

การกำจัดไนตริกออกไซด์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิดพร้อมโทลูอีน
ด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$

Simultaneous Elimination of NO by Selective Catalytic Reduction Reaction
and Toluene by Oxidation Reaction Over $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ Catalysts

ธราธร มงคลศรี* และ ทศพล ปานัสดี

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

E-mail: tharathon.m@chula.ac.th

Tharathon Mongkhonsi* and Thodsaphon Phansadsadee

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330

E-mail: tharathon.m@chula.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัด NO พร้อมโทลูอีนที่มีอยู่ร่วมกันในแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ การกำจัด NO ใช้ปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดด้วย NH_3 ส่วนการกำจัดโทลูอีนใช้ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ออกซิเจน การทดสอบกระทำในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 120-450 °C ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ที่ออกแบบมาเพื่อการกำจัด NO ด้วยการทำปฏิกิริยากับ NH_3 สามารถทำการออกซิไดซ์โมเลกุลโทลูอีนได้ในเวลาเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อแก๊สปล่อยทิ้งมีโทลูอีนผสมอยู่ ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมิสูง

คำสำคัญ: ไนตริกออกไซด์, โทลูอีน, การรีดิวซ์แบบเลือกเกิด, การออกซิไดซ์

Abstract

The present research investigated the possibility of simultaneous elimination of NO and toluene co-existed in an exhaust gas stream over $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalysts. The elimination of NO used the selective catalytic reduction with NH_3 reaction while the elimination of toluene used the catalytic oxidation with O_2 reaction. The reactions were carried out in the reaction temperature range 120-450°C. The experimental results showed that $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalysts designed for the elimination of NO using NH_3 could simultaneously

oxidised toluene. In addition, it was found that when toluene existed in the exhaust gas, the activity for NO removal of the catalysts was greatly enhanced especially in the high reaction temperature region.

Keywords: Nitric oxide, Toluene, Selective Catalytic Reduction, Oxidation

1. บทนำ

สารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds หรือ VOCs) ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตในภาคอุตสาหกรรมก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัดด้วยเหตุผลหลัก 3 ประการด้วยกัน เหตุผลประการแรกคือความเข้มข้นที่ต่ำของสารเหล่านี้ในแก๊สปล่อยทิ้ง (โดยทั่วไปจะอยู่ที่ระดับ ppm) ทำให้ไม่คุ้มค่าที่จะแยกนำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ เหตุผลประการที่สองคือแก๊สปล่อยทิ้งมักจะมีปริมาณที่ต่ำเพราะเป็นการปล่อยออกสู่บรรยากาศโดยตรง ดังนั้นกระบวนการที่จะนำมาใช้ในการกำจัดต้องไม่ก่อปัญหาความต้านทานการไหลที่สูงเกินไปในระบบแก๊สปล่อยทิ้งและไม่ต้องใช้ความดันที่สูงในการทำงาน และเหตุผลประการที่สามคือแก๊สปล่อยทิ้งมักจะมีอุณหภูมิต่ำ (ประมาณอุณหภูมิห้องหรือสูงกว่าอุณหภูมิห้องไม่มาก) ทำให้ไม่สามารถที่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำละลายได้ เว้นแต่มีการติดตั้งระบบเพิ่มอุณหภูมิแก๊สปล่อยทิ้งให้สูงขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่าย

โทลูอิน (Toluene $C_6H_5-CH_3$) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่ายตัวหนึ่งที่ปะปนมากับแก๊สปล่อยทิ้งที่เป็นจุดสนใจของงานวิจัยนี้ที่เป็นแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้นออกซิเจนสูง ด้วยการที่โทลูอินเป็นโมเลกุลไม่มีขั้ว จึงไม่สามารถกำจัดออกด้วยการใช้หอชะล้างที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายได้ ด้วยการที่แก๊สปล่อยทิ้งมีความดันที่ต่ำ จึงทำให้ไม่เหมาะสมที่จะกำจัดด้วยการใช้การดูดซับด้วยเบดสารดูดซับเพราะจำเป็นต้องมีการติดตั้งคอมเพรสเซอร์เพิ่มเติมเพื่อเพิ่มความดันให้แก๊สปล่อยทิ้งไหลผ่านเบดสารดูดซับได้ และด้วยการที่แก๊สปล่อยทิ้งมีอุณหภูมิต่ำและอัตราการไหลที่ค่อนข้างมาก จึงไม่คุ้มที่จะทำการเพิ่มอุณหภูมิแก๊สปล่อยทิ้งให้สูงพอที่ตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สามารถเริ่มทำงานได้ โดยเฉพาะสำหรับแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้นออกซิเจนสูง จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ในการออกซิไดซ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์นั้นต้องการอุณหภูมิในการเริ่มการทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล

โครงสร้างโมเลกุลของโทลูอินมีหมู่ฟังก์ชันที่วงไวนในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อยู่สองส่วนด้วยกัน ส่วนแรกคือหมู่เมทิล (methyl $-CH_3$) และส่วนที่สองคือส่วนที่เป็นวงแหวนอะโรมาติก (C_6H_5-) หมู่เมทิลเป็นหมู่ที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สูงกว่าโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติก แต่การออกซิไดซ์ที่หมู่เมทิลนั้นนำไปสู่การเกิดกรดเบนโซอิก (benzoic acid C_6H_5-COOH) ที่ทนต่อการออกซิไดซ์ต่อไปเป็น CO_2 และไอน้ำ ในขณะที่การออกซิไดซ์ที่วงแหวนอะโรมาติกนั้นนำไปสู่การแตกโมเลกุลออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ที่นำไปสู่การเกิดเป็น CO_2 และไอน้ำได้สมบูรณ์มากกว่า ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่จะนำมาใช้นั้นต้องมีความว่องไวสูงพอที่จะทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งวงแหวนอะโรมาติกได้

หน่วยกำจัด NO ในแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงด้วยการทำปฏิกิริยากับ NH_3 ในปฏิกิริยาที่มีชื่อว่าการรีดิวซ์แบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction หรือชื่อย่อที่รู้จักกันทั่วไปว่า SCR) เป็นหน่วยหนึ่งที่มีการติดตั้งในโรงงานอุตสาหกรรมหรือ โรงไฟฟ้าเพื่อใช้ลดปริมาณ NO ในแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการเผาไหม้ก่อนปล่อยออกสู่อากาศ ในปฏิกิริยานี้จะทำการเติม NH_3 เข้าไปในแก๊สปล่อยทิ้งก่อนที่แก๊สจะไหลผ่านเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่มหนึ่งที่เป็นที่นิยมใช้กันก็คือตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 , MoO_3 หรือ WO_3 ที่อาจเป็นโลหะออกไซด์เดี่ยวหรือโลหะออกไซด์ผสมของสารประกอบโลหะออกไซด์เหล่านี้บนตัวรองรับ TiO_2 [1, 2] การเลือกใช้โลหะออกไซด์ตัวไหนนั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของแก๊สที่ไหลผ่านเข้าสู่เบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิแก๊สนี้ขึ้นอยู่กับอัตราการออกแบบตำแหน่งติดตั้งระบบนำความร้อนในแก๊สปล่อยทิ้งกลับไปใช้ใหม่อีกทอดหนึ่งว่าจะอยู่ทางด้านต้นน้ำหรือปลายน้ำของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยา SCR

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่มีความไวสูงในการกำจัด NO ในแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้นออกซิเจนสูง โดยมีอุณหภูมิทำงานอยู่ในช่วง $200\text{-}350^\circ\text{C}$ [2] และยังเป็นที่ยอมรับกันมานานแล้วว่า V_2O_5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ที่สามารถตัดโครงสร้างวงแหวนเบนซินให้กลายเป็น CO_2 และไอน้ำได้ [3-6] นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ได้รับการเสริมด้วย MoO_3 และ/หรือ WO_3 ก็มีความสามารถในการตัดโครงสร้างวงแหวนเบนซินเช่นกัน [6-11]

งานวิจัยก่อนหน้านี้ของคณะผู้วิจัย [12-15] ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ระบบ SCR ที่ภาคอุตสาหกรรมมีอยู่แล้วในการกำจัดเบนซินที่ปนเปื้อนในแก๊สปล่อยทิ้ง เหตุผลที่เลือกใช้ระบบ SCR ทำหน้าที่กำจัดเบนซินร่วมกับ NO ในเวลาเดียวกันคือ

(ก) แก๊สปล่อยทิ้งที่เข้าสู่ระบบ SCR นั้นเป็นแก๊สร้อนอุณหภูมิสูงและมีอัตราการไหลที่สูง ส่วนแก๊สที่มีเบนซินปนเปื้อนอยู่นั้นแม้ว่าจะมีอุณหภูมิต่ำ แต่มีอัตราการไหลที่ต่ำกว่ามาก การผสมแก๊สที่มีเบนซินปนเปื้อนเข้ากับแก๊สร้อนที่ไหลเข้าสู่ระบบ SCR จึงไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิและอัตราการไหลรวมของแก๊สผสม

(ข) สายแก๊สร้อนที่เข้าสู่ระบบ SCR มีความดันต่ำ แก๊สปล่อยทิ้งที่มีเบนซินปนเปื้อนอยู่สามารถไหลรวมกับสายแก๊สร้อนดังกล่าวได้โดยตรง โดยไม่จำเป็นต้องมีหน่วยเพิ่มความดันให้กับแก๊สปล่อยทิ้งที่มีเบนซินปนเปื้อน จึงสามารถลดค่าใช้จ่ายในการติดตั้งอุปกรณ์

(ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับระบบ SCR นั้นมีความสามารถในการตัดวงแหวนเบนซิน และ

