

ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของไนโตรเจนออกไซด์
โดยใช้แอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$

นางสาวบงกช ปิยานันท์รักษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY AMMONIA OVER
 V_2O_5 - WO_3 - MoO_3/TiO_2 CATALYSTS

Miss Bongkoch Piyanantarak

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

บงกช ปิยานันท์รักษ์ : ปฏิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาแบบเลือกเกิดของ
ไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้แอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$.
(SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY AMMONIA
OVER $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:
รศ.ดร.ธรรต มงคลศรี, 64 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์แบบเลือกเกิดด้วยแก๊ส
แอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ โดยเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธี
โซล-เจล และเติมโลหะวานาเดียม ทั้งสแตนและโมลิบดีนัมบนไททาเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธีการ
เคลือบฝัง ทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิริยาโดยใช้เทคนิค BET, XRD, NH_3 -TPD FT-IR และ ICP-
OES การทดสอบตัวเร่งปฏิริยากระทำในช่วงอุณหภูมิ 100-450°C พบว่าตัวเร่งปฏิริยา 4
องค์ประกอบนี้จากการวัดด้วยเครื่อง XRD และ FT-IR นั้น อาจเกิดเป็นโลหะออกไซด์ตัวใหม่ และ
จากการวัดตัวเร่งปฏิริยาด้วยเครื่อง NH_3 -TPD โลหะที่ได้เติมลงบนไททาเนียมไดออกไซด์นั้น โลหะ
เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเกาะรวมเป็นชั้นซ้อนกันมากกว่าที่จะกระจายไปบนพื้นผิวไททาเนียม
ไดออกไซด์ ตัวเร่งปฏิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ มีคุณสมบัติการกำจัด NO คล้ายกับตัวเร่ง
ปฏิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ที่อุณหภูมิสูงและตัวเร่งปฏิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ที่อุณหภูมิต่ำ ตัวเร่ง
ปฏิริยา $3V7W5Mo/TiO_2$ เป็นตัวเร่งปฏิริยาที่เหมาะสม เพราะสามารถให้ความว่องไวสูงในช่วง
อุณหภูมิกว้าง

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ.....นิสิตนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ.....อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2554.....

5370451521 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY AMMONIA/ $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$

BONGKOCH PIYANANTARAK : SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDE BY AMMONIA OVER $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ CATALYSTS.

ADVISOR: ASSOC.PROF.THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 69 pp.

This research studies the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxide by ammonia over $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ catalysts. Titanium dioxide is prepared by a sol-gel method and vanadium, tungsten, and molybdenum are loaded to the prepared TiO_2 by impregnation method. Various techniques including BET, XRD, NH_3 -TPD, FT-IR and ICP-OES are employed to characterize the catalysts. The catalytic activity testing is carried out in a temperature range 100-450°C.

$V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ characterized by XRD and FT-IR indicates that the metal oxides on the surface of catalysts possibly form new mix metal oxides. $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ catalysts characterized by NH_3 -TPD indicates that the metal oxide are poly layer. $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ catalysts have behavior between $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ at high temperature and $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ at low temperature. 3V7W5Mo/ TiO_2 catalyst is founded to be a suitable catalyst due to that can maintain high activity in the widest temperature range.

Department :.....Chemical Engineering....

Student's Signature.....

Field of Study :...Chemical Engineering....

Advisor's Signature.....

Academic Year :.....2011.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้แอมโมเนียบนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยได้รับความอนุเคราะห์ ช่วยเหลือที่ดีจากบุคคลต่างๆ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ธราธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวทางการวิจัย และให้ข้อคิดเห็นในการแก้ไขปัญหาต่างๆ ตลอดจนช่วยแก้ไขและเพิ่มเติมวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตั้งแต่ต้นจนสำเร็จเป็นภาพเล่ม

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ซึ่งประกอบด้วย ศ.ดร.ไพศาล กิตติสุขภกร รศ.ดร. ธราธร มงคลศรี ผศ.ดร. สุรเทพ เขียวหอม และดร. สถาพร คำหอม กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้ข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ตลอดจนเพื่อน พี่และน้องๆ ทุกคนที่ได้ให้ความช่วยเหลือให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ทุกคนในครอบครัว และท่านผู้มีพระคุณทุกท่าน ที่ได้ให้ความสนับสนุนและเป็นกำลังใจแก่ข้าพเจ้าในการศึกษามาโดยตลอด

ท้ายที่สุดขอขอบพระคุณบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่สนับสนุนทุนวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ปฏิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃	4
2.2 ปฏิริยาออกซิเดชันของ SO ₂	7
2.3 ผลของน้ำต่อปฏิกิริยาการกำจัด NO.....	8
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃	8
2.5 ข้อเสนอแนะงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
3 อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีดำเนินงานวิจัย.....	11
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂	11
3.1.2 การเตรียม TiO ₂ โดยวิธีโซลเจล (Solgel)	11
3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂	12

บทที่	หน้า
3.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	14
3.2.1 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)	14
3.2.2 X-Ray Diffraction (XRD)	14
3.2.3 การวัดพื้นที่ผิว.....	14
3.2.4 NH ₃ Temperature programmed desorption (NH ₃ -TPD)	14
3.2.5 การวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด.....	15
3.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
3.3.1 สารเคมี.....	15
3.3.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	20
4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂	20
4.1.1 ICP-OES.....	21
4.1.2 XRD.....	22
4.1.3 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด.....	23
4.1.4 BET.....	28
4.1.5 Temperature programmed desorption using NH ₃ as a probe molecule.....	29
4.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ ของ ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃	34
4.2.1 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂ ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ - WO ₃ /TiO ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ ของปฏิกิริยาการ รีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NOโดยใช้ NH ₃	35
4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะ.....	36

บทที่	หน้า
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	47
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	47
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	49
รายการอ้างอิง.....	50
ภาคผนวก.....	52
ภาคผนวก ก กราฟมาตรฐานของเครื่อง Mass flow meter เครื่อง NO _x Analyzer และ เครื่อง GC-2014.....	53
ภาคผนวก ข การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	60
ภาคผนวก ค ข้อมูลผลการทดลองการทำปฏิกิริยา.....	62
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	64

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
3.2	สารตั้งต้นที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา.....	15
4.1	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่วัดโดยเครื่อง ICP-OES	21
4.2	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่วัดโดยเครื่อง BET.....	28
4.3	จำนวนความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
ก.1	ข้อมูลการวัด Bubble flow ของ NH_3	54
ก.2	ข้อมูลการวัด Bubble flow ของ NO	55
ก.3	ข้อมูลการวัด Bubble flow ของแก๊สออกซิเจน.....	56
ก.4	ข้อมูลการวัด Bubble flow ของแก๊สไนโตรเจน.....	57
ค.1	ข้อมูลผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง NO_x Analyzer.....	62
ค.2	ข้อมูลผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง GC-2014.....	63

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	เครื่องปฏิกรณ์ของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃	5
3.1	การเตรียม TiO ₂ โดยวิธีโซลเจล (Solgel).....	12
3.2	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂	13
3.3	การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed).....	18
3.4	ระบบการไหลของแก๊สในปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ NO โดยใช้ NH ₃	19
4.1	ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง XRD.....	22
4.2	การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผง TiO ₂	23
4.3	การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ V ₂ O ₅	24
4.4	การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ WO ₃	24
4.5	การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO ₃).....	25
4.6	การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ - WO ₃ MoO ₃ /TiO ₂	26
4.7	NH ₃ -TPD profile ของ TiO ₂	29
4.8	NH ₃ -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W3Mo/TiO ₂	30
4.9	NH ₃ -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W5Mo/TiO ₂	30
4.10	NH ₃ -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W10Mo/TiO ₂	31
4.11	NH ₃ -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W3Mo/TiO ₂	31
4.12	NH ₃ -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO ₂	32
4.13	NH ₃ -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W10Mo/TiO ₂	32
4.14	การเกิด NO ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ NH ₃ ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ได้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.15	การเกิด NO ของปฏิกิริยา NH ₃ ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W3Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014.....	37

ภาพที่	หน้า	
4.16	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W3Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014.....	37
4.17	การเกิด NO ของปฏิกิริยา NH ₃ ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W5Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014.....	38
4.18	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W5Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014.....	38
4.19	การเกิด NO ของปฏิกิริยา NH ₃ ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W10Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014.....	39
4.20	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W10Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014.....	39
4.21	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W3Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง NO _x Analyzer.....	40
4.22	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง NO _x Analyzer.....	41
4.23	ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH ₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W10Mo/TiO ₂ ที่วัดโดยเครื่อง NO _x Analyzer.....	41
4.24	ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -WO ₃ -MoO ₃ /TiO ₂ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะ สัญลักษณ์ (A) คือวัดแก๊สจากเครื่อง NO _x Analyzer และ (GC) คือวัดแก๊สจากเครื่อง GC-2014.....	42
4.25	เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO ₂ (Kaewbuddee, 2009) ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO ₂ (Taweasuk, 2011) และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO ₂ วัดโดยเครื่อง NO _x Analyzer.....	43
ก.1	กราฟมาตรฐานของ NH ₃	54
ก.2	กราฟมาตรฐานของ NO.....	55
ก.3	กราฟมาตรฐานของแก๊สออกซิเจน.....	56

ภาพที่		หน้า
ก.4	กราฟมาตรฐานแก๊สของไนโตรเจน.....	57
ก.5	กราฟมาตรฐานในการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W3Mo ของเครื่อง GC-2014.....	59

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

NO_x โดยทั่วไปจะประกอบด้วย NO NO_2 และ N_2O ซึ่ง NO_x เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไนโตรเจนและแก๊สออกซิเจนในระหว่างกระบวนการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง และถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศหลังจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในกระบวนการต่างๆ เช่น การผลิตกระแสไฟฟ้า เป็นต้น NO_x เป็นแก๊สพิษซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ฝนกรด

เทคโนโลยีการควบคุม NO_x สามารถแบ่งได้ 2 วิธีคือ การควบคุมกระบวนการเผาไหม้และการกำจัด NO_x การควบคุมกระบวนการเผาไหม้เป็นกระบวนการขั้นต้นในการควบคุมการเกิด NO_x และการกำจัด NO_x เป็นกระบวนการขั้นปลายในการควบคุมการปล่อย NO_x

กระบวนการกำจัด NO ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายของแหล่งที่อยู่กับที่คือ ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 (Selective catalytic reduction) การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับสภาวะในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ และองค์ประกอบของแก๊ส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ V_2O_5 นั้นมีประสิทธิภาพในการกำจัด NO_x แต่โลหะ V_2O_5 นั้นสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการคือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO_2 ดังนั้นจึงต้องใช้โลหะ V_2O_5 ในปริมาณต่ำ ส่วนใหญ่จะใช้โลหะ V_2O_5 ในปริมาณ 1-3 %wt (Busca และคณะ, 1998) แต่การลดปริมาณ V_2O_5 ลงจะไปลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปด้วย ทำให้ต้องมีการชดเชยโดยการเติมโลหะตัวอื่นเข้ามาเสริม

โลหะ WO_3 และ MoO_3 เป็นตัวช่วยในการเกิดปฏิกิริยา (Promoter) ของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO_x โดยใช้ NH_3 โลหะ MoO_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัด NO_x ที่อุณหภูมิ 150–250°C โลหะ WO_3 บน

ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัด NO_x ที่อุณหภูมิ 300–400°C (Beretta และคณะ, 1998)

ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (ตัวอย่างเช่น Amiridis และคณะ, 1996, Nobe และ Wong, 1986 และ Smirniotis และคณะ, 2007) จะเน้นเกี่ยวกับการกำจัดแก๊สจากเตาเผา และแก๊สจากหม้อน้ำ ซึ่งในหลายงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะมีแก๊สออกซิเจนในแก๊สปล่อยทิ้ง 1-5% แต่สำหรับในงานวิจัยนี้เป็นแก๊สจากการผลิตไฟฟ้าด้วยกังหันแก๊ส ซึ่งมีแก๊สออกซิเจนมากเกินพอถึง 15% ทำให้ต้องมีการทดสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานได้ดีในสถานะที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำนั้น จะทำงานได้ดีในสถานะที่มีปริมาณออกซิเจนสูงหรือไม่

ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 องค์ประกอบ $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ (Kaewbuddee, 2009) และ $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ (Taweasuk, 2011) สำหรับงานวิจัยนี้ทดสอบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 องค์ประกอบ $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ในการกำจัด NO

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาคุณลักษณะและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ในปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 ในสถานะที่มี SO_2 และน้ำ ปริมาณโลหะที่เติมบนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา สถานะของการทดลองปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองเป็นข้อมูลจากโรงงานจริงจากการผลิตไฟฟ้าด้วยกังหันแก๊ส

องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ เติมโลหะ V_2O_5 3%wt โลหะ WO_3 3.5-7 %wt และโลหะ MoO_3 3-10 %wt

หลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ โดยเครื่องมือดังต่อไปนี้

- X-ray diffraction technique (XRD) เพื่อวัดเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา
- Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) เพื่อวัดปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา
- Brunauer, Emmett and Teller (BET) เพื่อวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- NH_3 Temperature programmed desorption (NH_3 -TPD) เพื่อวัดความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

สภาวะในการทดลองของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$

- อุณหภูมิ : 100-450°C โดยเพิ่มช่วงละ 50°C
- องค์ประกอบของแก๊ส : NO 120 ppm
 NH_3 120 ppm
 SO_2 30 ppm
 แก๊สออกซิเจน 15 %vol.
 น้ำ 15 %vol.
 ทำสมดุลโดยแก๊สไนโตรเจน
- อัตราการไหลรวม : 200 ml/min

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สามารถแบ่งเนื้อหาเป็นบทต่างๆ ดังนี้

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3

บทที่ 3 วิธีการทดลองและการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์การทดลอง

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

ข้อมูลรายละเอียดเกี่ยวกับการสอบเทียบอุปกรณ์วัดรวบรวมไว้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

บทที่ 2

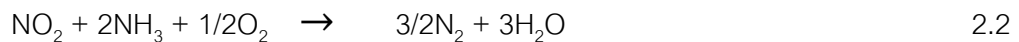
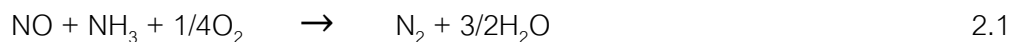
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 (Selective catalytic reduction of NO by NH_3)

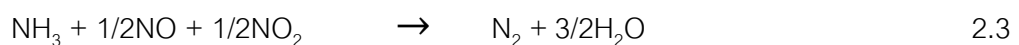
2.1 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3

