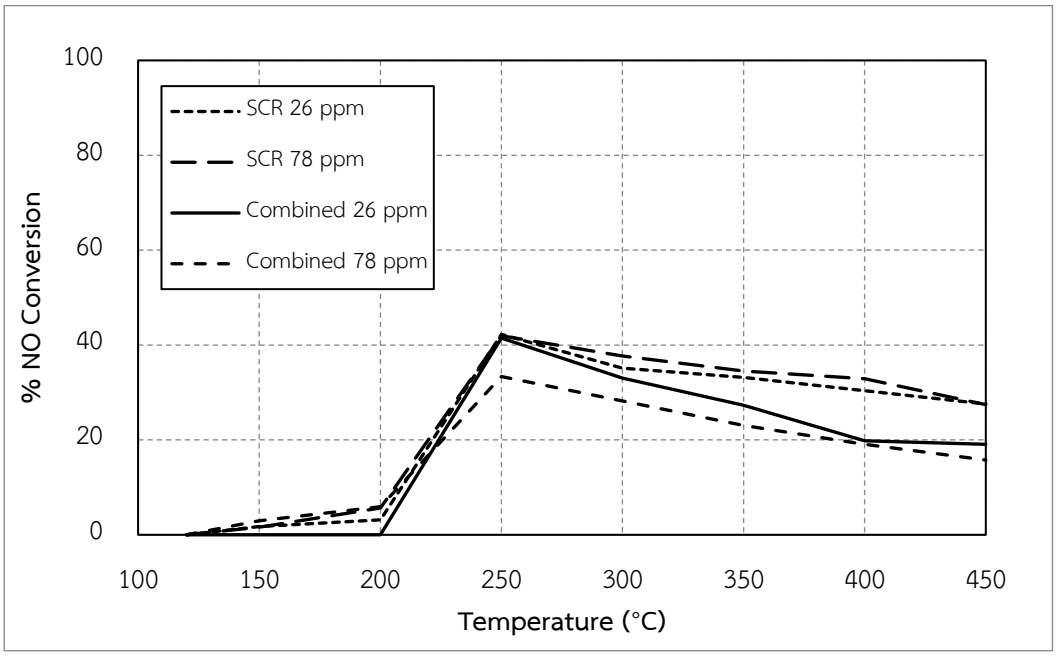
รูปที่ 1 การเปรียบเทียบ %Toluene conversion ของปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันและปฏิกิริยารวม ที่ความเข้มข้นของ SO_2 26 และ 78 ppm

ส่วนค่าการเลือกเกิด CO_2 ที่แสดงในรูปที่ 2 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำจะไม่เห็นการเกิดของ CO_2 เนื่องจากความสามารถในการกำจัดโทลูอีนที่อุณหภูมิต่ำมีค่าน้อย แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาให้สูงเกินกว่า 250°C จะพบว่าการเกิด CO_2 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วไม่ว่าจะเป็นระบบที่ไม่มีปฏิกิริยา NH_3-SCR ร่วมอยู่หรือระบบที่มีการเกิดปฏิกิริยา NH_3-SCR ร่วมด้วย แต่ความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นทำให้ค่าการเลือกเกิด CO_2 เปลี่ยนแปลงแตกต่างกัน กล่าวคือในระบบการทดสอบแยกปฏิกิริยานั้นความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นไปทำให้สัดส่วนโทลูอีนที่เปลี่ยนไปเป็น CO_2 เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะการดูดซับ SO_2 ที่เพิ่มสูงขึ้นตามความเข้มข้นในเฟสแก๊สจะไปทำให้ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวไม่เพียงแต่มีมากขึ้นแต่ยังมีความแรงมากขึ้นด้วย การดูดซับสารมัธยันต์ที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอีน (คือ benzoic acid ที่ตรวจพบว่ามีการควบแน่นและสะสมในระบบท่อทางออกของเครื่องปฏิกรณ์) จึงเกิดมากตามไปด้วย แต่ในระบบที่มีการเกิดปฏิกิริยา NH_3-SCR ร่วมให้ผลที่ตรงข้ามกัน กล่าวคือความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นกลับทำให้ค่าการเลือกเกิด CO_2 ลดต่ำลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะในระบบปฏิกิริยารวมมี NH_3 มีฤทธิ์เป็นเบสที่แรงกว่า จึงเข้าไปแย่งจับกับตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวได้ดีกว่า benzoic acid ทำให้การออกซิไดซ์ benzoic acid ไปเป็น CO_2 ลดต่ำลง