(ง) ไม่ต้องมีหน่วยปฏิบัติการเพิ่มเติม จึงไม่เป็นการเพิ่มภาระให้กับผู้ปฏิบัติงาน

จากผลการทดสอบเบื้องต้นในระดับห้องปฏิบัติการพบว่าสามารถใช้ระบบ SCR ในการทำหน้าที่กำจัดเบนซินควบคู่ไปด้วยกันได้ โดยผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการออกซิไดซ์เบนซินได้แก่ CO_2 และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) สัดส่วนการเกิด CO_2 ขึ้นอยู่กับชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา กล่าวคือที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น จะกำจัดเบนซินได้ดีขึ้นและสัดส่วนการเกิด CO_2 จะเพิ่มขึ้น

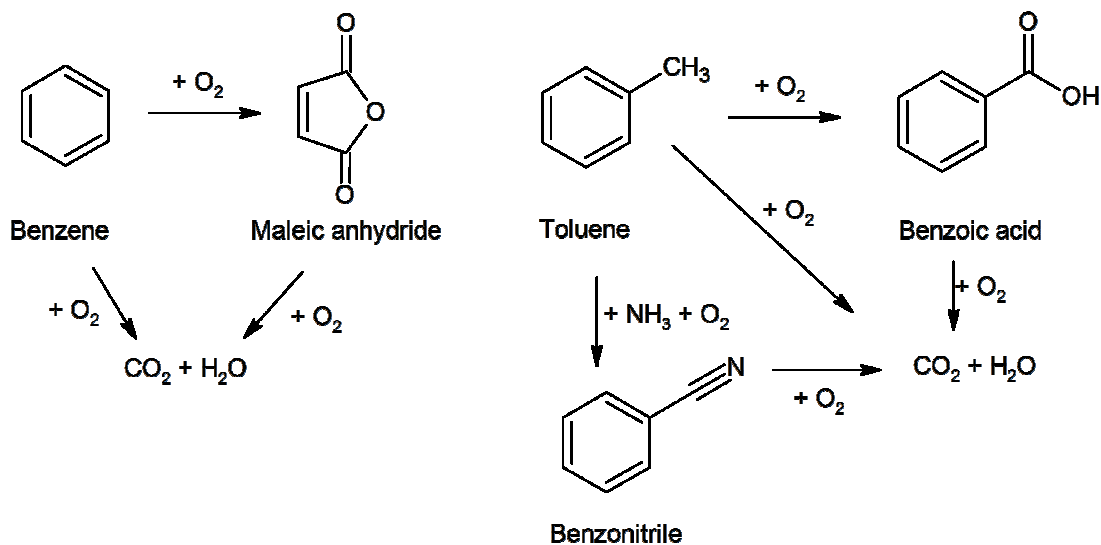
งานวิจัยที่น่าเสนอนี้เป็นการขยายขอบเขตงานวิจัยก่อนหน้าของคณะผู้วิจัย โดยได้ทำการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ในการกำจัดโทลูอิน (toluene $C_6H_5-CH_3$) ด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โดยอาศัยออกซิเจนที่มีอยู่ในแก๊สปล่อยทิ้งจากการเผาไหม้ และปฏิกิริยาการกำจัด NO ด้วย NH_3 (ปฏิกิริยา SCR) ในเวลาเดียวกัน หมู่เมทิล (methyl $-CH_3$) ที่ปรากฏในโครงสร้างโมเลกุลโทลูอินทำให้ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินนั้นมีความแตกต่างไปจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนอยู่บางประการ กล่าวคือ

(1) เป็นที่ทราบกันมานานแล้วว่าหมู่เมทิลเป็นโครงสร้างที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินมากกว่าโครงสร้างส่วนที่เป็นวงแหวน การออกซิไดซ์หมู่เมทิลจะได้หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl $-COOH$) ที่ค่อนข้างเสถียรต่อการถูกออกซิไดซ์ต่อ ดังนั้นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอินถ้าหากปฏิกิริยานั้นเกิดที่หมู่เมทิลคือกรดเบนโซอิก (benzoic acid C_6H_5-COOH) [16-19]

(2) ในสภาวะที่มีแอมโมเนียและออกซิเจนร่วมด้วยนั้น หมู่เมทิลสามารถเปลี่ยนไปเป็นหมู่นไตรด์ (nitrile $-CN$) โดยปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (ammoxidation) [20-24]

(3) หมู่ $-COOH$ ของกรดเบนโซอิกเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนออกจากวงแหวนเบนซีน ทำให้ความว่องไวของวงแหวนเบนซีนของกรดเบนโซอิกลดต่ำลง การตัดวงแหวนเบนซีนของกรดเบนโซอิกเพื่อสลายโมเลกุลกรดเบนโซอิกให้กลายเป็น CO_2 จึงทำได้ยากขึ้นเมื่อเทียบกับโทลูอิน

รูปที่ 1 ช่างล่างเป็นการสรุปปฏิกิริยาที่ตรวจพบในการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR และผลิตภัณฑ์ที่คาดว่ามีโอกาสเกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยา SCR



รูปที่ 1 (ซ้าย) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR (ขวา) ผลิตภัณฑ์ที่คาดว่ามีโอกาสเกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกับปฏิกิริยา SCR

ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงต้องการทดสอบความเป็นไปได้ในการกำจัดโทลูอินที่ปนเปื้อนอยู่ในแก๊สปล่อยทิ้งด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SCR เพื่อทดสอบความเป็นไปได้ว่าจะสามารถทำได้เช่นเดียวกันกับกรณีของเบนซีนหรือไม่ ตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ที่ใช้ทดสอบในงานนี้คือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม V_2O_5 และ MoO_3 บนตัวรองรับ TiO_2 เฟสอนาเทส (V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2) ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลนี้ได้รับการพิสูจน์แล้วว่าเหมาะสมสำหรับการกำจัดแก๊ส NO ในช่วงอุณหภูมิต่ำ-ปานกลาง สามารถทำงานได้ดีในสภาวะที่มีออกซิเจนและไอน้ำความเข้มข้นสูง และยังทนต่อแก๊ส SO_2 ที่อยู่ในแก๊สปล่อยทิ้งด้วย [2]

2. การทดลอง

ส่วนนี้จะให้รายละเอียด วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาองค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ และระเบียบวิธีทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์

TiO_2 (เฟส anatase) ที่นำมาใช้เป็นตัวรองรับเป็น reference catalyst รหัส P25 จากบริษัท Aeroxide ก่อนนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ $200^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่อาจติดมา และนำมาเก็บไว้ในขวดแก้วปิดสนิทที่อุณหภูมิห้อง

การเติมโลหะ V และ Mo ลงไปบนตัวรองรับ TiO_2 ใช้วิธีการเคลือบผงด้วยเทคนิคเปียกพอดิพื้นผิว (incipient wetness impregnation) โดยเริ่มจากการละลายเกลือ NH_4VO_3 (ammonium meta vanadate จากบริษัท Aldrich) ในน้ำกลั่นโดยใช้กรดออกซาลิก (oxalic acid จากบริษัท Fluka) ช่วยในการละลาย จากนั้นหยดสารละลายที่เตรียมขึ้นลงบน TiO_2 ที่ใช้เป็นตัวรองรับ ตามด้วยการอบแห้งที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ นาน 24 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาคั่วให้ละเอียดและนำไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ นาน 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2

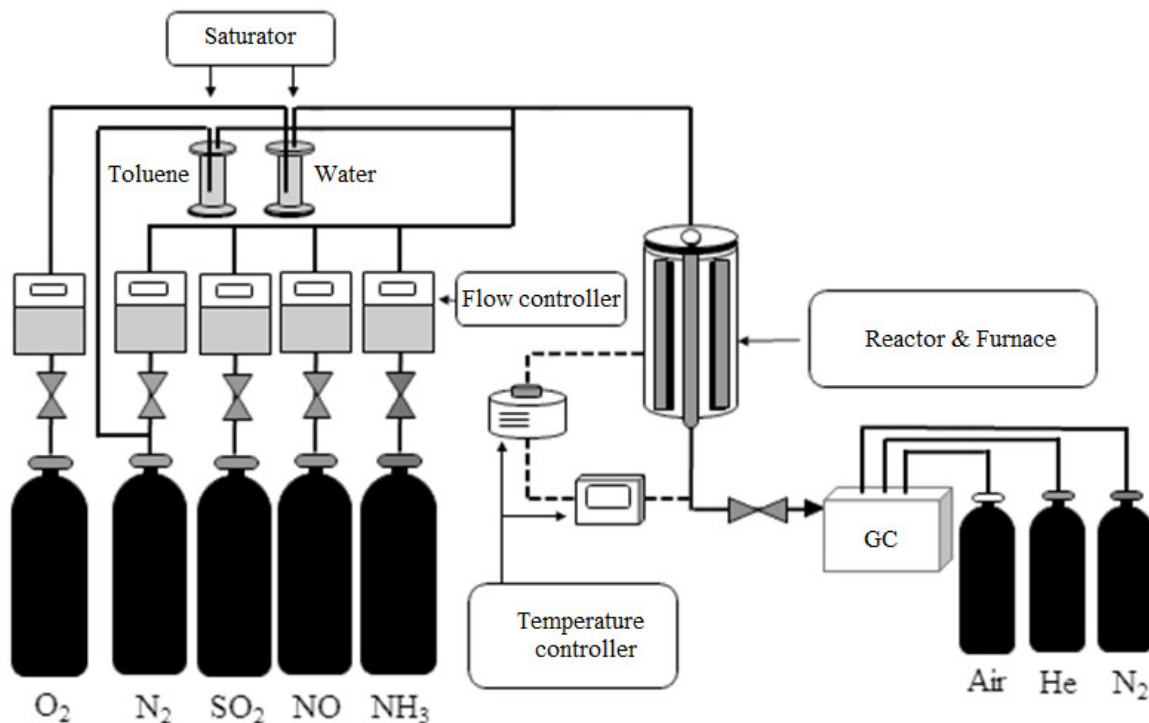
ขั้นตอนต่อไปเป็นการเติมโลหะ Mo ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ได้จากขั้นตอนข้างต้น โดยเริ่มจากการละลายเกลือโลหะ Mo (ใช้เกลือ ammonium hepta molybdate $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot xH_2O$ จากบริษัท Aldrich) ในน้ำกลั่นโดยมีการออกซาลิกช่วยในการละลาย จากนั้นหยดสารละลายที่เตรียมได้ลงบนผงตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่เตรียมไว้ในขั้นตอนแรก นำไปอบแห้งเป็นครั้งที่สองที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ตามด้วยการบดให้เป็นผงละเอียดก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

วัดปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 ที่เตรียมได้โดยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100 DV วัดเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวอย่างที่เป็นผงด้วยเครื่อง X-ray diffractometer SIEMENS D-5000 และวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค single point BET ด้วยเครื่อง Micromeritics Chemisorb 2750 ที่อาศัยการวัดปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ $-196^\circ C$ โดยก่อนทำการวิเคราะห์จะไล่แก๊สต่าง ๆ (ที่ไม่ใช่ฮีเลียม) ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $200^\circ C$ นาน 4 ชั่วโมงโดยมีแก๊สฮีเลียมไหลผ่านตัวอย่างตลอดเวลา

2.2 การทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยา

การประเมินความสามารถในการทำปฏิกิริยา (ก) การรีดิวซ์แบบเลือกเกิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของ NO ด้วย NH_3 (ข) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนีย (ค) การออกซิไดซ์โทลูอิน และ (ง) การรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและการออกซิไดซ์โทลูอินในเวลาเดียวกัน ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่เตรียมได้กระทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed) ที่ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (SS304) ขนาด 3/8" เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 mm องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองได้มาจากองค์ประกอบของแก๊สปล่อยทิ้งจริงจากโรงไฟฟ้าที่ผลิตไฟฟ้าด้วยเครื่องยนต์กังหันแก๊ส องค์ประกอบของแก๊สปล่อยทิ้งจากโรงงานที่ได้รับมาประกอบด้วยแก๊สต่าง ๆ ที่ความเข้มข้นดังนี้คือ NO 104 ppm NH_3 104 ppm O_2 13 %vol ไอน้ำ 13 %vol และ SO_2 26 ppm

ในการทดลองจะทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g ในเครื่องปฏิกรณ์โดยให้อยู่ตรงกลางระหว่าง quartz wool จากนั้นติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์เข้าในเตาให้ความร้อนโดยมีเทอร์โมคัปเปิลติดตั้งอยู่ใต้เบดตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วง 120-450°C อัตราการไหลของแก๊สแต่ละตัวควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราการไหล แผนผังระบบอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 2



รูปที่ 2 แผนผังระบบอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวัดความเข้มข้น NO ในแก๊สใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-2014 ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Electron Capture Detector (ECD) และคอลัมน์ Hayeseb DB การวัดความเข้มข้นโทลูอีนใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-8A ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และการวัดความเข้มข้น CO₂ ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-8A ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD)

ค่าร้อยละของ NO ที่ทำปฏิกิริยาไป (%NO conversion) คำนวณจากสมการ

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

ค่าร้อยละของโทลูอีนที่ทำปฏิกิริยาไป (%Toluene conversion) คำนวณจากสมการ

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

ค่าร้อยละของโทลูอีนที่เปลี่ยนไปเป็น CO₂ (%Toluene to CO₂) คำนวณจากสมการ

$$\%Toluene \text{ to } CO_2 = \frac{CO_{2,out} / 7}{Toluene_{in}} \times 100 \quad (3)$$

โดยที่ NO_{in} คือความเข้มข้นของ NO ที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์

NO_{out} คือความเข้มข้นของ NO ทางด้านขาออกของเครื่องปฏิกรณ์

Toluene_{in} คือความเข้มข้นของโทลูอีนที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์

Toluene_{out} คือความเข้มข้นของโทลูอีนทางด้านขาออกเครื่องปฏิกรณ์

CO_{2,out} คือความเข้มข้น CO₂ ในแก๊สขาออก โดยสมมุติว่าโทลูอีน 1 mol ให้ CO₂ 7 mol

การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 4 ปฏิกิริยาดังนี้

(ก) ปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิด โดยการทดลองนี้ใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วย NO 104 ppm NH₃ 104 ppm O₂ 13 %vol ไอน้ำ 13 %vol และ SO₂ 26 ppm ปฏิกิริยานี้เป็นการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด NO ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่ต้องการ

(ข) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนีย โดยในการทดลองนี้ใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วย NH₃ 104 ppm O₂ 13 %vol ไอน้ำ 13 %vol และ SO₂ 26 ppm ปฏิกิริยานี้เป็นการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์แอมโมเนียไปเป็น NO ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ

(ค) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน โดยในการทดลองนี้ใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วย O₂ 13 %vol ไอน้ำ 13 %vol SO₂ 26 ppm และโทลูอีน 170 ppm ปฏิกิริยานี้เป็นการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำลายโมเลกุลโทลูอีน ซึ่งเป็นอีกหนึ่งปฏิกิริยาหลักที่ต้องการ และ

(ง) ปฏิกริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและการออกซิไดซ์โทลูอินในเวลาเดียวกัน โดยในการทดลองนี้ใช้แก๊สผสมที่ประกอบด้วย NO 104 ppm NH₃ 104 ppm O₂ 13 %vol ไอน้ำ 13 %vol SO₂ 26 ppm และโทลูอิน 170 ppm ปฏิกริยานี้เป็นการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกริยาในการกำจัด NO และทำลายโมเลกุลโทลูอินในเวลาเดียวกัน ซึ่งเป็นวัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้

โดยในทุกปฏิกริยาจะมีการเติมแก๊ส N₂ เพื่อให้อัตราการไหลรวมของแก๊สในระบบเท่ากับ 230 ml/min

3. ผลการทดลองและการอภิปราย

เนื้อหาในส่วนนี้เป็นการนำเสนอผลการทดลองและอภิปรายผล

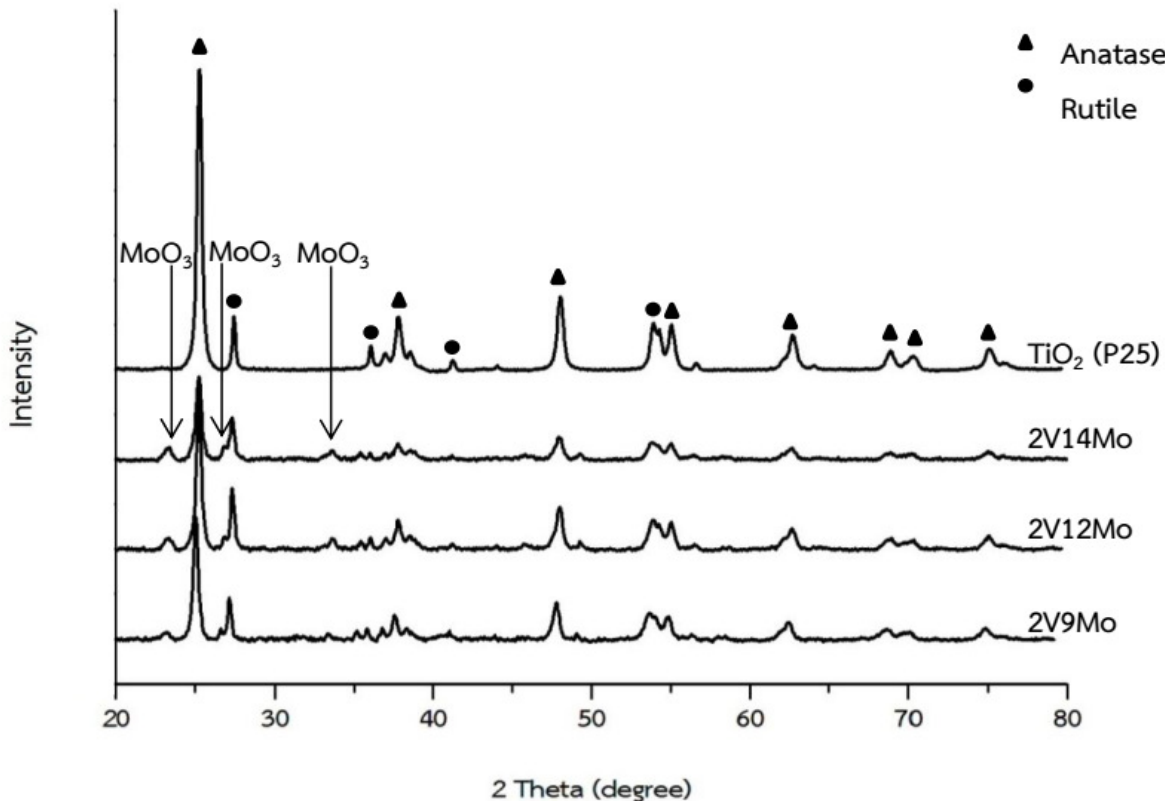
3.1 พื้นที่ผิว ปริมาณโลหะ และโครงสร้างผลึก