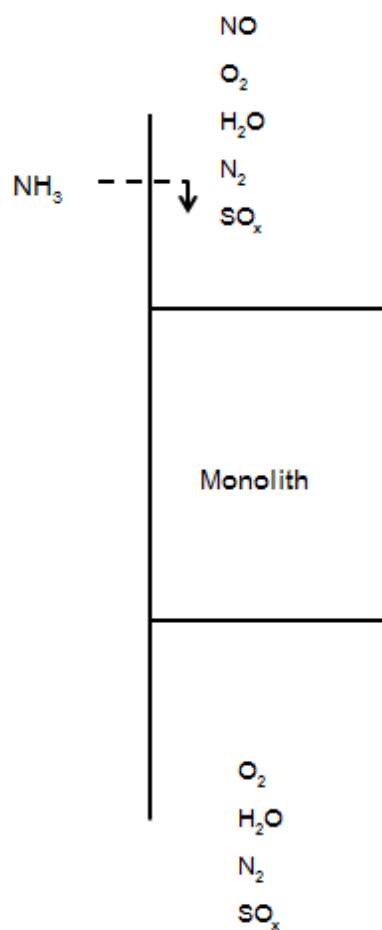
เทคโนโลยีปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 เป็นกระบวนการที่ใช้กันแพร่หลายในการควบคุมแก๊ส NO ของโรงงาน รวมถึงโรงงานผลิตไฟฟ้า และกระบวนการเผาไหม้

Busca และคณะ (1998) รายงานว่าปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO_x โดยใช้ NH_3 โดยที่แก๊ส NH_3 จะเลือกทำปฏิกิริยากับ NO หรือ NO_2 และแก๊สออกซิเจน ได้ผลิตภัณฑ์คือ แก๊สไนโตรเจนและน้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความปลอดภัย ดังแสดงในสมการที่ 2.1-2.2 และภาพที่ 2.1 ปฏิกิริยานี้มีประสิทธิภาพสูงและ เลือกเกิดเป็นแก๊สไนโตรเจนได้ดี



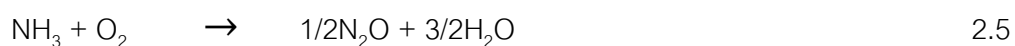
Koebel และคณะ (2001) รายงานว่าปฏิกิริยา Fast SCR มีสารตั้งต้นคือ NH_3 , NO และ NO_2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ แก๊สไนโตรเจนและน้ำ ดังแสดงในสมการที่ 2.3





ภาพที่ 2.1 เครื่องปฏิกรณ์ของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ NH_3 เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น ปฏิกิริยานี้จะเกิดที่อุณหภูมิมากกว่า 350°C ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในสมการที่ 2.4-2.6



NO ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือโอโซน ได้ผลิตภัณฑ์คือ NO₂ ดังแสดงในสมการที่ 2.7-2.8 NO₂ ทำปฏิกิริยากับน้ำและออกซิเจน เกิดเป็นกรด HNO₃ ก่อให้เกิดฝนกรดได้ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังสมการที่ 2.9



Smimiotis และคณะ (2007) ศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ NO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดโดยใช้ NH₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Mn/TiO₂ ที่อุณหภูมิต่ำ องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ NH₃ 400 ppm NO 400 ppm และแก๊สออกซิเจน 2% เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet-impregnation) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Mn/TiO₂ เหมาะกับปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH₃ ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 175°C โลหะ Mn มีการกระจายตัวที่ดีบน TiO₂ ปริมาณโลหะ Mn 16.7 %wt มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดแก๊ส NO 94% ที่อุณหภูมิ 175°C

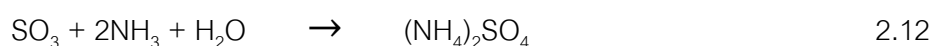
Roy และคณะ (2009) รายงานว่า NO_x มีพลังงานก่อกัมมันต์สูง จึงไม่สามารถสลายตัวเองได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด NO_x ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าของปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ NO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดโดยใช้ NH₃ ของแหล่งที่อยู่กับที่คือตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-MoO₃/TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-WO₃/TiO₂ สำหรับตัวรองรับ TiO₂ นั้นทนต่อ SO₂ จึงเหมาะแก่การนำมาใช้กับแก๊สไอเสียที่มี SO₂ เป็นองค์ประกอบ

2.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SO₂

ถ้ามี SO₂ ในองค์ประกอบของแก๊ส SO₂ สามารถเกิดปฏิกิริยา SO₂ ออกซิเดชัน โดย SO₂ จะถูกออกซิไดซ์เป็น SO₃ ดังแสดงในสมการที่ 2.10



จากหนังสือของ Curtin (2005) รายงานว่า SO₃ สามารถทำปฏิกิริยากับแก๊ส NH₃ ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและน้ำ เกิดผลิตภัณฑ์เป็น NH₄HSO₄ หรือ (NH₄)₂SO₄ ซึ่ง NH₄HSO₄ หรือ (NH₄)₂SO₄ นี้จะเป็นปัญหากับอุปกรณ์หลังออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยจะไปสะสมบนพื้นผิวของอุปกรณ์ ดังแสดงในสมการที่ 2.11-2.12 SO₃ ทำปฏิกิริยากับน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น H₂SO₄ จะทำให้เกิดการกัดกร่อนของอุปกรณ์ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ดังสมการที่ 2.13



Amiridis และคณะ (1996) ศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ในสภาวะที่มี SO₂ องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ NO 400 ppm NH₃ 400 ppm SO₂ 800 ppm น้ำ 8% และแก๊สออกซิเจน 4% เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman และเครื่อง Infrared พบว่า SO₂ จะก่อตัวเป็นซัลเฟต บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

Kamata และคณะ (2001) ศึกษาปฏิกิริยา SO₂ ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ SO₂ 500 ppm แก๊สออกซิเจน 0.75% จากการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณของ V₂O₅ จะทำให้เกิดปฏิกิริยา SO₂ ออกซิเดชันเพิ่มขึ้น

Uddin และคณะ (2009) ศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO_x โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา TiO_2 ที่อุณหภูมิต่ำ 100°C องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ NO_x 250 ppm NH_3 500 ppm แก๊สออกซิเจน 5% น้ำ 10% CO_2 14% และทำสมดุลด้วยแก๊สไนโตรเจน พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดแก๊ส NO สูงสุดที่อัตราส่วนของ NO/NO_2 เท่ากับ 1 และในสภาวะที่มี SO_2 นั้น ทำให้เกิดปฏิกิริยา NO ออกซิเดชัน เกิดเป็น NO_2

2.3 ผลของน้ำต่อปฏิกิริยาการกำจัด NO

Amiridis และคณะ (1996) ศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ในสภาวะที่มีน้ำและ SO_2 องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ NO 400 ppm NH_3 400 ppm SO_2 800 ppm น้ำ 8% และแก๊สออกซิเจน 4% พบว่าในสภาวะที่มีน้ำจะลดค่าของจำนวนโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยาต่อตำแหน่งที่ว่างไว้ต่อหน่วยเวลา (Turnover frequency, TOF) และเมื่อวิเคราะห์โดยเครื่อง Raman พบว่าน้ำจะถูกดูดซับบนตำแหน่งว่างไว้ (Active site)

หนังสือของ Bartholomew และ Farrauto (2006) รายงานว่าการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ NO บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิด โดยใช้ไฮโดรคาร์บอน เช่น CH_4 , C_3H_8 และ C_3H_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา Co, Fe และ ซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถทนน้ำได้ และตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เสถียร

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3

Nobe และ Wong (1986) ศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็น TiO_2 และ Al_2O_3 องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ NO 1000 ppm NH_3 1000 ppm และแก๊สออกซิเจน 2.2% พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับคือ TiO_2 จะมีประสิทธิภาพในการกำจัด NO มากกว่าตัวรองรับ Al_2O_3 และเกิด N_2O ที่อุณหภูมิมากกว่า 300°C โดยที่ตัวรองรับ TiO_2 ผลิต N_2O มากกว่าตัวรองรับ Al_2O_3

Alemanly และคณะ (1995) ศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ NO 800 ppm NH_3 800 ppm และแก๊สออกซิเจน 1% พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพในการกำจัด NO มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ WO_3/TiO_2

Forzatti และคณะ (1998) ศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ NO 800 ppm NH_3 800 ppm แก๊สออกซิเจน 0.9% พบว่า ตัวรองรับ TiO_2 มีเฟสเป็นอะนาทาส (Anatase) และการเติมโลหะ Mo บน TiO_2 ไม่ได้ทำให้เฟสของ TiO_2 เปลี่ยนแปลง แต่จะลดพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของไททานียเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ปริมาณโลหะ Mo จะเท่ากับหรือน้อยกว่า 9 %wt มีการจัดเรียงตัวแบบชั้นเดียว (Monolayer) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊ส NO สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2 แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ มีการเลือกเกิดเป็นแก๊สไนโตรเจนต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3/TiO_2

หนังสือของ Curtin และ Perathoner (2005) ได้รายงานว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Deactivation) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจาก ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถทนต่ออุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา และความเป็นพิษ เช่น As K และ Na จะเกิดการอุดตันของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Pore blockage) ทำให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลง

หนังสือของ Centi และ Perathoner (2006) รายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทคือ โลหะมีตระกูล โลหะออกไซด์ และซีโอไลต์

หนังสือของ Bartholomew และ Farrauto (2006) ได้รายงานว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการกำจัด NO แต่เกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน และปฏิกิริยา SO_2 ออกซิเดชันได้ดี ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt และ Pd ไม่ทนต่อความเป็นพิษ และเกิด N_2O ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ พบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ NO โดยใช้ NH_3 ตัวรองรับ TiO_2 มีประสิทธิภาพในการกำจัด NO มากกว่าตัวรองรับ Al_2O_3 เพราะตัวรองรับ TiO_2 มีความเสถียรต่อตำแหน่งวงวอของ

โลหะ V_2O_5 , MoO_3 หรือ WO_3 จะช่วยป้องกันการเปลี่ยนเฟสของ TiO_2 จากเฟสอะนาเทส (Anatase) เป็นรูไทล์ (Rutile) สำหรับปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 จะใช้ในกระบวนการโรงงานผลิตไฟฟ้า เพราะอุณหภูมิในการกำจัด NO ตรงกับแก๊สออกของโรงไฟฟ้า และราคาของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 จะถูกกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Pt หรือซีโอไลต์

2.5 ข้อเสนอแนะจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จะเห็นว่างานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ได้รวบรวมมานั้นจะเน้นเกี่ยวกับการกำจัดแก๊สจากเตาเผา และ แก๊สจากหม้อน้ำ ซึ่งในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องนั้นจะมีแก๊สออกซิเจนในแก๊สปล่อยทิ้งเพียง 1-5% แต่สำหรับในงานวิจัยนี้เป็นแก๊สจากการผลิตไฟฟ้าด้วยกังหันแก๊ส ซึ่งมีแก๊สออกซิเจนมากเกินพอถึง 15% ทำให้ต้องมีการทดสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานได้ดีในสถานะที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำนั้น จะทำงานได้ดีในสถานะที่มีปริมาณออกซิเจนสูงหรือไม่ ซึ่งข้อมูลองค์ประกอบแก๊สที่นั้นเป็นข้อมูลจริงจากโรงงานผลิตไฟฟ้าด้วยกังหันแก๊ส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดแก๊ส NO โดยใช้ NH_3 นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ มีประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊ส NO ที่อุณหภูมิสูง (Kaewbuddee, 2009) และตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ มีประสิทธิภาพในการกำจัดแก๊ส NO ที่อุณหภูมิต่ำ (Taweasuk, 2011) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทดสอบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ในการกำจัดแก๊ส NO โดยใช้ NH_3 ในสถานะที่มีน้ำและ SO_2 โดยใช้ องค์ประกอบของแก๊สที่ได้รายงานไว้ในบทที่ 1 ดังนี้

- องค์ประกอบของแก๊ส : NO 120 ppm
- NH_3 120 ppm
- SO_2 30 ppm
- แก๊สออกซิเจน 15 %vol.
- น้ำ 15 %vol.
- ทำสมดุลโดยแก๊สไนโตรเจน

บทที่ 3

อุปกรณ์ เคมีภัณฑ์ และวิธีการทดลอง

บทนี้จะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ประกอบด้วย

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$

สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ดังแสดงในตารางที่ 3.1

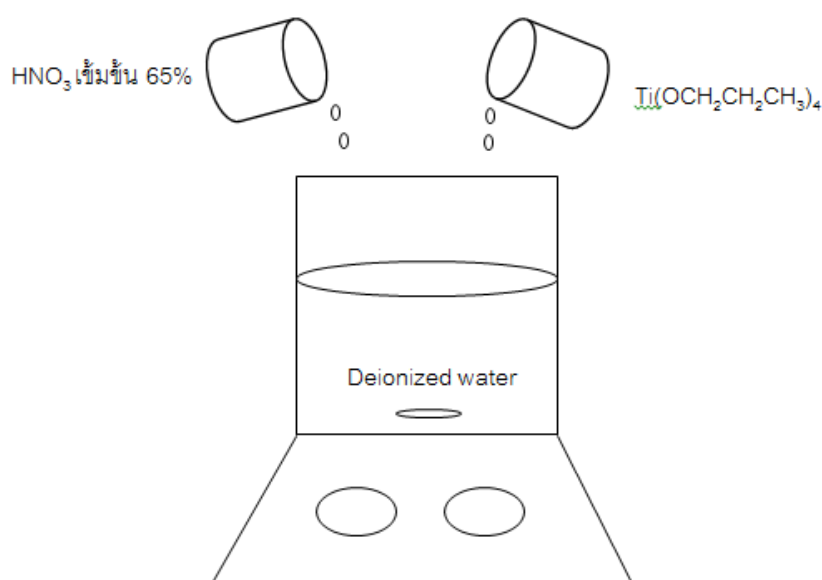
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
Titanium (IV) isopropoxide	Aldrich
Ammonium metavanadate, 99.99%	Aldrich
Ammonium metatungstate hydrate, 99.99%	Aldrich
Ammonium molybdate tetrahydrate, $\geq 99.0\%$	Aldrich
Nitric acid 65%	Aldrich
Oxalic acid hydrate	Fluka

3.1.2 การเตรียม TiO_2 โดยวิธีโซลเจล (Solgel) (Sirisuk, 2003)

สารตั้งต้นที่ใช้คือ $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ HNO_3 เข้มข้น 65% และน้ำ (Deionized water) ขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้

เตรียมน้ำใสในบีกเกอร์ แล้วทำการกวนโดยเครื่องกวนสาร ทำการเติม HNO_3 และเติมสาร $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ อย่างช้าๆ ดังแสดงภาพที่ 3.1 กวนสารทิ้งไว้ประมาณ 2-3 วัน จนกระทั่งสารเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นนำโซลที่ได้ไปไดอะไลต์ (Dialyzed) โดยเซลลูโลสเมมเบรน (Cellulose membrane) นำโซลเจลที่ได้เข้าตู้อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 48 hr นำมาบด แล้วนำไปเผาในอากาศ (Calcine) ที่ อุณหภูมิ 350°C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ เป็นเวลา 3 hr