รูปที่ 2 การเปรียบเทียบ %Carbon dioxide Selectivity ของปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชันและปฏิกิริยารวม ที่ความเข้มข้นของ SO_2 26 และ 78 ppm

สำหรับผลการกำจัด NO ที่แสดงในรูปที่ 3 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่า %NO conversion จะมีค่าสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น จากนั้นค่า %NO conversion จะลดลงอันเป็นผลมาจากปฏิกิริยา ammonia oxidation ที่เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นได้เมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงระดับหนึ่ง (300-450 °C) โดยในปฏิกิริยา ammonia oxidation นี้แก๊ส NH_3 บางส่วนทำปฏิกิริยากับ O_2 กลายเป็น NO แทน ส่งผลให้มี NO เกิดเพิ่มขึ้นในระบบจึงทำให้ประสิทธิภาพการกำจัด NO ลดลงเนื่องจากการสูญเสียแอมโมเนียส่วนหนึ่งไป [5] เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้น SO_2 พบว่าที่ความเข้มข้นของ SO_2 สูงขึ้น ในกรณีของระบบปฏิกิริยาเดี่ยว %NO conversion เปลี่ยนแปลงในทิศทางเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่ในกรณีของปฏิกิริยารวมกลับพบว่าเมื่อความเข้มข้น SO_2 เพิ่มสูงขึ้น ค่า %NO conversion มีการลดต่ำลงเล็กน้อย ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าในกรณีของปฏิกิริยา NH_3-SCR ที่ไม่มีปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมนั้น ความเป็นกรดบนพื้นผิวที่แรงขึ้นจากการที่มี SO_2 เพิ่มขึ้นส่งผลให้พื้นผิวสามารถดูดซับปริมาณ NH_3 ได้สูงขึ้น การกำจัด NO จึงเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่กรณีของระบบปฏิกิริยารวมนั้นจะมีการแย่งดูดซับบนพื้นผิวจากโทลูอีนและ benzoic acid ทำให้โอกาสที่ NH_3 จะถูกดูดซับบนพื้นผิวลดลง ทำให้การเกิดปฏิกิริยา SCR ลดต่ำลง



รูปที่ 3 การเปรียบเทียบ %NO Conversion ของปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและปฏิกิริยารวม ที่ความเข้มข้นของ SO_2 26 และ 78 ppm

สรุปผลการทดลอง

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นส่งผลทั้งทางบวกและทางลบในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 ในการกำจัด NO และโทลูอีนร่วมกัน โดยความเข้มข้น SO_2 ที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้การกำจัดโทลูอีนเพิ่มสูงขึ้น แต่ทำให้ค่าการเลือกเกิด CO_2 และการกำจัด NO ลดต่ำลงเล็กน้อย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5-MgO/TiO_2 ที่ออกแบบมาใช้กับแก๊สทิ้งที่มีความเข้มข้น SO_2 ต่ำ ยังสามารถนำไปใช้กับแก๊สทิ้งที่มีความเข้มข้น SO_2 ที่สูงขึ้นได้ถ้าความเข้มข้น SO_2 นั้นไม่สูงมากเกินไป

เอกสารอ้างอิง

[1] Liotta, L. F. (2010). Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, *100*(3-4), 403-412.

[2] Kamata, H., Takahashi, K., & Odenbrand, C. I. (1999). The role of K_2O in the selective reduction of NO with NH_3 over a V_2O_5 (WO_3)/TiO_2 commercial selective catalytic reduction catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *139*(2-3), 189-198.

[3] วิรวงรอง ทองทวี. การกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์พร้อมโทลูอีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้รับการเสริมด้วย MgO (Dissertation, จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย).

[4] Fushun, T. A. N. G., ZHUANG, K., Fang, Y. A. N. G., Lili, Y. A. N. G., Bolian, X. U., Jinheng, Q. I. U.,

& Yining, F. A. N. (2012). Effect of dispersion state and surface properties of supported vanadia on the activity of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3. *Chinese Journal of Catalysis*, *33*(4-6), 933-940.

[5] Tomskii, I. S., Vishnetskaya, M. V., & Kokorin, A. I. (2008). The partial catalytic oxidation of toluene on vanadium and molybdenum oxides. *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics*, *2*(4), 562-567.

[6] Heck, R. M. (1999). Catalytic abatement of nitrogen oxides–stationary applications. *Catalysis Today*, *53*(4), 519-523.