ผลการวัดพื้นที่ผิวและปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 ข้อมูลที่วัดได้แสดงว่าเมื่อนำโลหะออกไซด์เติมลงไปบนตัวรองรับ TiO₂ ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกริยาที่มีการเคลือบฝังโลหะออกไซด์มีพื้นที่ผิวลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเติมโลหะออกไซด์ลงไปบนตัวรองรับอาจทำให้เกิดการอุดตันที่รูพรุนของตัวรองรับ

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวและปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกริยา

ตัวเร่งปฏิกริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)	V ₂ O ₅ (%wt)	MoO ₃ (%wt)
TiO ₂	28.1	-	-
2V9Mo	18.8	2.18	9.42
2V12Mo	23.4	2.01	12.07
2V14Mo	15.9	1.99	14.08

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกริยาโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD แสดงไว้ในรูปที่ 3 พบว่าตัวเร่งปฏิกริยาประกอบด้วย 2 เฟสคือ เฟสอานาเทส (Anatase) ที่เป็นเฟสหลักและเฟสรูไทล์ (Rutile) [25] นอกจากนี้ยังตรวจพบพีคที่ตำแหน่ง 2θ 23, 27 และ 33° ซึ่งเป็นพีคของผลึก MoO₃ [26, 27] โดยพีคดังกล่าวมีความชัดเจนขึ้นเมื่อปริมาณ MoO₃ เพิ่มสูงขึ้น ส่วนพีคของ V₂O₅ ที่ไม่ปรากฏให้เห็นนั้นเป็นเพราะมีปริมาณน้อยและ V₂O₅ แผ่กระจายออกไปในรูปความหนาชั้นอะตอมเดียว (monolayer) บนพื้นผิวอานาเทส [28] ทำให้ไม่เกิดเป็นผลึก V₂O₅ ที่เทคนิค XRD สามารถตรวจวัดได้



รูปที่ 3 รูปแบบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 ด้วยเทคนิค XRD

3.2 การทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิด การออกซิไดซ์แอมโมเนีย และการออกซิไดซ์โทลูอิน

ขั้นตอนนี้เป็นการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา (ก) การรีดิวซ์แบบเลือกเกิด (NH_3 -SCR) (ข) การออกซิไดซ์แอมโมเนีย และ (ค) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน โดยเป็นการทดสอบแยกทีละปฏิกิริยา โดยในการทดลองแต่ละปฏิกิริยานั้นใช้องค์ประกอบของแก๊สดังได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.2 ผลการทดลองที่ได้สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo, 2V12Mo และ 2V14Mo แสดงไว้ในรูปที่ 4-6 ตามลำดับ

สำหรับปฏิกิริยา (ก) การรีดิวซ์แบบเลือกเกิดจากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo (รูปที่ 4) ให้ค่า %NO conversion ในช่วงอุณหภูมิ 120-250°C สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 250°C คือประมาณ 47.8% และแต่เมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 250°C ค่า %NO conversion จะลดลงและจนติดลบที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400°C เป็นต้นไป สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo (รูปที่ 5) พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 120-300°C มีค่า %NO conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและสูงสุดที่อุณหภูมิ 300°C คือ 92.1% แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงเกินกว่าค่านี้อาจค่า %NO conversion จะลดลงจนติดลบที่อุณหภูมิ 450°C ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo (รูปที่ 6) ก็มีพฤติกรรมในทำนองเดียวกันคือในช่วงอุณหภูมิ 120-300°C จะให้ %NO

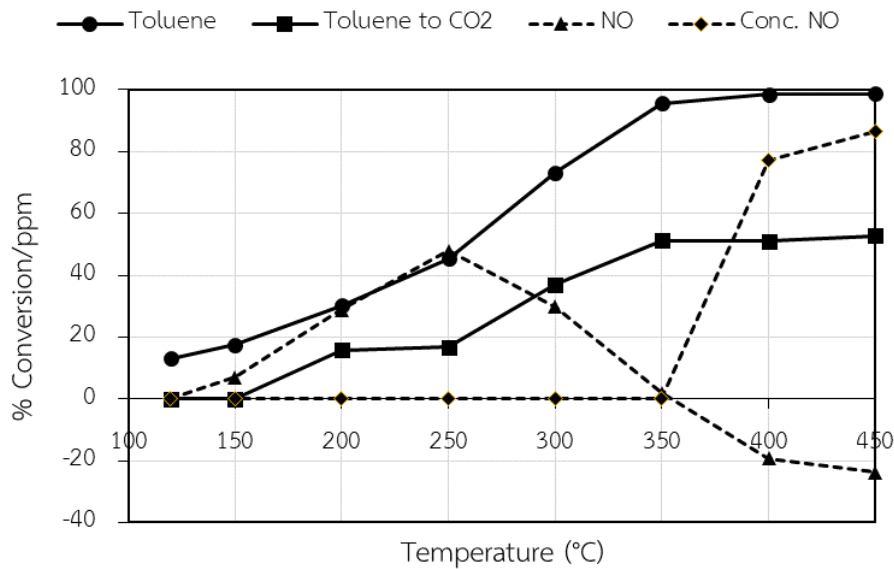
conversion สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นโดยสูงถึง 100% ในช่วงอุณหภูมิ 250 และ 300 °C และเริ่มลดต่ำลงที่อุณหภูมิสูงเกิน 300°C จนมีค่าติดลบที่อุณหภูมิ 400 °C

การที่ค่า %NO conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงมีค่าลดลงและเป็นลบนั้นเกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนียที่เป็นปฏิกิริยาระหว่าง NH_3 กับ O_2 ที่ทำให้เกิด NO โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดที่อุณหภูมิสูงและเกิดพร้อมกับปฏิกิริยา NH_3 -SCR ทำให้ปริมาณของแอมโมเนียที่จะใช้กำจัด NO ลดลงและยังมีการเกิด NO ในระบบ [26] โดยในช่วงแรกนั้นปริมาณ NO ที่เกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนียมีค่าต่ำกว่าปริมาณ NO ที่ถูกกำจัด จึงทำให้ค่า %NO conversion นั้นลดต่ำลงแต่ภาพโดยรวมยังมีค่าเป็นบวกอยู่ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณ NO ที่เกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนียมีค่าสูงกว่าปริมาณ NO ที่ถูกกำจัด จึงทำให้ความเข้มข้นของ NO ด้านขาออกมีค่าสูงกว่าความเข้มข้นด้านขาเข้าค่า %NO conversion จึงออกมาเป็นค่าลบ

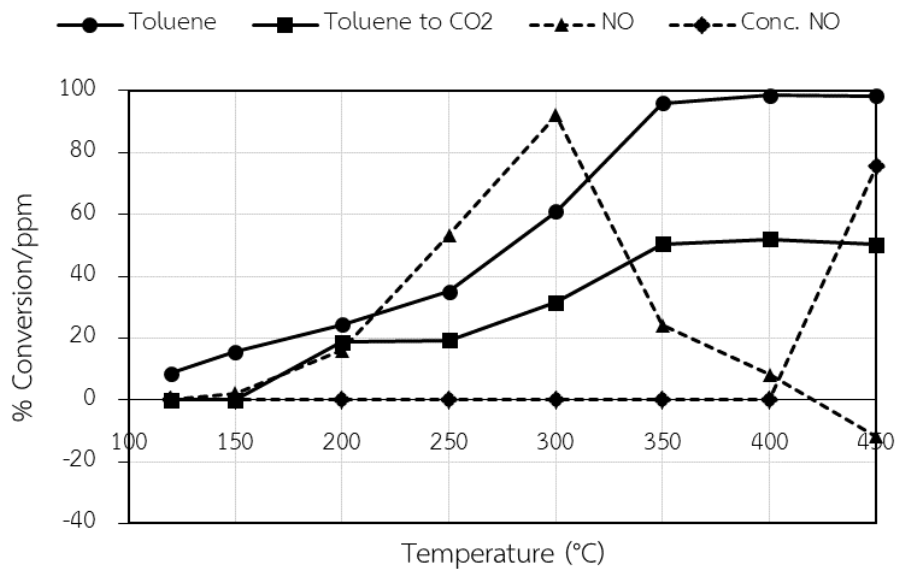
เนื่องจากในงานวิจัยนี้วัดความสามารถในการทำปฏิกิริยา (ข) การออกซิไดซ์แอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการวัดความเข้มข้น NO ที่ปรากฏในแก๊สด้านขาออก ในขณะที่ปฏิกิริยา (ข) การออกซิไดซ์แอมโมเนียเกิดไม่มากนัก NO ที่เกิดขึ้นจะถูกกำจัดด้วยแอมโมเนียโดยปฏิกิริยา (ก) การรีดิวซ์แบบเลือกเกิดจนหมด ทำให้ไม่เห็น NO ในแก๊สด้านขาออก แต่ถ้าปฏิกิริยา (ข) การออกซิไดซ์แอมโมเนียเกิดมากพอ จะมี NO บางส่วนหลงเหลืออยู่ในแก๊สขาออก ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เห็นอุณหภูมิที่ตรวจพบ NO ของการทดสอบปฏิกิริยา (ข) การออกซิไดซ์แอมโมเนีย สูงกว่าอุณหภูมิที่เห็นค่า %NO conversion เริ่มลดต่ำลง

สำหรับปฏิกิริยา (ค) การออกซิไดซ์โทลูอินพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นค่า %Toluene conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยขึ้นไปและระดับ 100% ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 350°C เป็นต้นไป แต่เมื่อพิจารณาเฉพาะช่วงอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำ (ก) การรีดิวซ์แบบเลือกเกิดได้ดี (ช่วงอุณหภูมิที่ให้ค่า %NO conversion สูงสุด) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo (รูปที่ 4) พบว่าได้ค่า %Toluene conversion สูงสุดคือ 45.32% ที่อุณหภูมิ 250°C ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo (รูปที่ 5) ให้ค่า %Toluene conversion สูงสุดที่ 60.89% ที่อุณหภูมิ 300°C และตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo (รูปที่ 6) ให้ค่า %Toluene conversion คือ 66.48% ที่อุณหภูมิ 300°C