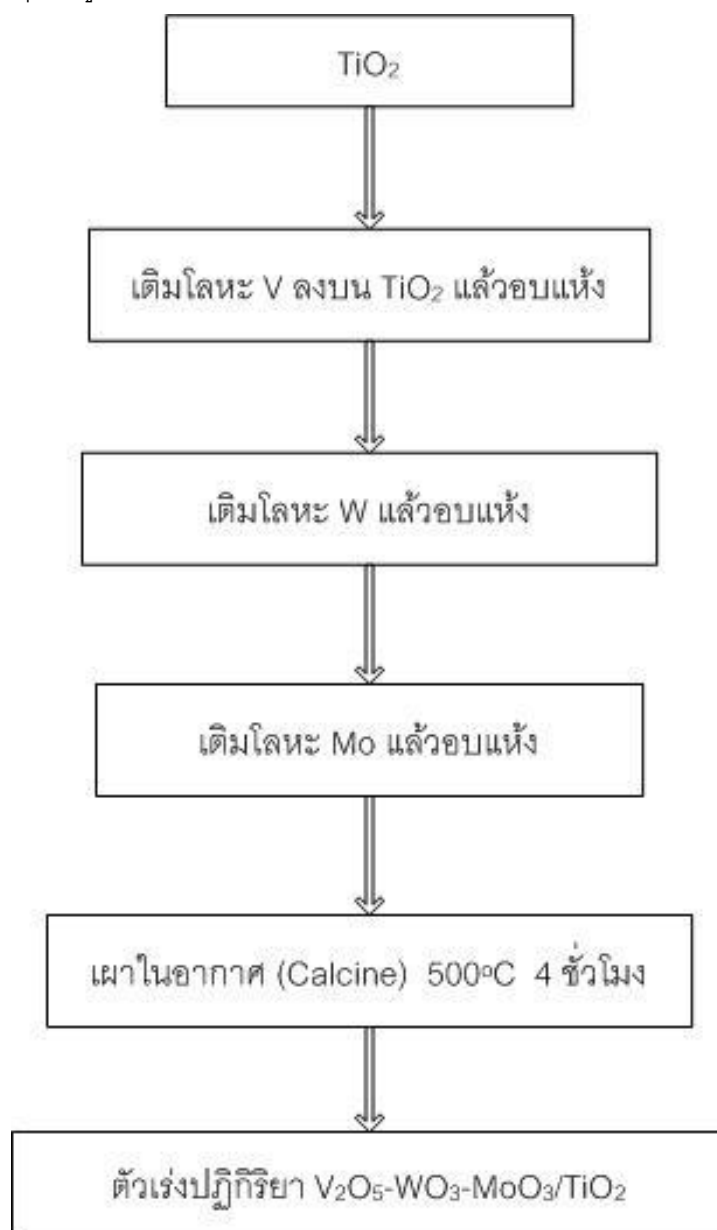


ภาพที่ 3.1 การเตรียม TiO_2 โดยวิธีโซลเจล (Solgel)

3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$

เติมโลหะ V 3 %wt (คิดในภาพสารประกอบ V_2O_5) สารตั้งต้นของโลหะ V คือ NH_4VO_3 และสารที่ช่วยในการละลายคือ Oxalic acid hydrate ลงบนผง TiO_2 ด้วยวิธีเติมโลหะพอดีรูปพรุน (Incipient wetness) แล้วนำไปอบแห้ง ทำการเติมโลหะ W 3 หรือ 3.5 %wt (คิดในภาพสารประกอบ WO_3) สารตั้งต้นของโลหะ W คือ $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ลงบนผง TiO_2 ที่ผ่านการเติมโลหะ V แล้วด้วยวิธีเติมโลหะพอดีรูปพรุน (Incipient wetness) แล้วนำไปอบแห้ง หลังจากนั้นทำการเติมโลหะ Mo 3 หรือ 5 หรือ 10 %wt (คิดในภาพสารประกอบ MoO_3) สารตั้งต้นของโลหะ Mo คือ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ลงบนผง TiO_2 ที่ผ่านการเติม W แล้ว ด้วยวิธีเติมสารละลาย

ปริมาณพอดีรูป (Incipient wetness) แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 hr นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาในอากาศ (Calcine) ที่อุณหภูมิ 500°C โดยเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และคงไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 4 hr ดังแสดงภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$

3.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

วัดปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100 DV แก๊สที่ใช้ในเครื่องวิเคราะห์คือ Ar และอากาศ ทำการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผง 0.02 g ละลายในกรด HF เข้มข้น 49% ปริมาณ 5 ml โดยใช้เครื่องกวนประมาณ 30 min จนสารละลายใส นำไปปรับปริมาตรจนครบ 100 ml โดยน้ำ (Deionized water) เก็บใส่ขวด และเก็บในตู้เย็นเพื่อเตรียมไปวิเคราะห์

3.2.2 X-Ray Diffraction (XRD)

วัดเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ใช้ตัวอย่างเป็นผง โดยเครื่อง XRD D8 Advance of Bruker AXS หลอดรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-Ray) เป็นแบบ Long fine focus ceramic การวิเคราะห์กระทำในช่วงเริ่มต้นที่มุม 2θ เท่ากับ $20-80^\circ$ โดยขึ้นการสแกนเท่ากับ 0.02° อัตราการสแกนเท่ากับ 0.1 sec/step ช่องว่าง (Slit) เท่ากับ 0.6 mm โดยรังสีเอ็กซ์ที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์คือ $CuK\alpha$ ความยาวคลื่นเท่ากับ 1.54056 Å

3.2.3 การวัดพื้นที่ผิว

วัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ โดยใช้ตัวอย่างเป็นผง 1.2 g โดยใช้เครื่อง BET BELSORP-max ทำการไล่แก๊สอื่นที่ไม่ใช่แก๊สไนโตรเจน และน้ำ ออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะที่อุณหภูมิ $200^\circ C$ เป็นเวลา 2 hr ภายใต้สุญญากาศของ He ทำการวัดพื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับหรือการคายซับของแก๊สไนโตรเจน ใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 18-20 hr

3.2.4 NH_3 Temperature programmed desorption (NH_3 -TPD)

วัดความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่อง BELCAT-A วัดโดยการคายซับของ NH_3 ที่มีการดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวตรวจวัด Thermal conductivity

detector (TCD) การวิเคราะห์ให้ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผง 0.05 g ใสในหลอดภาตวัญ โดยใส่ Quartz wool ด้านบน และด้านล่างของตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่อง NH₃-TPD จะไล่น้ำ และไล่อแก๊สอื่นๆ ออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ He 50 ml/min อุณหภูมิ ที่ 500°C เป็นเวลา 1 hr หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 100°C ป้อน NH₃ 10% ใน He เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับ NH₃ ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 30 min หลังจากนั้นไล่น้ำ NH₃ ออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ He ซึ่ง NH₃ ที่คายซับออกจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกตรวจวัดโดย TCD

3.2.5 การวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง FT-IR Nicolet model Impact 6700 ใช้ Infrared spectra ระหว่าง 400 ถึง 4000 cm⁻¹ จำนวนรอบในการสแกนคือ 100 วิเคราะห์ในภาพแบบ ATR

3.3 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 สารเคมี

สารตั้งต้นที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยาจะแสดงตามตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารตั้งต้นที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา

แก๊ส	บริษัทผู้ผลิต
He (99.999%)	TIG
Air Zero (Zero grade)	TIG
NH ₃ (10000 ppm ใน N ₂)	TIG
SO ₂ (10000 ppm ใน N ₂)	TIG
NO (10000 ppm ใน N ₂)	TIG
แก๊สไนโตรเจน (99.999%)	TIG
แก๊สออกซิเจน (≥99.9%)	TIG

3.3.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ เครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed) ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (SS304) ขนาด 3/8" เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7 mm องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองคือ NO 120 ppm NH_3 120 ppm SO_2 30 ppm แก๊สออกซิเจน 15 %vol. น้ำ 15 %vol. และทำสมดุลโดยแก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลรวมของระบบเท่ากับ 200 ml/min ระบบการไหลดังแสดงในภาพ 3.4

ขั้นตอนในการทดลองคือ ทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ 0.1 g ตรงกลางระหว่าง Quartz wool ซึ่ง Quartz wool จะใช้ประกบตัวเร่งปฏิกิริยาด้านละ 0.05 g ดังแสดงภาพที่ 3.3 นำเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วประกอบกับระบบการไหล เปิดแก๊สเข้าระบบซึ่งแก๊สแต่ละตัวจะมีการควบคุมอัตราการไหลด้วยควบคุมอัตราการไหล (Mass flow controller) เต็มเพื่อให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 100-450°C โดยทำการเพิ่มอุณหภูมิทีละ 50°C ทำการประเมินค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยากระทำโดยการวัดปริมาณ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้เครื่องวัดแก๊ส NO Shimadzu NOA-7000 หรือวัดปริมาณ NH_3 ที่หลงเหลือจากการทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-2014 ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Pulse Discharge Detector (PDD)

ในกรณีที่ใช้เครื่อง NOA-7000 ค่า NO conversion จะคำนวณจากสมการที่ 3.1

$$\% \text{NO conversion} = \frac{\text{NO}_{\text{เข้า}} - \text{NO}_{\text{ออก}}}{\text{NO}_{\text{เข้า}}} \times 100 \quad 3.1$$

ในกรณีที่ใช้เครื่อง GC-2014 PDD หาค่า NO conversion เนื่องจากเครื่อง GC ไม่สามารถวัด NO ได้โดยตรง จึงจำเป็นต้องวัดจากปริมาณ NH_3 ที่ทำปฏิกิริยา แต่เนื่องจาก NH_3 สามารถถูกออกซิไดซ์กับ O_2 กลายเป็น NO ได้โดยทำการทดลองในภาวะเดียวกันกับปฏิกิริยา SCR เพียงแต่ไม่มีการป้อน NO เข้าไปในแก๊ส ปริมาณ NH_3 ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ไปเป็น NO จะคำนวณได้จากสมการที่ 3.2

$$\text{NH}_3 \text{ ออกซิไดซ์เป็น NO} = \text{NH}_3 \text{ เข้า} - \text{NH}_3 \text{ ออก} \quad 3.2$$

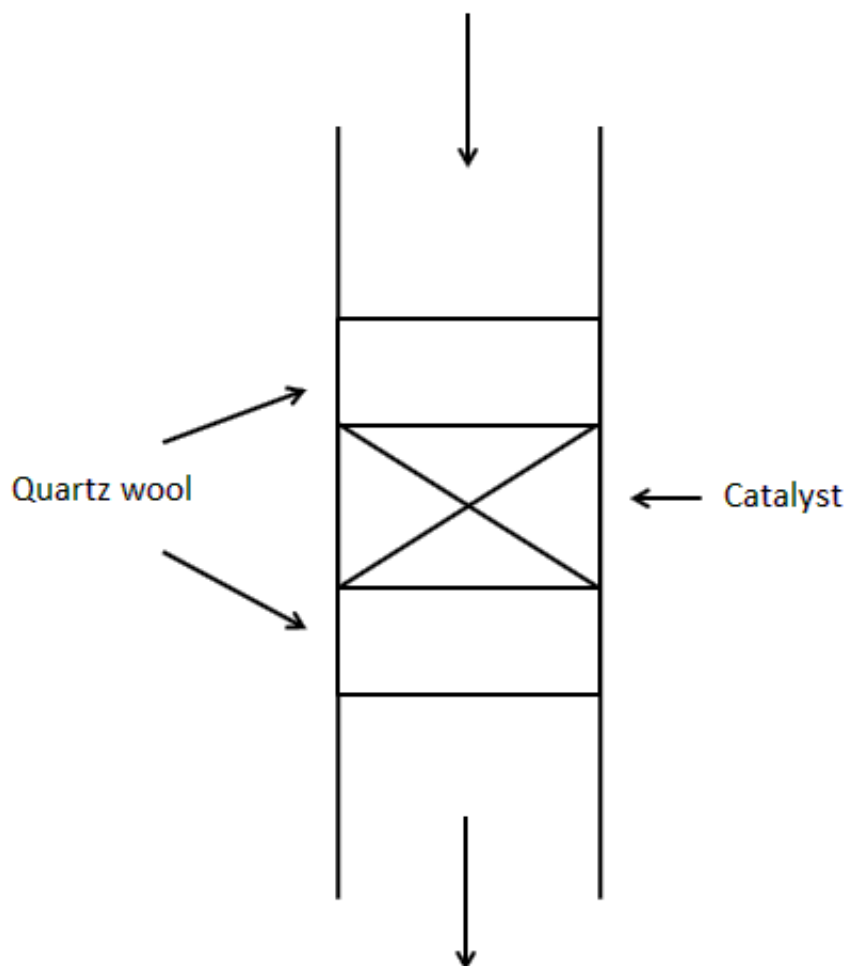
และเมื่อทำการป้อน NO เข้าไปในแก๊สตั้งต้น จะหาปริมาณ NH_3 ที่ทำปฏิกิริยากับ NO ได้ จากสมการที่ 3.3

$$\text{NH}_3 \text{ ทำปฏิกิริยากับ NO} = \text{NH}_3 \text{ เข้า} - \text{NH}_3 \text{ ออก} + \text{NH}_3 \text{ ออกซิไดซ์เป็น NO} \quad 3.3$$

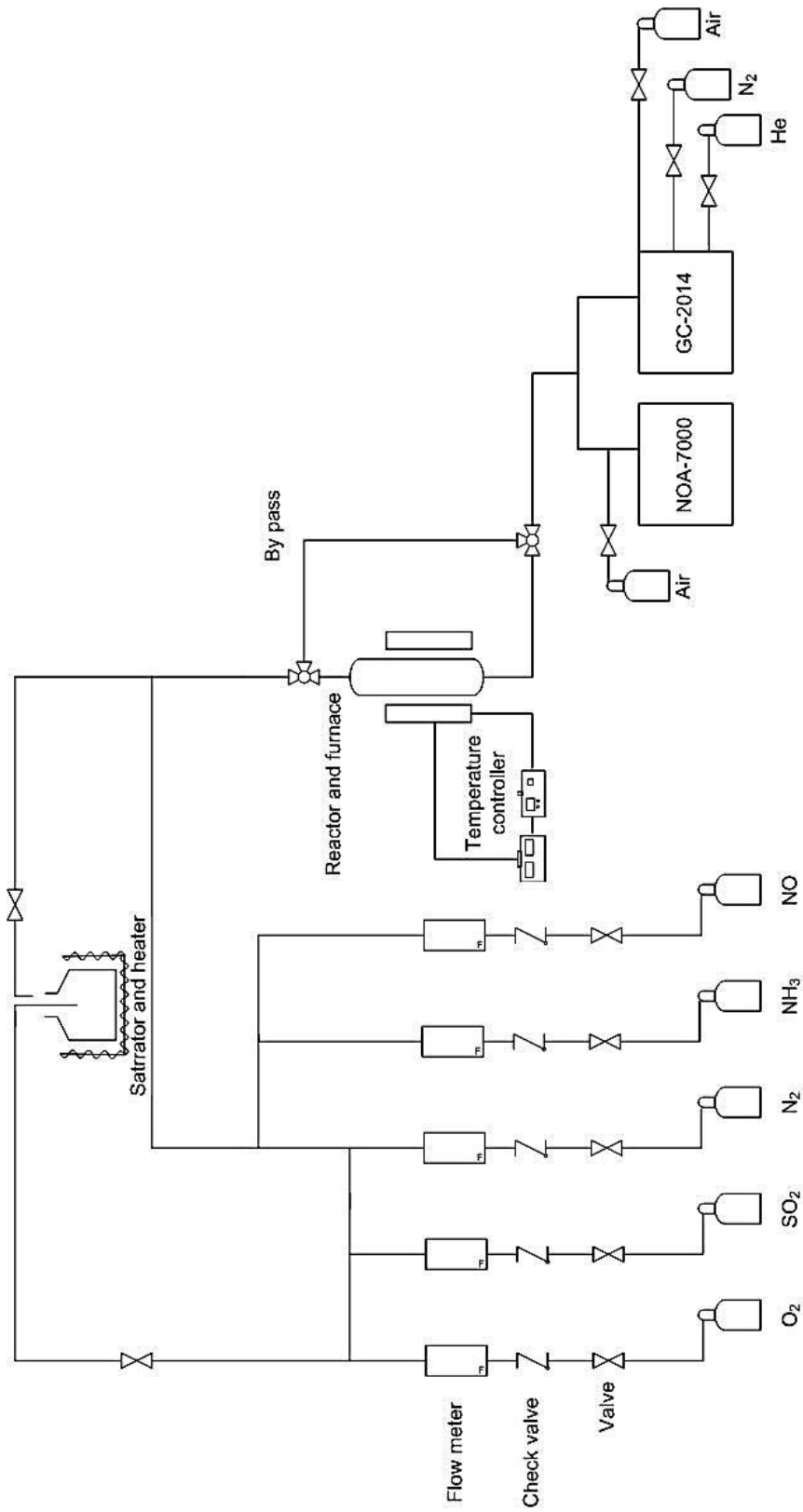
เนื่องจาก NH_3 และ NO ทำปฏิกิริยาด้วยอัตราส่วนโดยโมล 1:1 ดังนั้นจะสามารถคำนวณค่า NO conversion ได้จากสมการที่ 3.4-3.5

$$\text{NO ด้านขาออก} = \text{NO เข้า} - \text{NH}_3 \text{ ทำปฏิกิริยากับ NO} + \text{NH}_3 \text{ ออกซิไดซ์ไปเป็น NO} \quad 3.4$$

$$\% \text{ NO conversion} = \frac{\text{NO เข้า} - \text{NO ออก}}{\text{NO เข้า}} \times 100 \quad 3.5$$