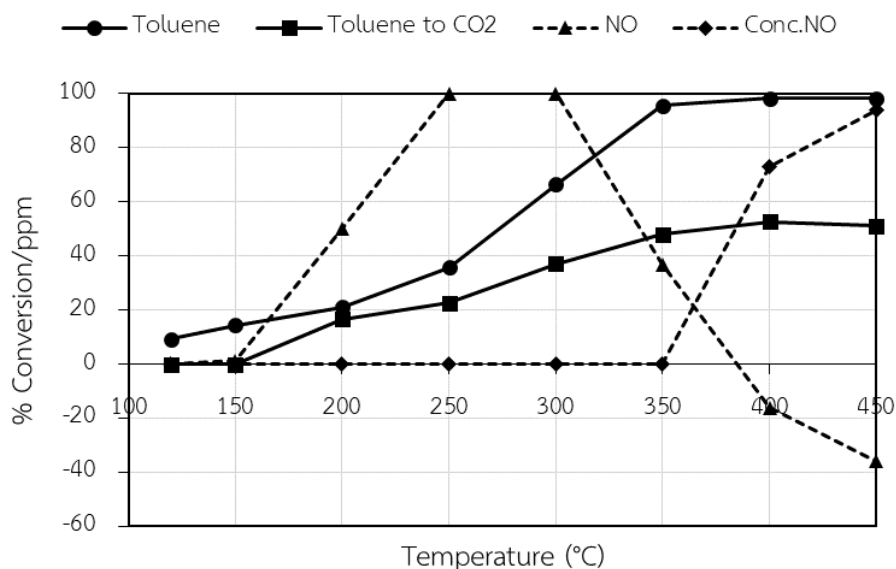
ในส่วนของค่าสัดส่วนการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO_2 หรือ %Toluene to CO_2 นั้นพบว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามให้ค่าใกล้เคียงกันโดยไม่ขึ้นกับปริมาณโลหะที่มีอยู่ แสดงว่าปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินและการเปลี่ยนโทลูอินไปเป็น CO_2 นั้นไม่ขึ้นกับปริมาณ MoO_3 ในช่วง 9.4-14 wt% ในส่วนของสารประกอบคาร์บอนที่ไม่ปรากฏในแก๊สด้านขาออกนั้น เมื่อทำการรีดิวซ์ระบบที่ด้านขาออกออกมาพบของแข็งสีขาวตกค้างอยู่ในระบบและมีบางส่วนที่ละลายใน water trap ด้านขาออกก่อนปล่อยแก๊สที่พบว่าเป็นกรดเบนโซอิก (Benzoic acid $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) ซึ่งเป็นสารที่มีจุดเดือดสูงและละลายน้ำได้ จึงทำให้ตรวจไม่พบในแก๊สด้านขาออก (การติดตั้ง water trap ทำเพื่อป้องกันไม่ให้สารอินทรีย์ที่มีจุดเดือดสูงที่อาจเกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน เกิดการควบแน่นเป็นของแข็งและอุดตันระบบท่อเก็บแก๊สตัวอย่างของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี)



รูปที่ 4 ค่า %Toluene conversion (Toluene), %Toluene to CO₂ (Toluene to CO₂), %NO conversion (NO) และความเข้มข้น NO ด้านขาออกที่เกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนีย (Conc. NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในการทดสอบแยกปฏิกิริยา



รูปที่ 5 ค่า %Toluene conversion (Toluene), %Toluene to CO₂ (Toluene to CO₂), %NO conversion (NO) และความเข้มข้น NO ด้านขาออกที่เกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนีย (Conc. NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในการทดสอบแยกปฏิกิริยา

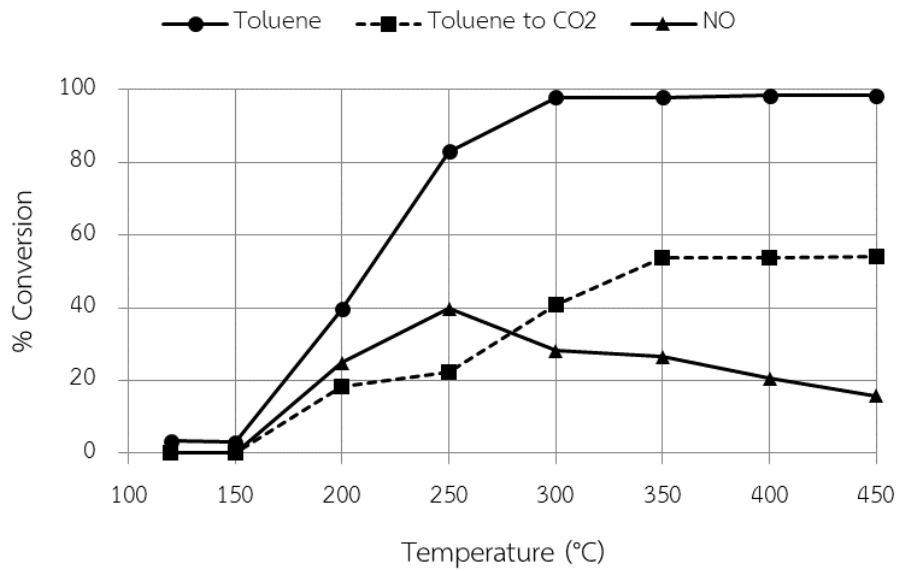


รูปที่ 6 ค่า %Toluene conversion (Toluene), %Toluene to CO₂ (Toluene to CO₂), %NO conversion (NO) และความเข้มข้น NO ด้านขาออกที่เกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนีย (Conc. NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในการทดสอบแยกปฏิกิริยา

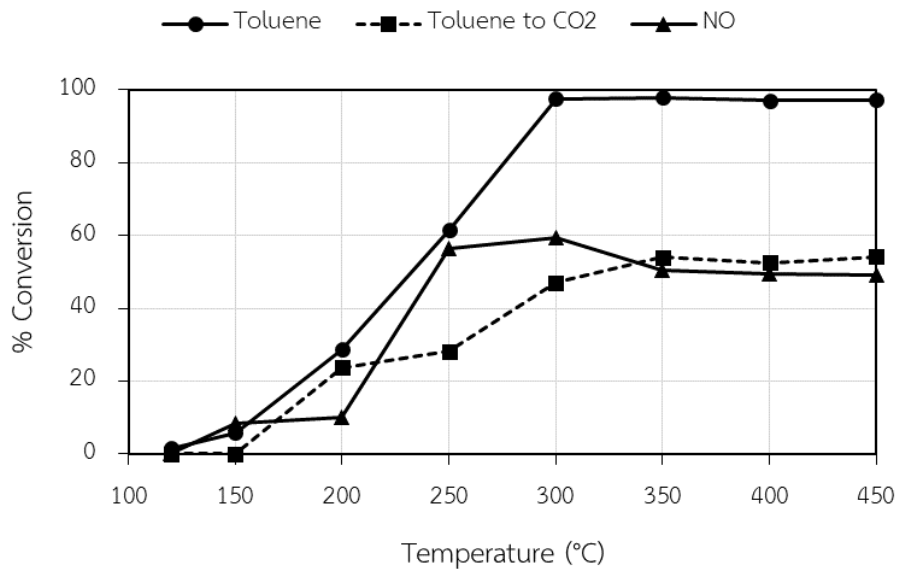
3.3 การทดสอบความไวในการทำปฏิกิริยา NH₃-SCR ร่วมกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

เนื้อหาส่วนนี้เป็นรายงานผลการทดสอบปฏิกิริยา (ง) การรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและการออกซิไดซ์โทลูอินในเวลาเดียวกัน ผลการทดลอง แสดงไว้ในรูปที่ 7-9 ตามลำดับ