ภาพที่ 3.3 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed)



ภาพที่ 3.4 ระบบการไหลของแก๊สในปฏิบัติการวัดก๊าซของ NO โดยใช้ NH₃

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ บทนี้แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ และการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่ง $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ นำไปวัดโดยเครื่องมือดังต่อไปนี้ เครื่อง ICP-OES เพื่อวัดปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่อง XRD เพื่อวัดเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่อง BET เพื่อวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่อง $\text{NH}_3\text{-TPD}$ เพื่อวัดความเป็นกรดบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และเครื่อง FT-IR เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ICP-OES

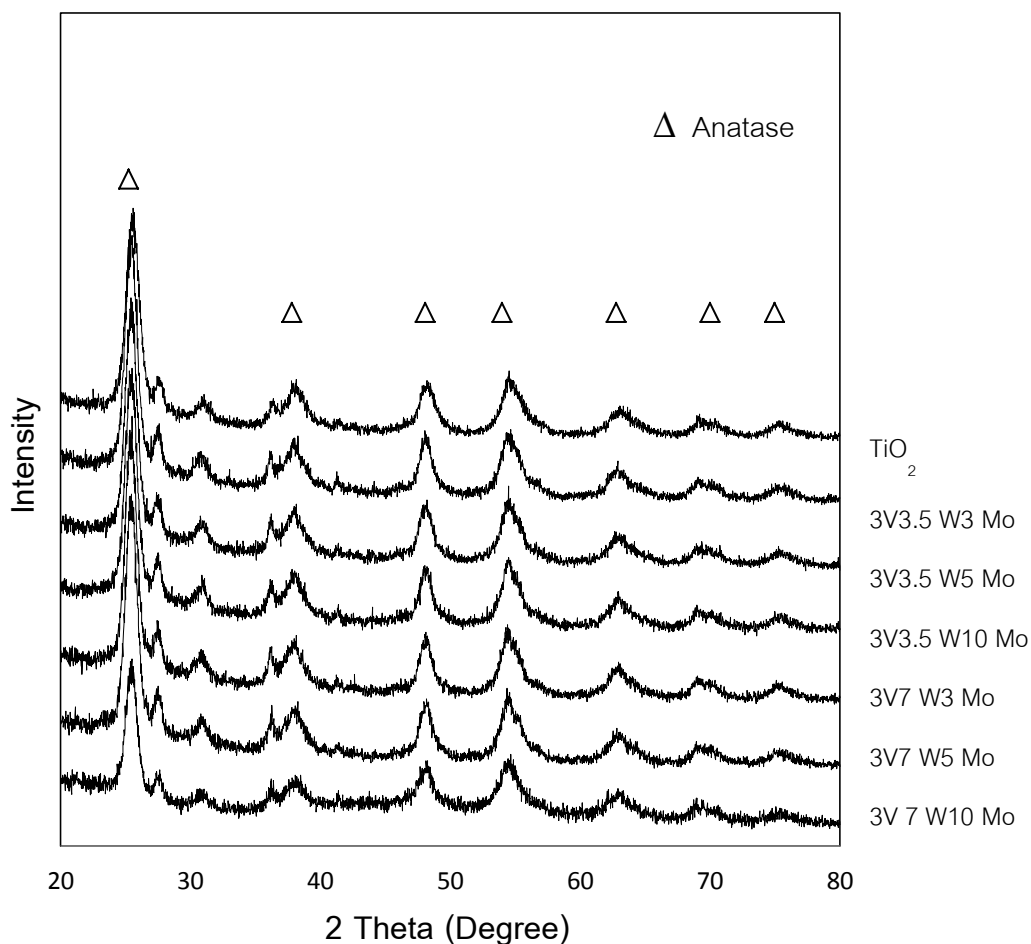
ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่เติมปริมาณโลหะที่วัดโดยเครื่อง ICP-OES ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่วัดโดยเครื่อง ICP-OES

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ V_2O_5 (%wt)	ปริมาณ WO_3 (%wt)	ปริมาณ MoO_3 (%wt)
3V3.5W3Mo	3.48	3.59	3.69
3V3.5W5Mo	3.56	3.50	5.44
3V3.5W10Mo	3.79	3.01	11.03
3V7W3Mo	3.71	7.41	3.15
3V7W5Mo	3.03	6.89	5.91
3V7W10Mo	3.44	7.47	11.00

4.1.2 XRD

ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่วัดโดยเครื่อง XRD ดังแสดงภาพที่ 4.1



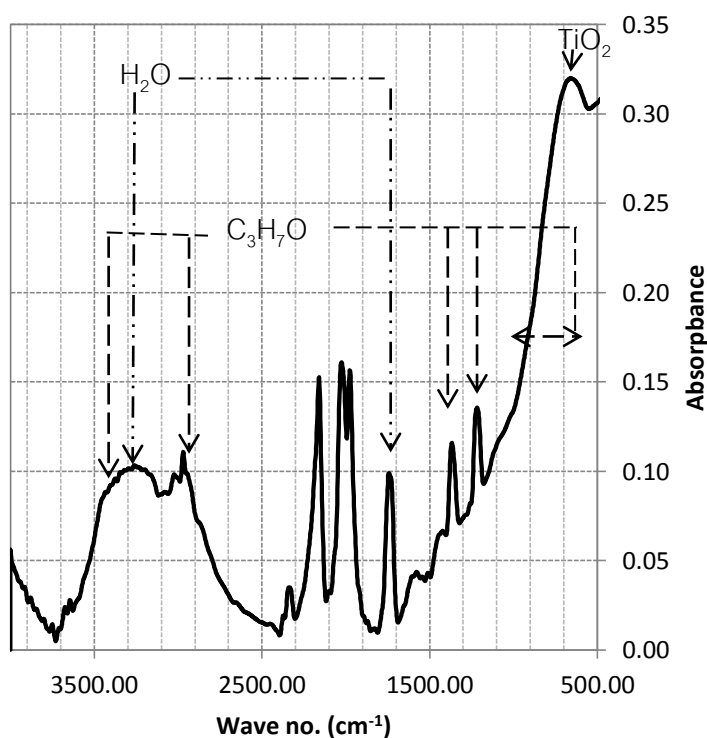
ภาพที่ 4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่วัดโดยเครื่อง XRD

จากการวัดตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง XRD พบพีค 2θ เท่ากับ 25° และ 48° ซึ่งเป็นตำแหน่งพีคหลักของ TiO_2 ในเฟสอะนาเทส (Anatase) การเติมโลหะ V_2O_5 , WO_3 และ MoO_3 ลงบนตัวรองรับ TiO_2 วัดโดยเครื่อง XRD นั้นอาจเกิดผลึกที่เล็กเกินไปหรือไม่เกิดผลึกเลย อาจเป็นไปได้ว่าเกิดเป็นออกไซด์ตัวใหม่อยู่ในสภาพของอสัณฐาน (Amorphous) จึงไม่สามารถตรวจพบความเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งพีคจากตัวรองรับ TiO_2 ได้

4.1.3 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

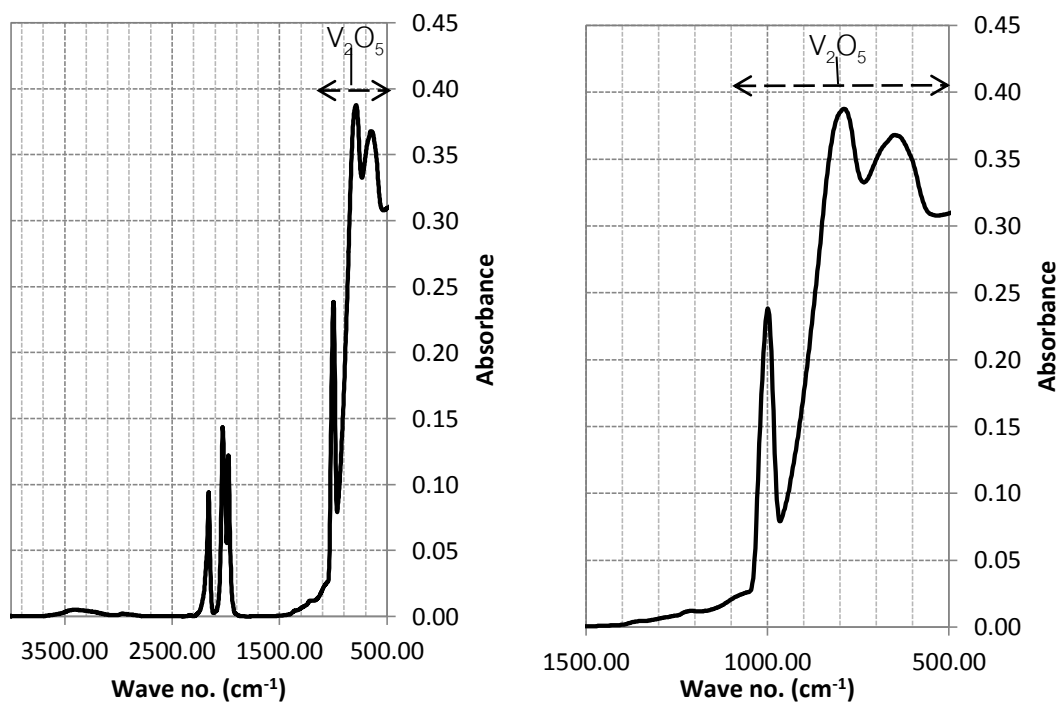
จากการวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวรองรับ TiO_2 ดังแสดงภาพที่ 2 พบว่า บนผิวของตัวรองรับนั้นมี TiO_2 , $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ และน้ำ ซึ่งตำแหน่งของพีคมีดังต่อไปนี้

TiO_2 เฟสอะนาเทส (Anatase) ตำแหน่งของพีคหลักอยู่ที่ $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ตำแหน่งของพีคอยู่ที่ความยาวคลื่น $3400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ น้ำมีตำแหน่งของพีคอยู่ที่ความยาวคลื่น $3700\text{--}3400$ และตำแหน่งประมาณ 1725 cm^{-1}

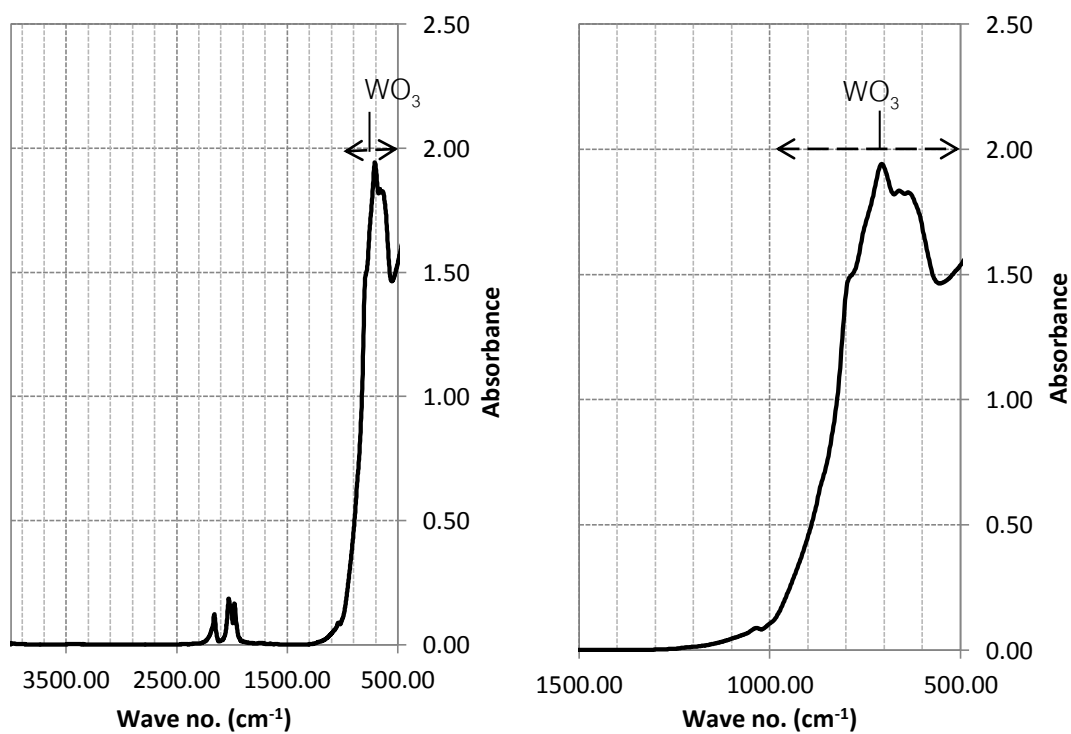


ภาพที่ 4.2 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผง TiO_2

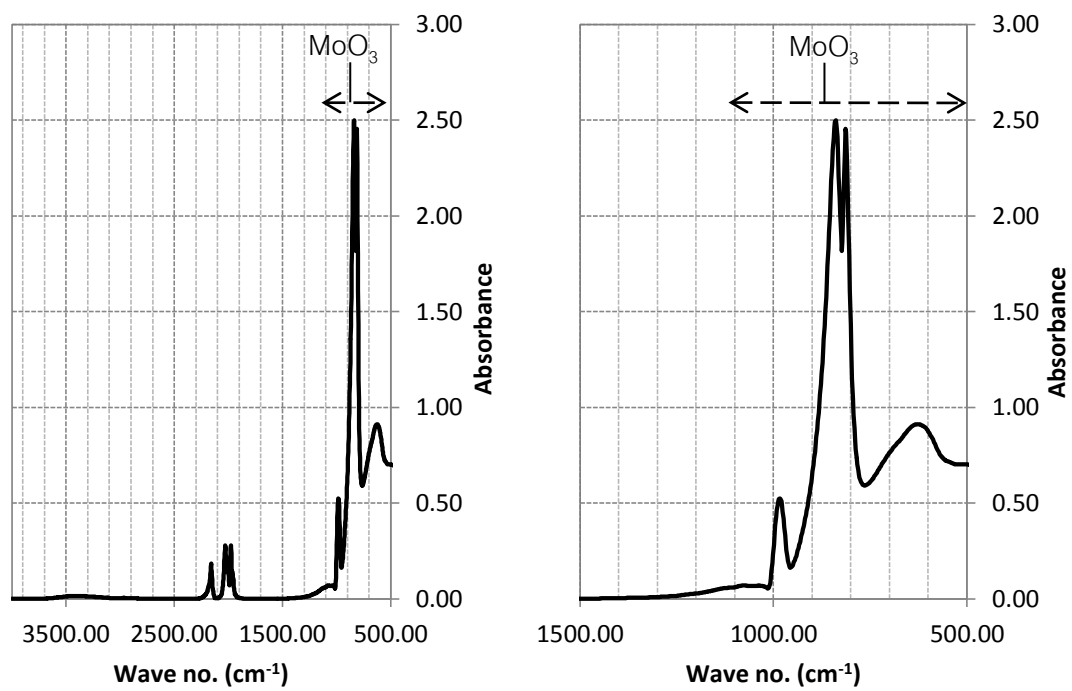
การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ V_2O_5 พบว่า V_2O_5 อยู่ที่ตำแหน่งพีคความยาวคลื่นที่ $1100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ดังภาพที่ 4.3 WO_3 อยู่ที่ตำแหน่งพีคความยาวคลื่นที่ $1000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ดังภาพที่ 4.4 MoO_3 อยู่ที่ตำแหน่งพีคความยาวคลื่นที่ $1100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ดังภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.3 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ V_2O_5

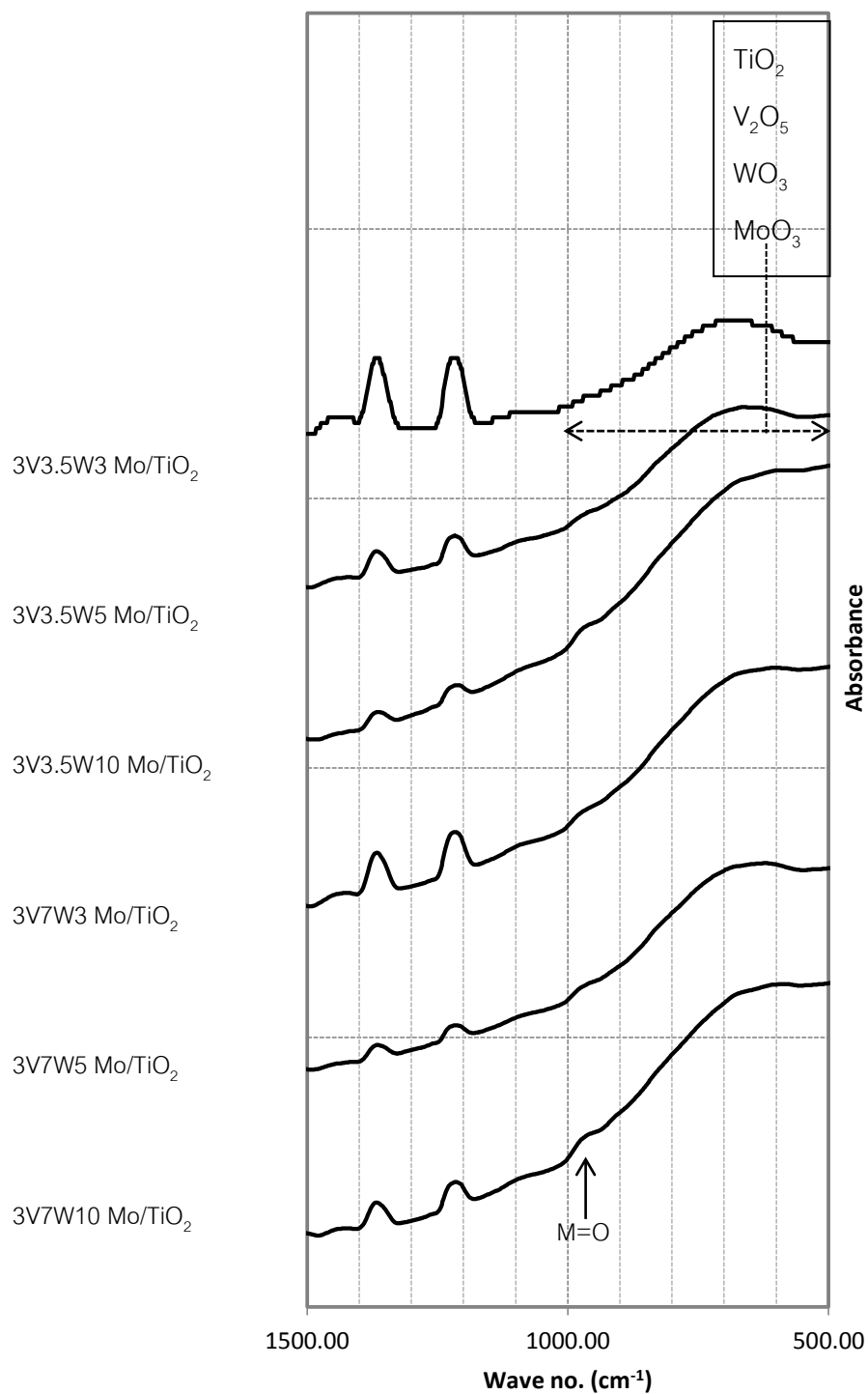


ภาพที่ 4.4 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ WO_3



ภาพที่ 4.5 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโมลิบดึ้น้ำออกไซด์ (MoO_3)

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ดังแสดงในภาพที่ 4.6 ตำแหน่งของ TiO_2 V_2O_5 WO_3 และ MoO_3 จะมีตำแหน่งพีคช่วงความยาวคลื่น $1000-500\text{ cm}^{-1}$



ภาพที่ 4.6 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$

จากการวัดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ภาพที่ 4.6 พบว่า ที่ตำแหน่งพีค $970-930\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นตำแหน่งของ M=O เนื่องจากสัญญาณบริเวณที่ปรากฏของโลหะออกไซด์นั้นไม่ปรากฏพีค และเกิดเป็นพีคที่กว้าง ทำให้ยากที่จะบอกว่าเกิดเป็นออกไซด์ตัวใดอยู่ อาจเป็นการเลื่อมซ้อนกันของพีค หรือโลหะออกไซด์มีปริมาณน้อย หรืออาจเกิดเป็นออกไซด์ผสมตัวใหม่ จึงไม่สามารถระบุด้วยเครื่องการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

จากการวัดตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ด้วยเครื่อง XRD และการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด พบว่า ไม่ปรากฏพีคของ โลหะ V_2O_5 WO_3 และ MoO_3 จึงไม่สามารถระบุได้ว่าเกิดเป็นออกไซด์แบบใด

4.1.4 BET

วัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่วัดโดยเครื่อง BET ได้ผลดังแสดง ตารางที่ 4.2

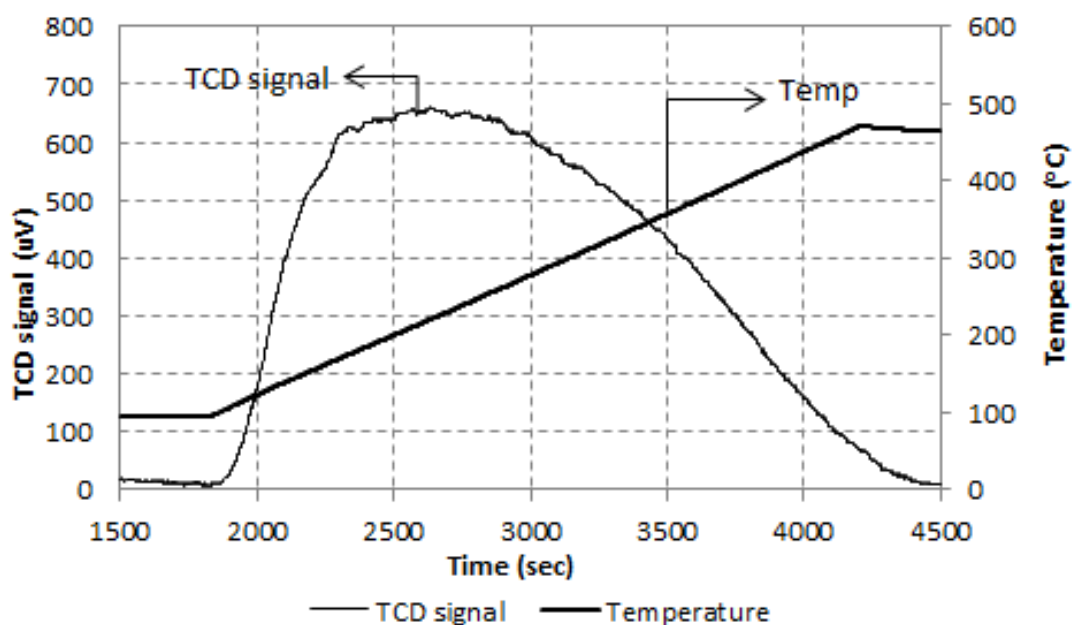
ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่วัดโดยเครื่อง BET

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรของรูพรุน (cm^3/g)	เส้นผ่านศูนย์กลาง ของรูพรุนเฉลี่ย (nm)
TiO_2	121.2	0.2399	7.914
3V3.5W3Mo	112.13	0.2045	7.2954
3V3.5W5Mo	114.58	0.2007	7.0081
3V3.5W10Mo	108.03	0.1911	7.0769
3V7W3Mo	101.49	0.2003	7.8927
3V7W5Mo	108.78	0.2002	7.3631
3V7W10Mo	101.16	0.1806	7.143

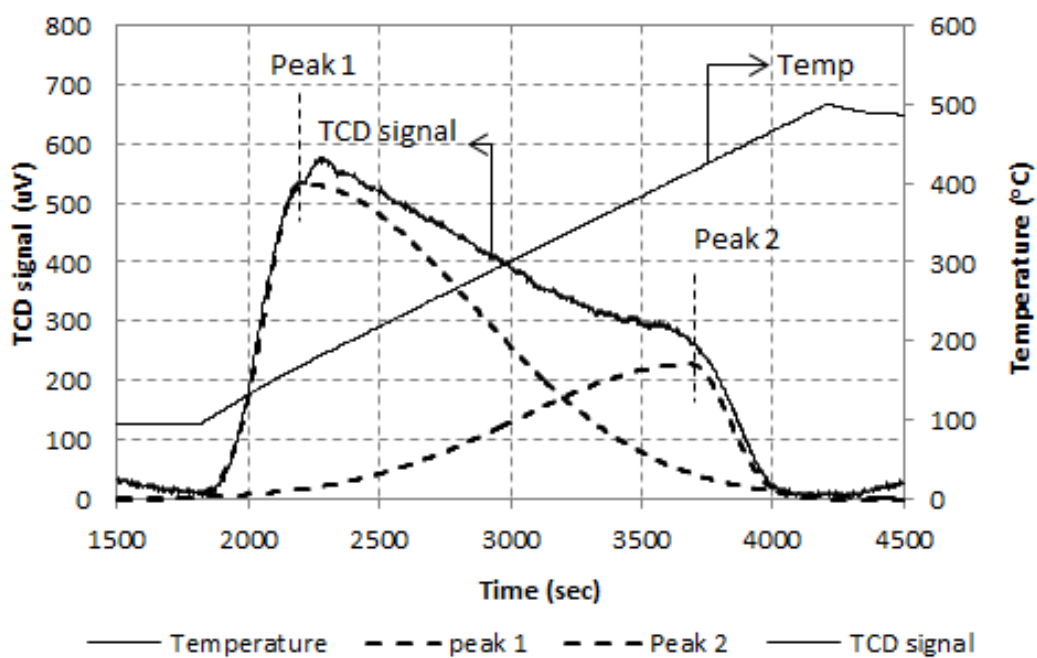
จากตารางที่ 4.2 พบว่าตัวรองรับ TiO_2 มีพื้นที่ผิว $121.2 m^2/g$ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะ V_2O_5 WO_3 และ MoO_3 แล้วนำไปเผาในอากาศ (Calcine) จำนวน 1 ครั้ง มีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะแล้วนำไปเผาในอากาศ (Calcine) จำนวน 1 ครั้ง จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวรองรับ TiO_2 เล็กน้อย พื้นที่ผิวที่ลดลงนั้นเกิดจากการเติมโลหะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา (Sintering) และมีการอุดตัน (Plugging) ของรูพรุน

4.1.5 Temperature programmed desorption using NH_3 as a probe molecule (NH_3 -TPD)

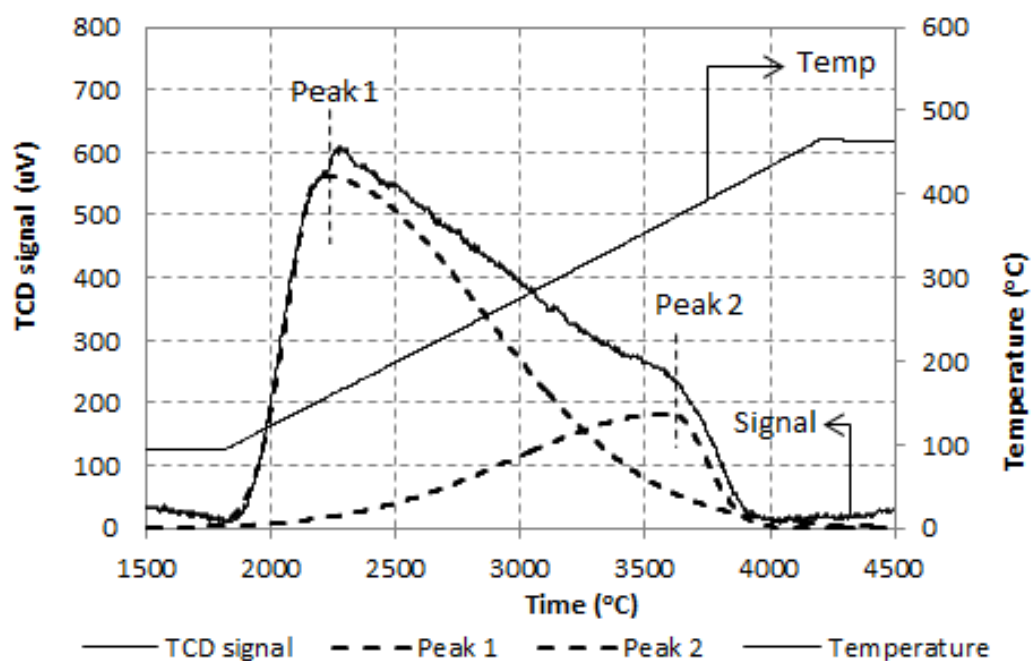
NH_3 -TPD เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวัดโดยการคายซับของ NH_3 ที่มีการดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา NH_3 -TPD profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ แสดงดังภาพที่ 4.7-4.13 จำนวนความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาในแสดงตารางที่ 4.3