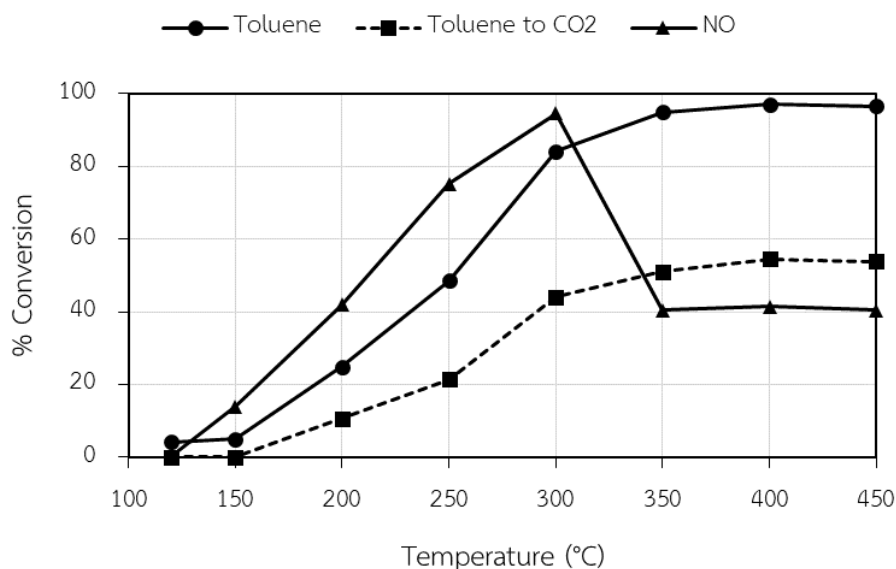
ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo (รูปที่ 7) ในส่วนของปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดพบว่าค่า %NO conversion เพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 120-250°C โดยขึ้นไปสูงสุดที่ประมาณคือ 39.8% แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาขึ้นไปอีกพบว่าค่า %NO conversion ลดลง แต่การลดลงนี้ไม่ถึงขั้นติดลบเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีโทลูอิน (รูปที่ 4) ในส่วนของปฏิกิริยา (ค) การออกซิไดซ์โทลูอินพบว่าค่า %Toluene conversion สูงขึ้นจนไปแตะระดับ 100% ที่อุณหภูมิประมาณ 300°C ในขณะที่ค่าสัดส่วนของโทลูอินที่เปลี่ยนไปเป็น CO₂ นั้นเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo นั้น (รูปที่ 8) พบว่าค่า %NO conversion สูงสุดลดลงอย่างเห็นได้ชัด แต่ค่า %NO conversion ในช่วงอุณหภูมิสูงนั้น (ตั้งแต่ 300°C เป็นต้นไป) แม้วามีแนวโน้มที่ลดต่ำลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น แต่ก็ไม่ได้ลดต่ำลงจนมีค่าติดลบดังเช่นกรณีที่ไม่มีโทลูอินในระบบ (รูปที่ 5) ส่วนค่าสัดส่วนของโทลูอินที่เปลี่ยนไปเป็น CO₂ นั้นมีการเปลี่ยนแปลงโดยเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo (รูปที่ 9) พบว่าแสดงพฤติกรรมในทำนองเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo (รูปที่ 8) กล่าวคือแสดงค่า %NO conversion สูงสุดที่ลดลง แต่ค่า %NO conversion ในช่วงอุณหภูมิสูงกลับดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด กล่าวคือมีค่าก่อนข้างคงที่ในช่วงอุณหภูมิ 350-450°C



รูปที่ 7 ค่า %Toluene conversion (Toluene), %Toluene to CO₂ (Toluene to CO₂) และ %NO conversion (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo เมื่อทำทั้งปฏิกิริยา NH₃-SCR และการออกซิไดซ์โทลูอินพร้อมกัน

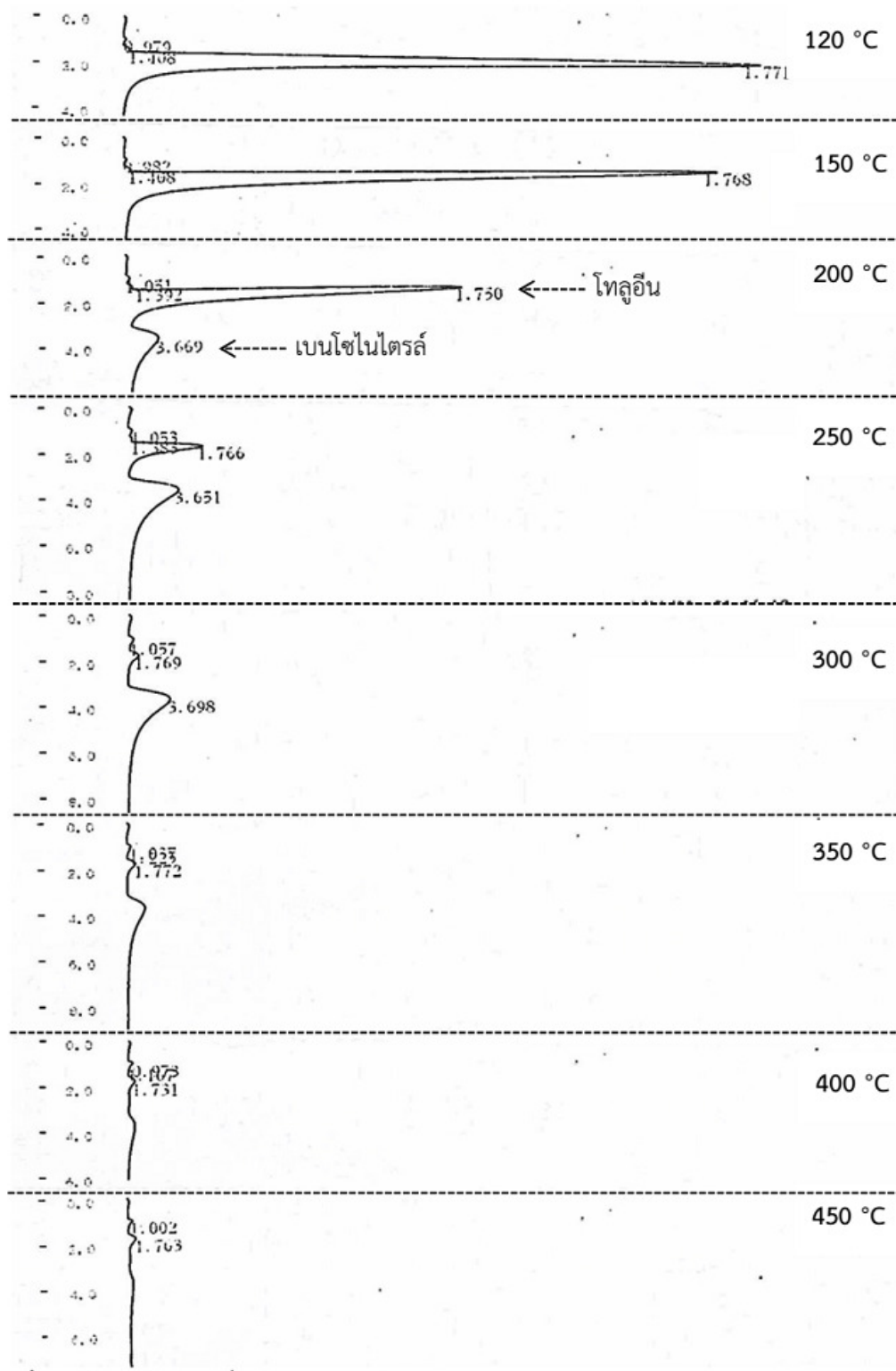


รูปที่ 8 ค่า %Toluene conversion (Toluene), %Toluene to CO₂ (Toluene to CO₂) และ %NO conversion (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo เมื่อทำทั้งปฏิกิริยา NH₃-SCR และการออกซิไดซ์โทลูอินพร้อมกัน



รูปที่ 9 ค่า %Toluene conversion (Toluene), %Toluene to CO₂ (Toluene to CO₂) และ %NO conversion (NO) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo เมื่อทำทั้งปฏิกิริยา NH₃-SCR และการออกซิไดซ์โทลูอินพร้อมกัน

ในระหว่างการทำปฏิกิริยา (ง) การรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและการออกซิไดซ์โทลูอินในเวลาเดียวกัน จากการตรวจสอบโครมาโทแกรมที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้วัดความเข้มข้นโทลูอินพบว่าในบางช่วง อุณหภูมิการทำปฏิกิริยามีพิกที่เวลาประมาณ 3.7 นาทีปรากฏขึ้น โดยพิกนี้ปรากฏอยู่ถัดจากพิกโทลูอินที่ปรากฏที่เวลา 1.7-1.8 นาที ดังแสดงในรูปที่ 10 ที่เป็นโครมาโทแกรมที่ได้จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และเมื่อทำการตรวจสอบพิกดังกล่าวพบว่าเป็นพิกของเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ที่เกิดจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (ammoxidation) ระหว่างโทลูอินกับแอมโมเนียบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [29] แต่เมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินกับออกซิเจน และ NH₃ กับออกซิเจนจะเกิดเร็วขึ้น ทำให้ปริมาณการเกิดเบนโซไนไตรล์ลดลง [30-32]



รูปที่ 10 ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo

3.4 การเปรียบเทียบระหว่างระบบปฏิกิริยาที่ทำการทดสอบแยกปฏิกิริยาและระบบรวมปฏิกิริยา

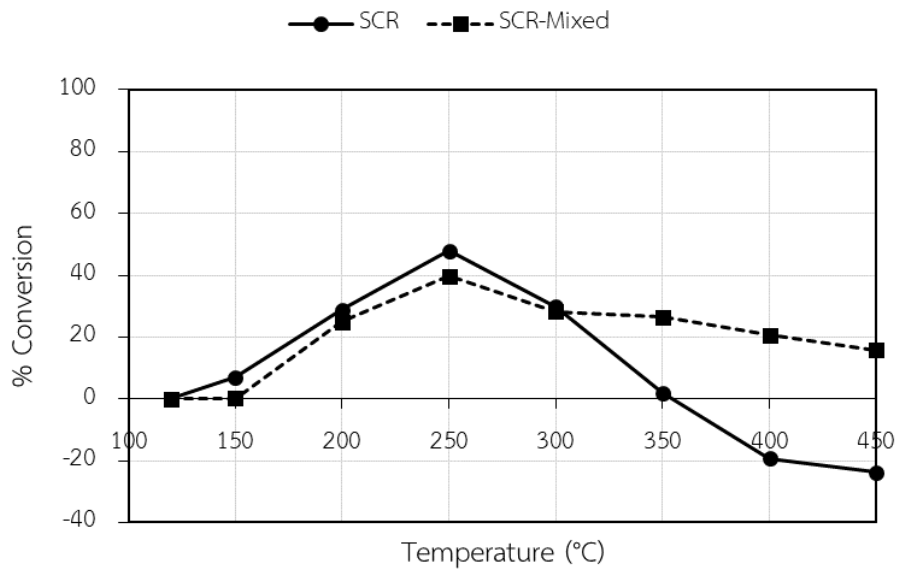
ส่วนนี้จะเป็นการเปรียบเทียบระหว่าง การทดสอบแยกทำปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (ระบบทดสอบแยกปฏิกิริยา) และการทดสอบการทำปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินในเวลาเดียวกันกัน (ระบบปฏิกิริยารวม)