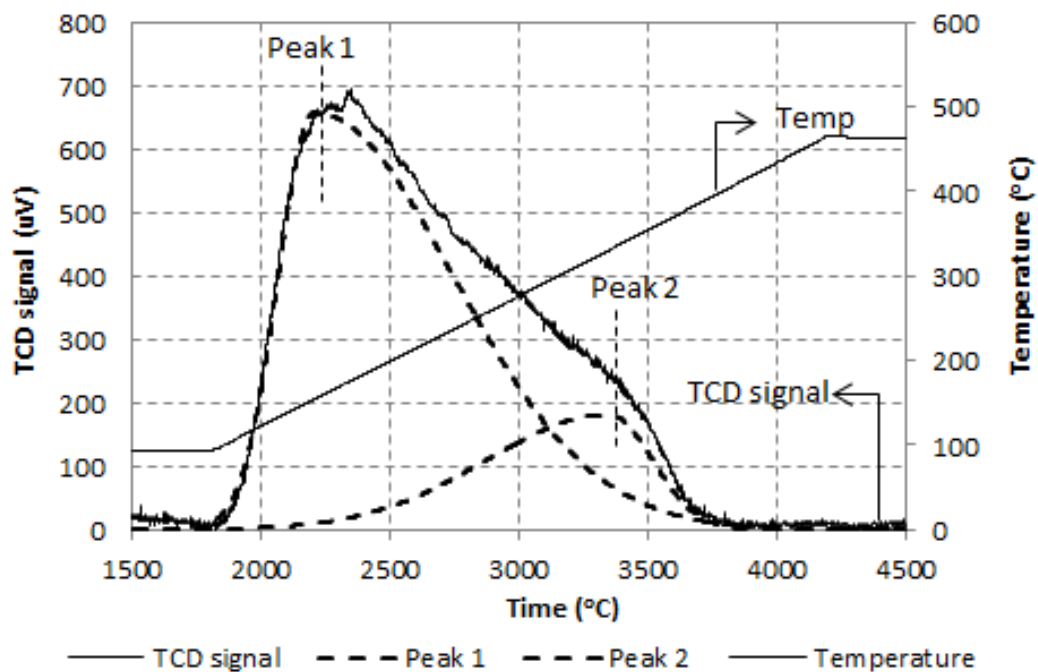
ภาพที่ 4.7 NH_3 -TPD profile ของ TiO_2



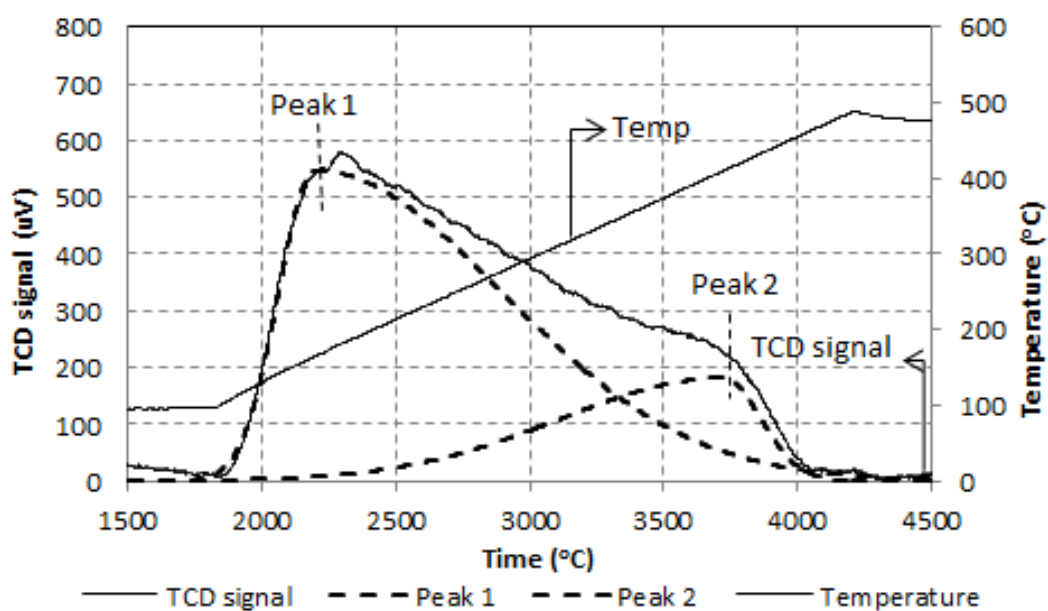
ภาพที่ 4.8 NH_3 -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}3.5\text{W}3\text{Mo}/\text{TiO}_2$



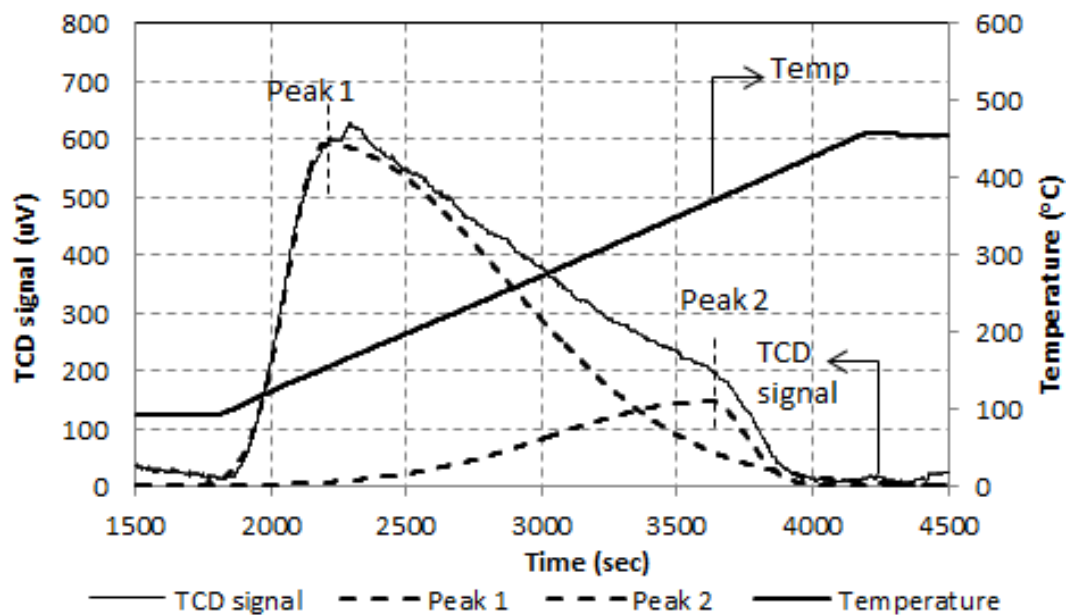
ภาพที่ 4.9 NH_3 -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}3.5\text{W}5\text{Mo}/\text{TiO}_2$



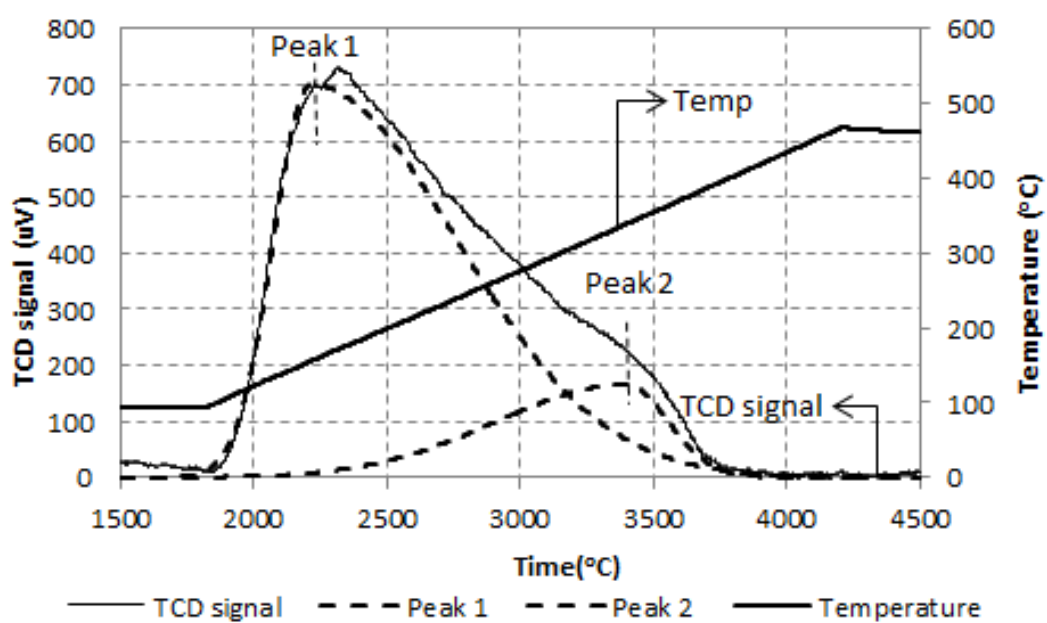
ภาพที่ 4.10 NH_3 -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}3.5\text{W}10\text{Mo}/\text{TiO}_2$



ภาพที่ 4.11 NH_3 -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}3\text{Mo}/\text{TiO}_2$



ภาพที่ 4.12 NH_3 -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}5\text{Mo}/\text{TiO}_2$



ภาพที่ 4.13 NH_3 -TPD profile ของตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}10\text{Mo}/\text{TiO}_2$

จาก NH_3 -TPD profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเติมโลหะออกไซด์แล้วนั้น สามารถแบ่งพีคได้เป็น 2 พีค โดยใช้โปรแกรม Fityk ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็นกรดแก่ และกรดอ่อน พีคของกรดอ่อนนั้นจะอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิ 145-162°C ส่วนพีคของกรดแก่นั้นอยู่ที่อุณหภูมิมากกว่า 330°C ตัวรองรับ TiO_2 มีปริมาณความเป็นกรดมากที่สุดเท่ากับ 655 $\text{umol H}^+/\text{g}$ และตัวรองรับ TiO_2 ไม่มีพีคที่ 2 คือ TiO_2 ไม่มีพีคของกรดแก่ ดังนั้นตัวรองรับ TiO_2 จึงมีความแรงของกรดน้อยที่สุด

ตารางที่ 4.3 จำนวนความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{umol H}^+/\text{g}$)	อุณหภูมิของตำแหน่งพีคที่ 1	ความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาพีคที่ 2 ($\text{umol H}^+/\text{g}$)	อุณหภูมิของตำแหน่งพีคที่ 2
TiO_2	655	155	-	-
3V3.5W3Mo	476	158	141	405
3V3.5W5Mo	468	150	112	362
3V3.5W10Mo	502	153	103	322
3V7W3Mo	477	162	108	407
3V7W5Mo	491	145	87	360
3V7W10Mo	492	150	89	330

จากข้อมูลปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวนั้นพบว่า การเพิ่มปริมาณโลหะ W และ/หรือ Mo เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้จำนวนตำแหน่งที่เป็นกรดแก่ (พีคที่ 2) ลดลง ลักษณะเช่นนี้ชี้ว่า เมื่อเติมโลหะ W และ/หรือ Mo เพิ่มมากขึ้น โลหะเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเกาะรวมเป็นก้อนมากกว่าที่จะกระจายไปบนพื้นผิว TiO_2

4.2 การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการวิเคราะห์ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ในสถานะที่มีน้ำ และ SO_2 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100-450°C โดยเพิ่มอุณหภูมิช่วงละ 50°C องค์ประกอบของแก๊สคือ NO 120 ppm NH_3 120 ppm SO_2 30 ppm แก๊สออกซิเจน 15 %vol. น้ำ 15 %vol. และทำสมดุลโดยแก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลรวมของระบบเท่ากับ 200 ml/min หัวข้อนี้จะแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ

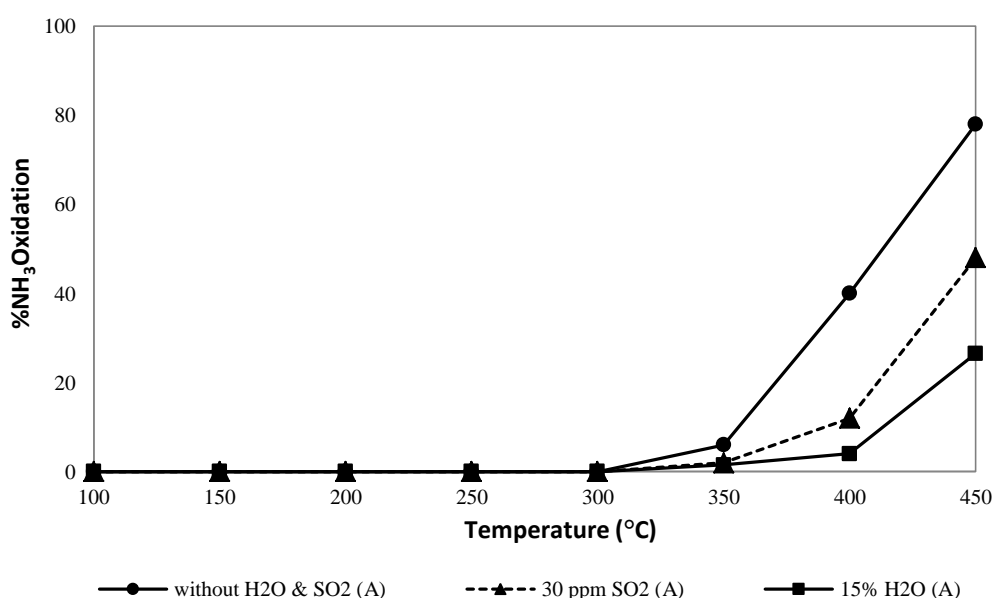
ส่วนแรกเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยคงที่ V_2O_5 3 %wt WO_3 3.5 และ 7 %wt MoO_3 3, 5 และ 10 %wt

ส่วนที่สองคือเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะ 3 องค์ประกอบ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะ 4 องค์ประกอบ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$

การหา %NO Conversion นั้นหาได้จาก 2 เครื่องมือคือ เครื่อง NO_x Analyzer ในที่นี้จะใช้สัญลักษณ์ (A) และเครื่อง GC-2014 จะใช้สัญลักษณ์ (GC) หลักการทำงานของเครื่อง NO_x Analyzer คือจะวัดการดูดกลืนคลื่นแสงด้วย NO_2 ซึ่ง %NO Conversion สามารถคำนวณได้จากสมการ 3.1 ส่วนเครื่อง GC จะวัด NH_3 ที่ทำปฏิกิริยาโดยตัวตรวจวัด PDD ซึ่ง %NO Conversion สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2-3.5

4.2.1 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - WO_3 - MoO_3 / TiO_2 ของปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเล็อกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3

การเกิด NO ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ NH_3 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ได้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 4.14



ภาพที่ 4.14 การเกิด NO ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ NH_3 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ได้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา

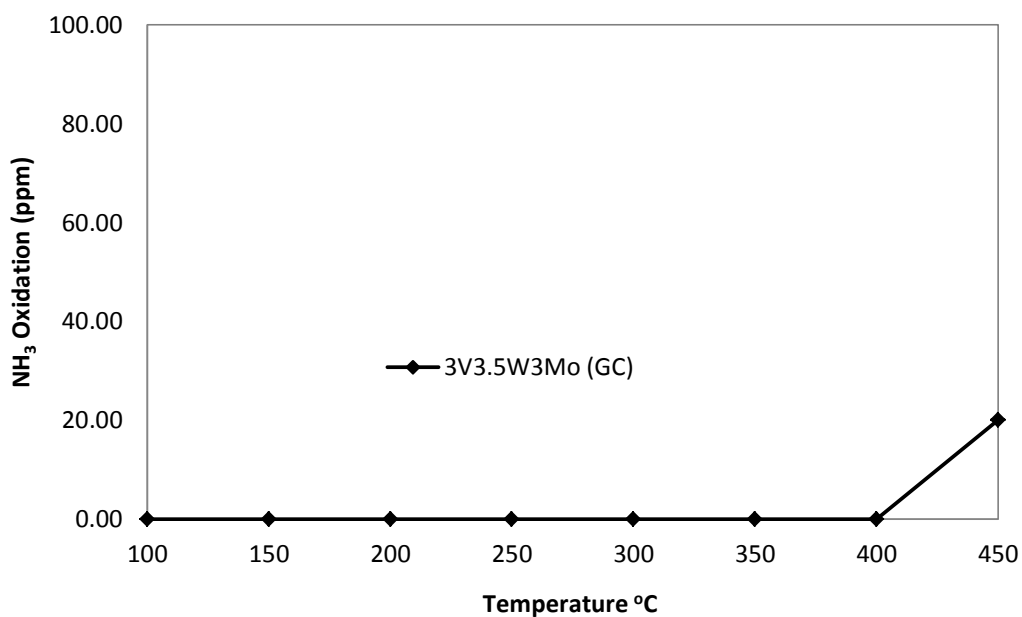
จากภาพที่ 4.14 แสดงการเกิด NO ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ NH_3 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ได้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันเกิดได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300 °C น้ำ และ SO_2 ช่วยลดการเกิดของปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อมีน้ำหรือ SO_2 ในแก๊ส การเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะ

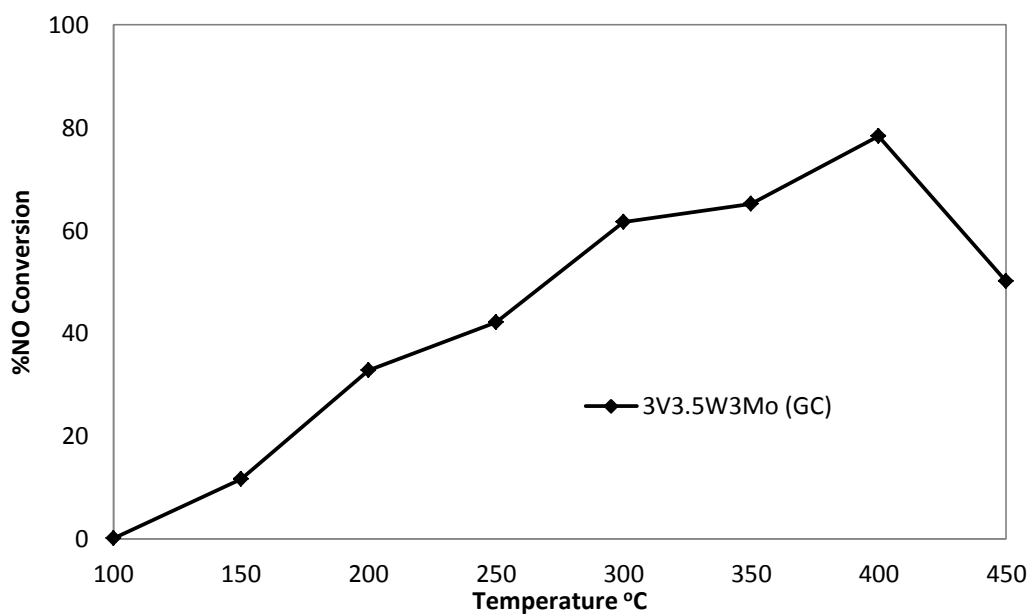
ปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_3Mo/TiO_2$ วัดโดยเครื่อง GC-2014 ดังแสดงในภาพที่ 4.15 และปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_3Mo/TiO_2$ วัดโดยเครื่อง GC-2014 ดังแสดงในภาพที่ 4.16 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_3Mo/TiO_2$ สามารถกำจัด NO ได้เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จนถึงอุณหภูมิ $400^\circ C$ และที่อุณหภูมิ $450^\circ C$ ความสามารถในการกำจัด NO ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน

ปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_5Mo/TiO_2$ วัดโดยเครื่อง GC-2014 ดังแสดงในภาพที่ 4.17 และปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_5Mo/TiO_2$ วัดโดยเครื่อง GC-2014 ดังแสดงในภาพที่ 4.18 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_5Mo/TiO_2$ สามารถกำจัด NO ได้เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จนถึงอุณหภูมิ $300^\circ C$ และตั้งแต่อุณหภูมิ $350^\circ C$ ความสามารถในการกำจัด NO ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันตั้งแต่อุณหภูมิ $350^\circ C$ ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_5Mo/TiO_2$ เกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันรุนแรงที่อุณหภูมิ $450^\circ C$ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_5Mo/TiO_2$ จึงไม่มีความสามารถในการกำจัด NO ที่อุณหภูมิ $450^\circ C$ และอีกทั้งยังผลิต NO

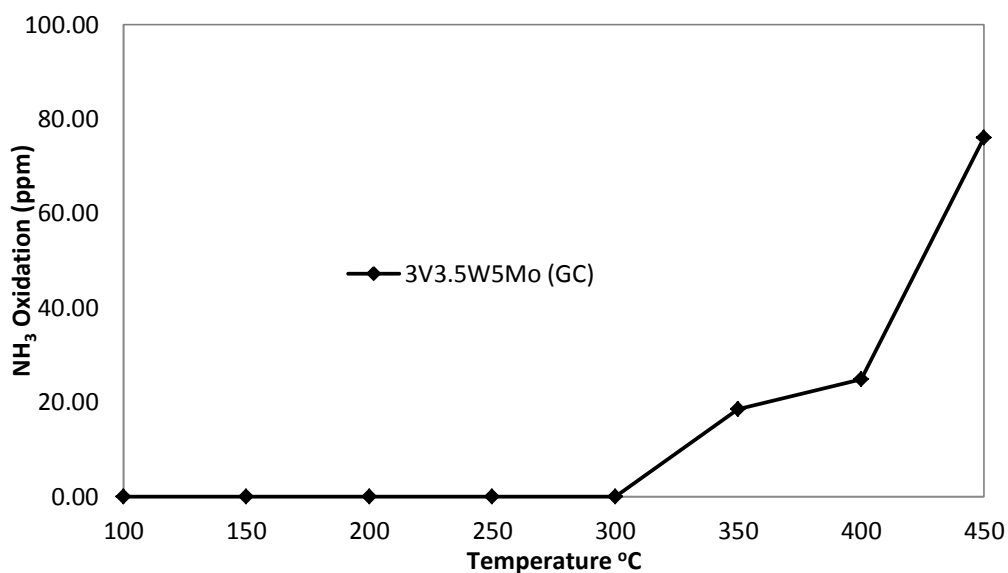
ปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_{10}Mo/TiO_2$ วัดโดยเครื่อง GC-2014 ดังแสดงในภาพที่ 4.19 และปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_{10}Mo/TiO_2$ วัดโดยเครื่อง GC-2014 ดังแสดงในภาพที่ 4.20 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_3.5W_{10}Mo/TiO_2$ สามารถกำจัด NO ได้เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จนถึงอุณหภูมิ $350^\circ C$ และที่อุณหภูมิตั้งแต่ $400^\circ C$ ความสามารถในการกำจัด NO ลดลง เนื่องจากเริ่มเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน



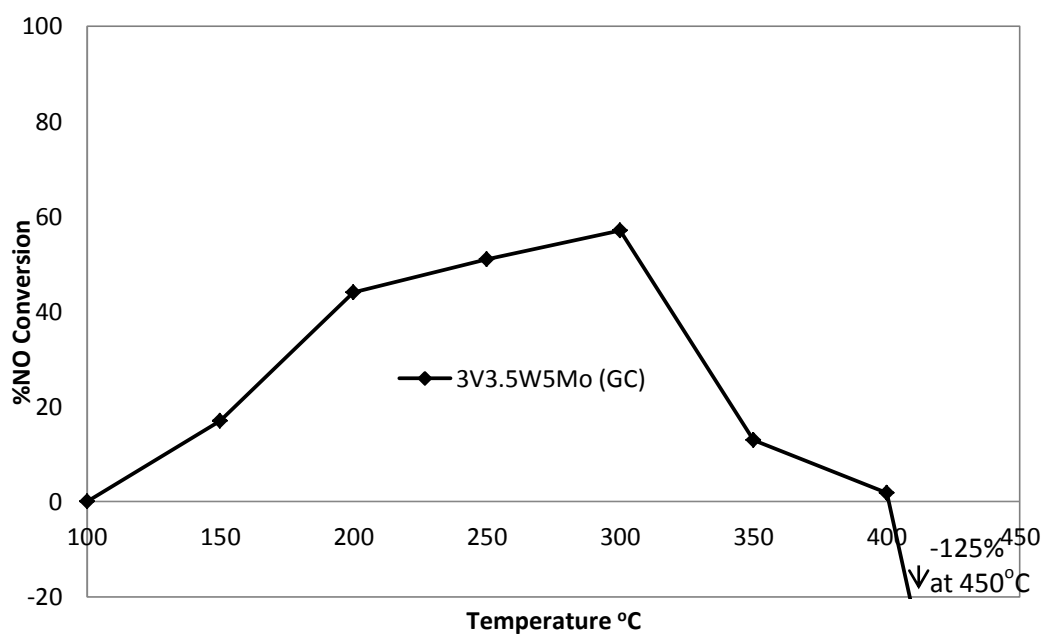
ภาพที่ 4.15 การเกิด NO ของปฏิกิริยา NH₃ ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W3Mo/TiO₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014



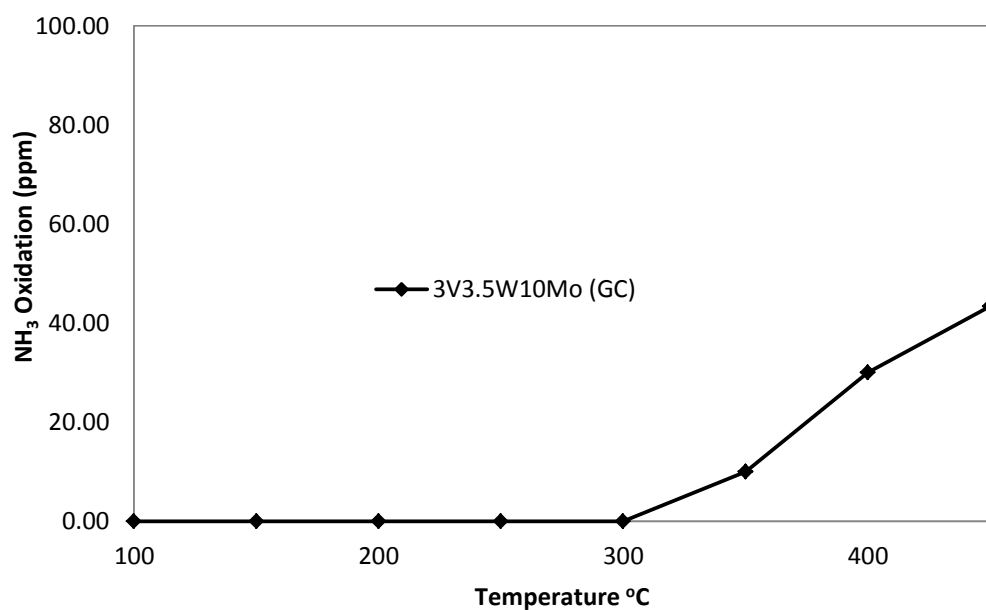
ภาพที่ 4.16 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W3Mo/TiO₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014



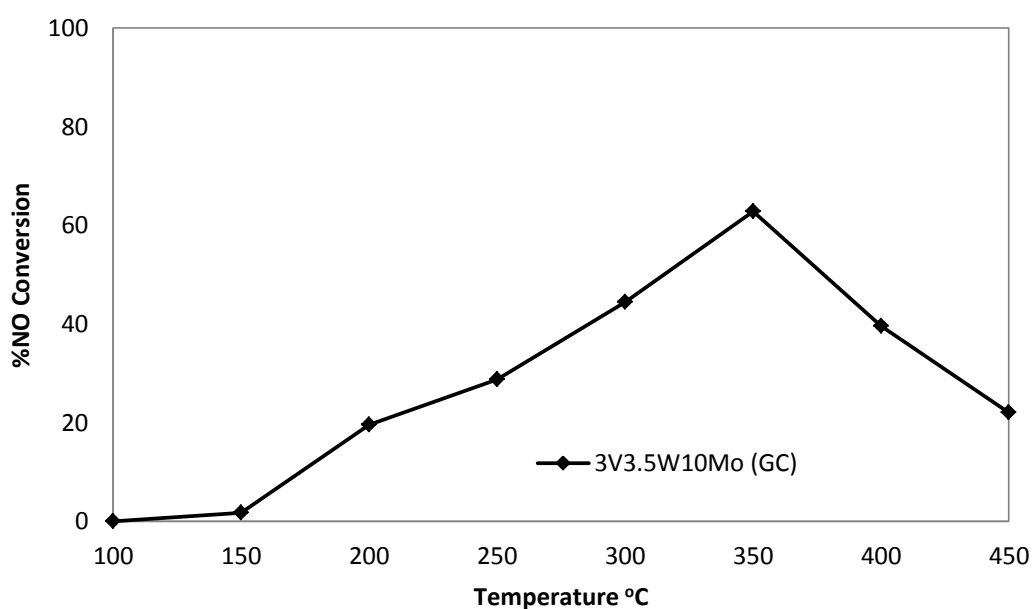
ภาพที่ 4.17 การเกิด NO ของปฏิกิริยา NH₃ ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W5Mo/TiO₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014



ภาพที่ 4.18 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W5Mo/TiO₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014



ภาพที่ 4.19 การเกิด NO ของปฏิกิริยา NH₃ ออกซิเดชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W10Mo/TiO₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014