รูปที่ 11-16 เป็นการเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยา NH_3 -SCR และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินระหว่างระบบปฏิกิริยาเดี่ยวและปฏิกิริยารวม โดยรูปที่ 11 เป็นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและรูปที่ 12 เป็นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในทำนองเดียวกันรูปที่ 13 เป็นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและรูปที่ 14 เป็นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo และรูปที่ 15 เป็นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิดและรูปที่ 16 เป็นการเปรียบเทียบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ซึ่งพบว่าในช่วงอุณหภูมิค่าหรือประมาณ 200-300°C นั้นระบบปฏิกิริยาเดี่ยวมีแนวโน้มให้ %NO conversion สูงกว่าระบบรวมปฏิกิริยาอยู่เล็กน้อยในขณะที่ค่า %Toluene conversion เพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด สาเหตุที่ทำให้ค่า %NO conversion ลดต่ำลงเล็กน้อยเป็นเพราะ โทลูอินมีโครงสร้างที่มีคุณสมบัติเป็นเบสลิวอิสอย่างอ่อน (π electrons ของวงแหวนเบนซีน) เข้าไปแย่งดูดซับบนตำแหน่งบนพื้นผิวที่ใช้สำหรับดูดซับ NH_3 ในการทำปฏิกิริยา NH_3 -SCR แต่การที่ค่า %Toluene conversion สูงขึ้นเป็นเพราะมีการเกิดเบนโซไนโตรล์เพิ่มขึ้น

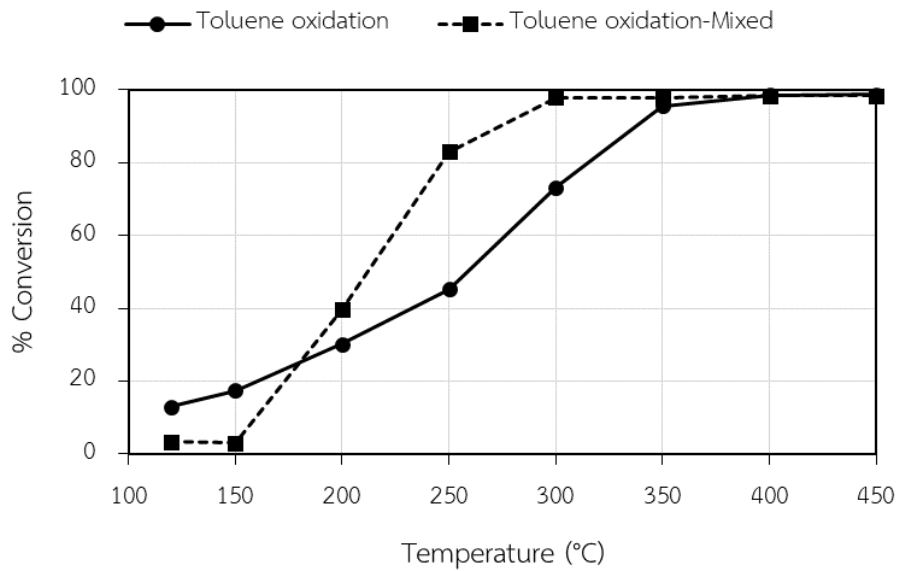
แต่ในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นตั้งแต่ประมาณ 300°C เป็นต้นพบว่า %NO conversion ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบปฏิกิริยารวมสูงกว่าของระบบปฏิกิริยาเดี่ยว ซึ่งบ่งชี้ว่าการปรากฏของโทลูอินในช่วงอุณหภูมิสูงนั้นเข้าไปเสริมการกำจัด NO โดย NO อาจเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่เกิดขึ้นในกระบวนการสลายตัวของโทลูอินและ/หรือโทลูอินเข้าไปลดการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แอมโมเนียด้วยการเข้าไปแย่งแอมโมเนียดูดซับบนตำแหน่งที่เป็นกรดที่แรงที่มีบทบาทในการออกซิไดซ์แอมโมเนียไปเป็น NO กระบวนการเหล่านี้ส่งผลให้ค่า %NO conversion ของระบบรวมปฏิกิริยาสูงกว่าระบบปฏิกิริยาเดี่ยว

4. สรุป

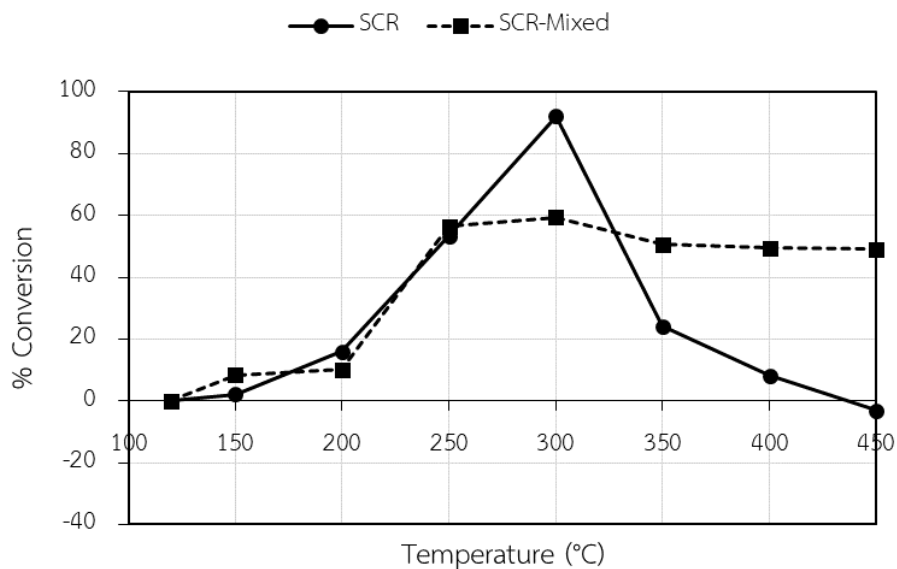
งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากำจัด NO โดยใช้ NH_3 เป็นสารรีดิวซ์ในช่วงอุณหภูมิต่ำนั้น (ประมาณ 200-300°C) ในการกำจัดโทลูอินพร้อมกับการกำจัด NO แต่ทั้งนี้ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ตั้งแต่ 300°C เป็นต้นไปเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดเบนโซไนโตรล์และทำให้การกำจัดโทลูอินได้ผลดีโดยที่ไม่เสียความสามารถในการกำจัด NO ไป



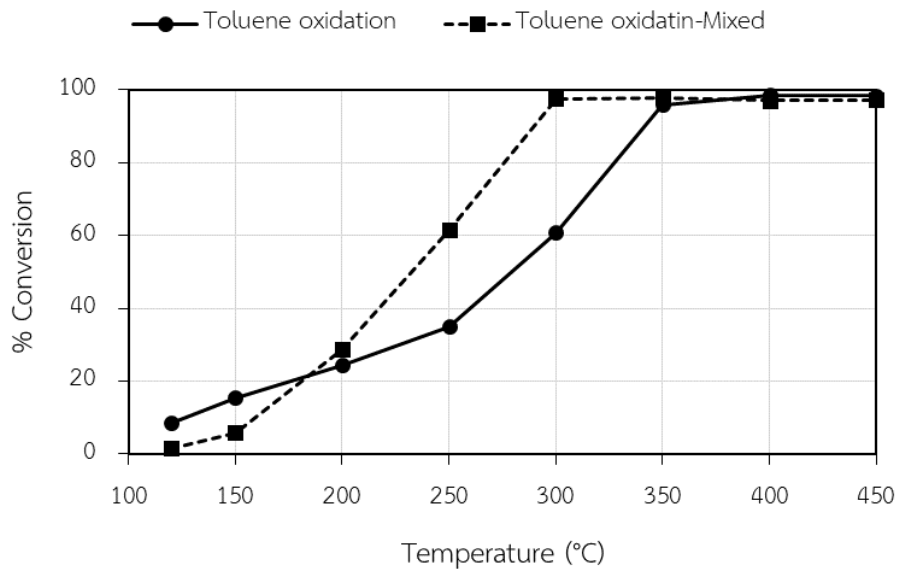
รูปที่ 11 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบทดสอบแยกปฏิกิริยา (SCR) และรวมปฏิกิริยา (SCR-Mixed)



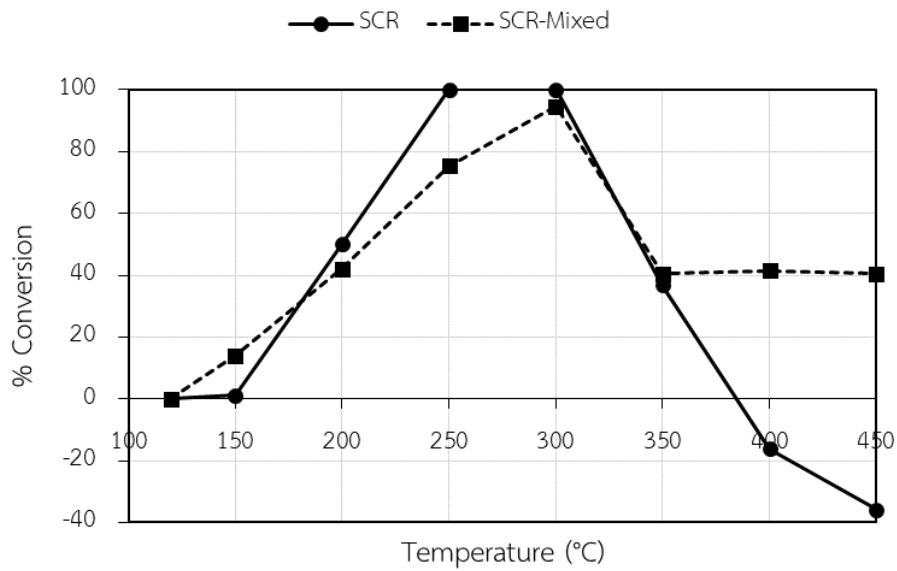
รูปที่ 12 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบทดสอบแยกปฏิกิริยา (Toluene oxidation) และปฏิกิริยารวม (Toluene oxidation-Mixed)



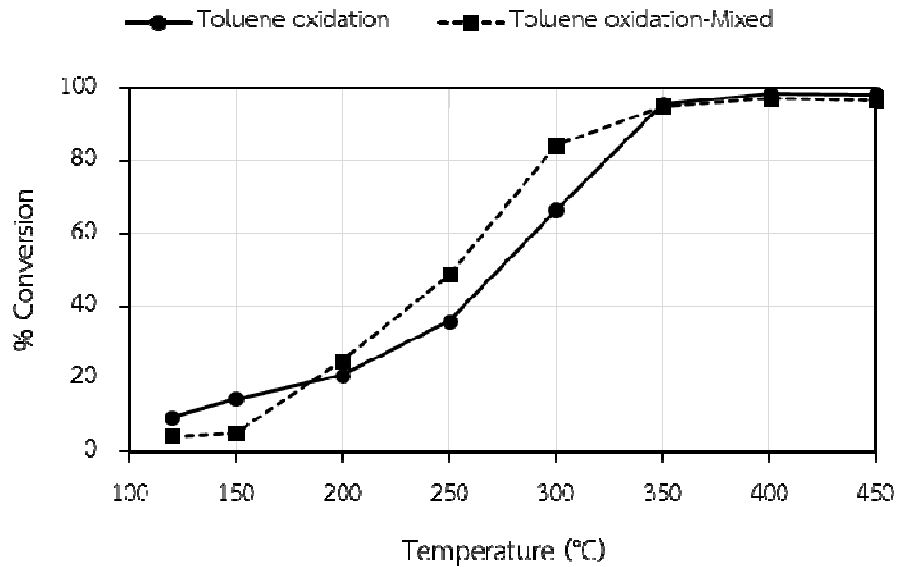
รูปที่ 13 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบทดสอบแยกปฏิกิริยา (SCR) และรวมปฏิกิริยา (SCR-mixed)



รูปที่ 14 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ในระบบทดสอบแยกปฏิกิริยา (Toluene oxidation) และรวมปฏิกิริยา (Toluene oxidation-Mixed)



รูปที่ 15 %NO conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบทดสอบแยกปฏิกิริยา (SCR) และรวมปฏิกิริยา (SCR-Mixed)



รูปที่ 16 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ในระบบทดสอบแยกปฏิกิริยา (Toluene oxidation) และรวมปฏิกิริยา (Toluene oxidation-Mixed)

เอกสารอ้างอิง

- [1] ชราธร มงคลศรี และ ชลิตา แก้วบุตรดี, การเลือกกรดไนโตรเจนมอนอกไซด์ในแก๊สไอเสียเครื่องยนต์ กังหันแก๊สด้วยแอมโมเนีย, วารสารวิชาการปทุมวัน, ปีที่ 2, ฉบับที่ 5 กันยายน-ธันวาคม 2555, หน้า 1-9.
- [2] ชราธร มงคลศรี และ บุศมาศ ทวีสุข, ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 สำหรับการเลือกกรดไนโตรเจนมอนอกไซด์ในแก๊สไอเสียเครื่องยนต์กังหันแก๊สด้วยแอมโมเนีย, วารสารวิชาการปทุมวัน, ปีที่ 3, ฉบับที่ 7 กันยายน-ธันวาคม 2556, หน้า 1-10.
- [3] J.M. Weiss, "Catalytic oxidation of benzene," United State Patent 2,206,377, 1940.
- [4] W. Friedrichsen and O. Goehre, "Oxidation catalyst containing vanadium and titanium," United State Patent 3,464,930, 1969.
- [5] W. Friedrichsen, G. Poehler, and O. Goehre, "Oxidation catalysts containing vanadium pentoxide and titanium dioxide," United State Patent 3,562,185, 1971.
- [6] G. Tufan and A. Akgerman, "Kinetics of benzene oxidation over a V_2O_5 catalyst," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 20, 1981, pp. 604-608.
- [7] L. Lazar, S. Straube, H. Koser and I. Balasanian, "Influence of sulphur dioxide and halogenated acids upon benzene conversion on SCR-DeNOx commercial catalyst," Scientific study & Research, Vol. VII, No. 2, 2006, pp. 293-300.
- [8] D.P. Debecker, R. Delaigle, K. Bouchmella, P. Eloy, E. M. Gaigneaux and P.H. Mutin, "Total oxidation of benzene and chlorobenzene with MoO_3 - and WO_3 - promoted V_2O_5 / TiO_2 catalysts prepared by a nonhydrolytic sol-gel route," Catalysis Today, Vol. 157, 2010, pp. 5-130.
- [9] E.V. Boikov, T.V. Sviridova, M.V. Vihnetskaya, D.V. Sviridov and A.I. Kokorin, "Oxidation of benzene on a vanadium-molybdenum catalyst in the presence of thiophene," Russina Journal of Physical Chemistry B, Vol. 7 No. 3, 2013, pp. 251-254.
- [10] S. Lu, Q. Wang, W.R. Stevens, C.W. Lee, B.K. Gullett and Y. Zhao, "Study on the decomposition of trace benzene over V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 -based catalysts in simulated flue gas," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 147, 2014, pp. 322-329.
- [11] R.S. Barker, "Method of oxidizing benzene to maleic anhydride using a vanadium, molybdenum, boron containing catalyst," United State Patent 3,867,412, 1975.
- [12] คณิน เสงี่ยมาศสกุล, "การกำจัดเบนซีนในก๊าซไอเสียด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์และโมลิบดีนัมออกไซด์ บนตัวรองรับไททานี," วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558.

- [13] วาสิตา จันทน์บุษราคัม, “การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ในการกำจัดเบนซีนร่วมกับไนตริกออกไซด์,” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558.
- [14] ปิยนุช สบายแก้ว, “การกำจัดเบนซีนออกจากแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ V_2O_5/TiO_2 และ Co_3O_4/TiO_2 ,” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558.
- [15] ปพิชญากรณ์ ตันถาวร, “การศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนจากแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$,” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558.
- [16] W.G. Parks and R.W. Yula, “Preparation of benzoic acid,” United State Patent 2,289,036, 1942.
- [17] J.V. Smith, “Benzoic acid production,” United State Patent 2,792,419, 1957.
- [18] N. Fragen and J.G. Hundley, “Manufacture of benzoic acid from toluene,” United State Patent 3,210,416, 1965.
- [19] H. Sidi and W.G. Hughes, “Process for the production of benzoic acid from process residues that contain benzyl benzoate,” United State Patent 4,281,178, 1981.
- [20] J.N. Cosby and M. Erehak Jr., “Production of nitriles,” United State Patent 2,499,055, 1950.
- [21] F.A. Klinitas and H.E. Rasmussen, “Process for the production of benzonitrile,” United State Patent 2,540,788, 1951.
- [22] F.A. Klinitas and H.E. Rasmussen, “Process for the production of benzonitrile,” United State Patent 2,540,789, 1951.
- [23] G.F. Hardy, “Production of benzonitrile,” United State Patent 2,828,325, 1958.
- [24] R.S. Aries, “Preparation of aromatic nitriles,” United State Patent 3,029,245, 1962.
- [25] M.N. Khan and J. Bashir, “Small angle neutron scattering and x-ray diffraction studies of nanocrystalline titanium dioxide,” Journal of Modern Physics, Vol. 2, No. 9, 2011, pp. 962-965.
- [26] M. Balaji, J. Chandrasekaran and M. Raja, “Morphological and optical evolution of different organic acids used MoO_3 thin films by spin coating method,” Optik - International Journal for Light and Electron Optics Vol. 127, No. 15, 2016, pp 6015-6027.
- [27] N.R. Dighore, P.L. Anadgaonker, S.T. Gaikwad and A.S. Rajbhol, “Nanosized MoO_3 as a reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of 2,6-bis(benzylidene)cyclohexanones,” Materials Science-Poland, Vol. 33, No. 1, 2015, pp 163-168.

- [28] I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan and C.C. Chersich, "The interaction of vanadium pentoxide with titania (anatase): Part I. Effect on o-xylene oxidation to phthalic anhydride," *Applied Catalyst*, Vol. 15, No. 2, 1985, pp 339-352.
- [29] P.J. Stobbelaar, "Catalytic conversion of alkylaromatics to aromatic nitriles," Ph.D. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2000, pp. 11-39.
- [30] G. Busca, F. Cavani and F. Trifirò, "Oxidation and ammoxidation of toluene over vanadium-titanium oxide catalysts : A Fourier transform infrared and flow reactor study," *Journal of Catalysis*, Vol. 106, No. 2, 1987, pp 471-482.
- [31] A. Teimouri, B. Najari, A. Najafi Chermahini, H. Salavati and M. Fazel-Najafabadi, "Characterization and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on ZrO_2 - γ - Al_2O_3 for ammoxidation of toluene," *RSC Advances*, Vol. 4, No. 71, 2014, pp. 37679-37686.
- [32] J. Haber and M. Wojciechowska, "Surface structure and catalytic properties of the MoO_3 - MgF_2 system," *Journal of Catalysis*, Vol. 110, No. 1, 1988, pp. 23-36.