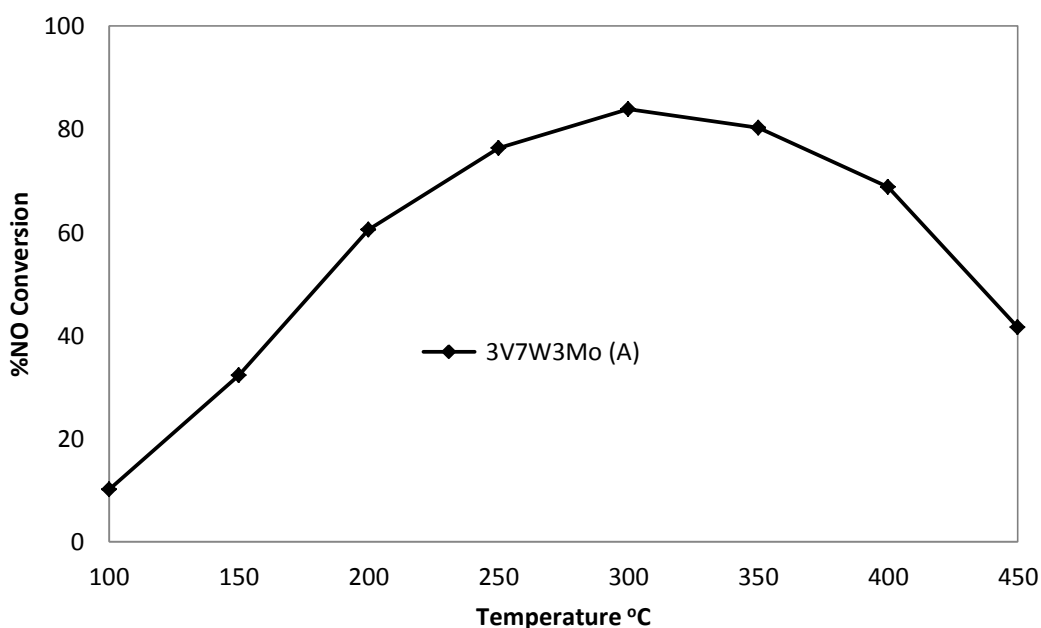


ภาพที่ 4.20 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH₃ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W10Mo/TiO₂ ที่วัดโดยเครื่อง GC-2014

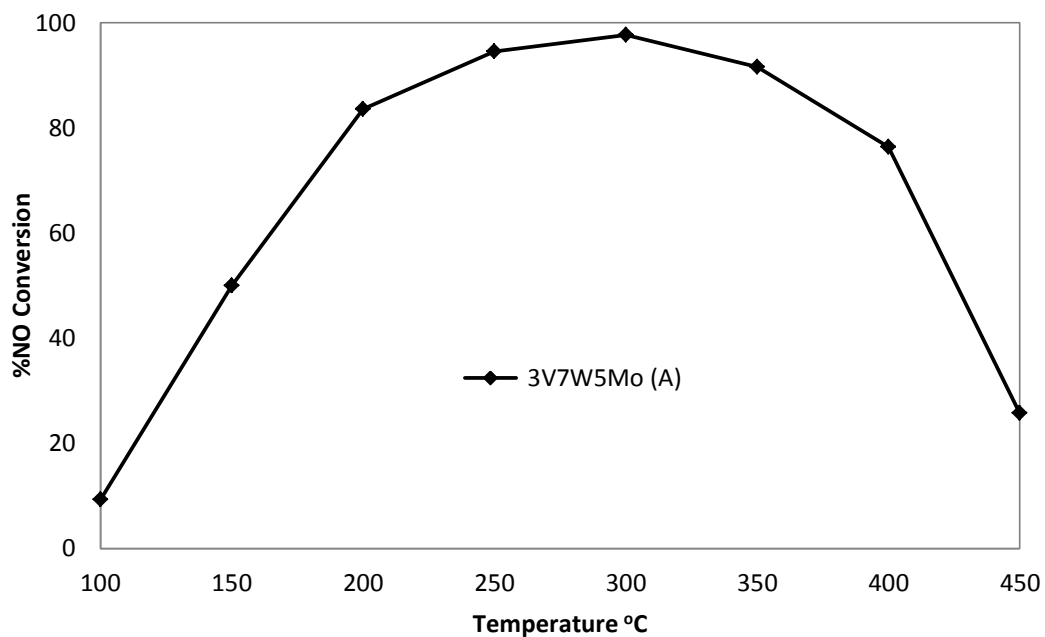
ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}3\text{Mo}/\text{TiO}_2$ วัดโดยเครื่อง NO_x Analyzer ดังแสดงในภาพที่ 4.21 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}3\text{Mo}/\text{TiO}_2$ สามารถกำจัด NO ได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จนถึงอุณหภูมิ 300°C หลังจากอุณหภูมิ 300°C ความสามารถในการกำจัด NO ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}5\text{Mo}/\text{TiO}_2$ วัดโดยเครื่อง NO_x Analyzer ดังแสดงในภาพที่ 4.22 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}5\text{Mo}/\text{TiO}_2$ สามารถกำจัด NO ได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จนถึงอุณหภูมิ 300°C หลังจากอุณหภูมิ 300°C ความสามารถในการกำจัด NO ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน

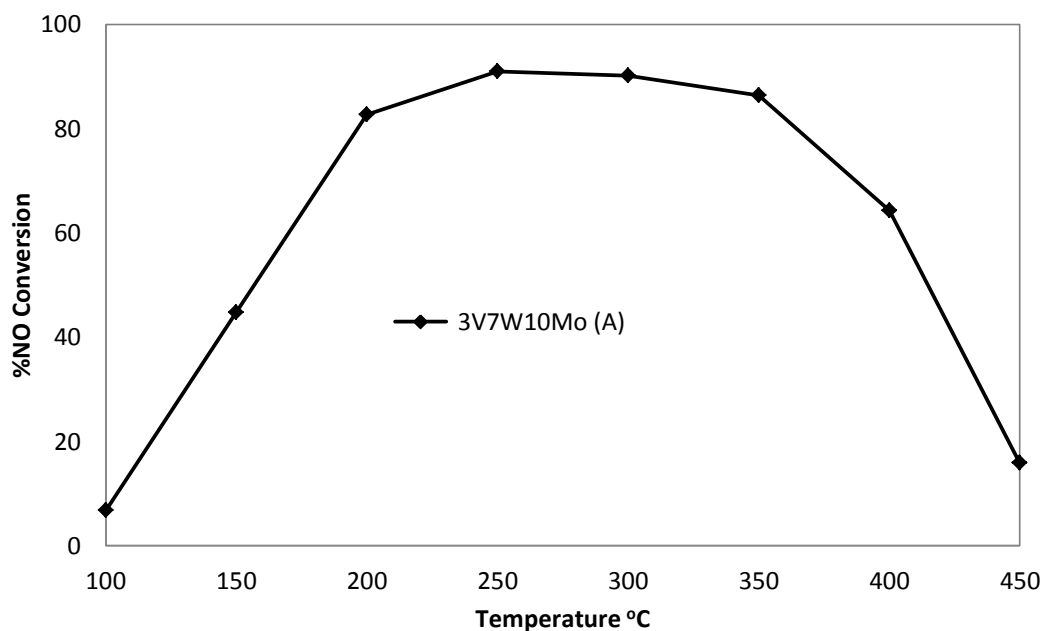
ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}10\text{Mo}/\text{TiO}_2$ วัดโดยเครื่อง NO_x Analyzer ดังแสดงในภาพที่ 4.23 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3\text{V}7\text{W}10\text{Mo}/\text{TiO}_2$ สามารถกำจัด NO ได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จนถึงอุณหภูมิ 250°C หลังจากอุณหภูมิ 250°C ความสามารถในการกำจัด NO ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน



ภาพที่ 4.21 ปฏิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิริยา $3\text{V}7\text{W}3\text{Mo}/\text{TiO}_2$ ที่วัดโดยเครื่อง NO_x Analyzer

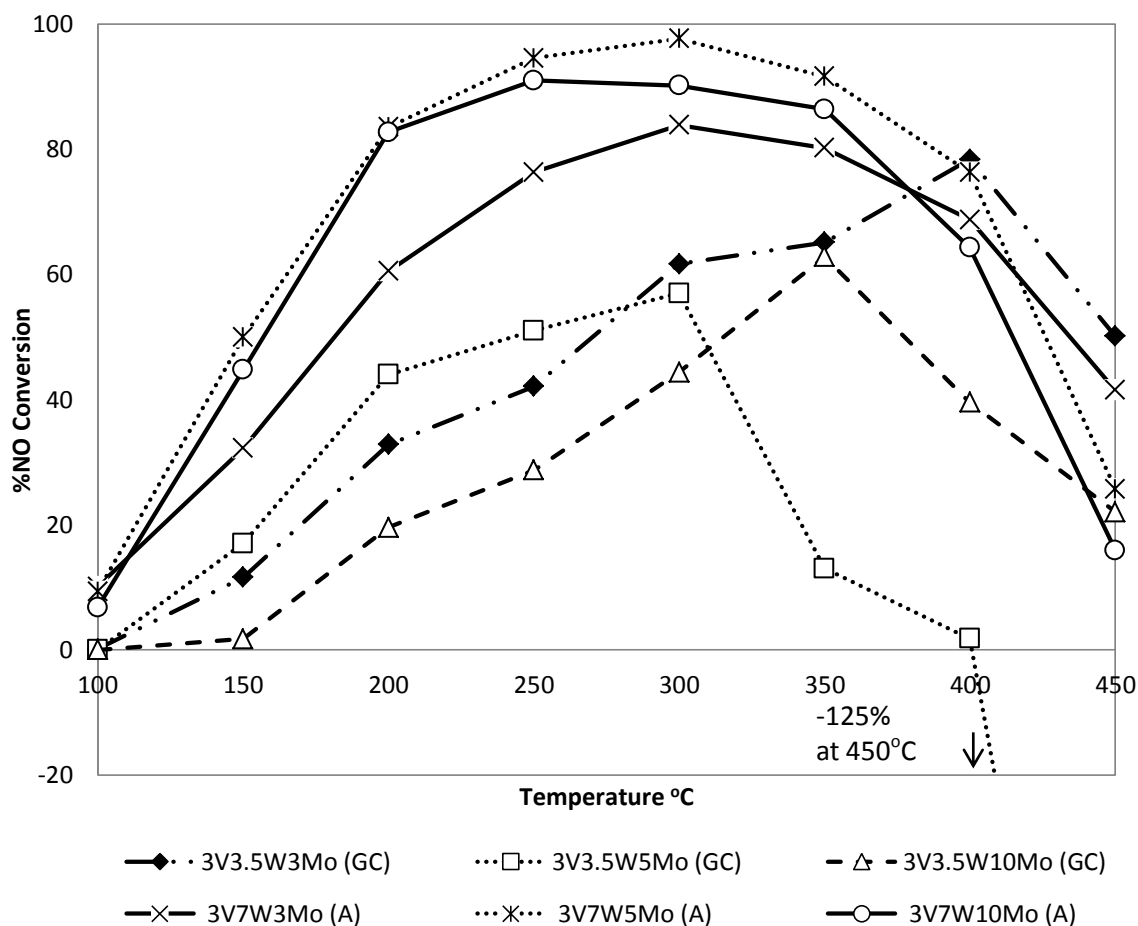


ภาพที่ 4.22 ปฏิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิริยา $3\text{V}7\text{W}5\text{Mo}/\text{TiO}_2$ ที่วัดโดยเครื่อง NO_x Analyzer



ภาพที่ 4.23 ปฏิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิริยา $3\text{V}7\text{W}10\text{Mo}/\text{TiO}_2$ ที่วัดโดยเครื่อง NO_x Analyzer

เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะ ดังแสดงภาพที่ 4.24

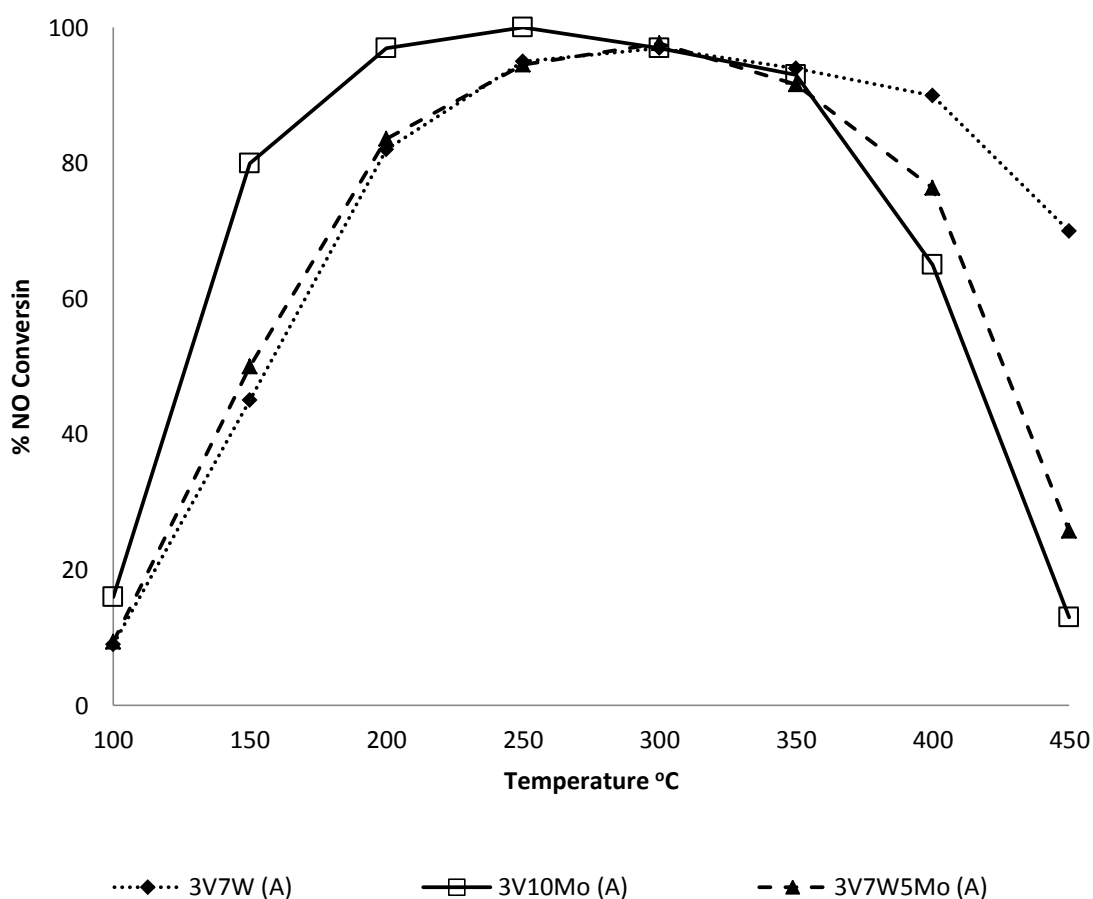


ภาพที่ 4.24 ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่เปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะ สัญลักษณ์ (A) คือวัดแก๊สจากเครื่อง NO_x Analyzer และ (GC) คือวัดแก๊สจากเครื่อง GC-2014

ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของโลหะนั้นแสดงในภาพที่ 4.24 จากการทดลองนั้นได้คำนวณค่า %NO Conversion จากเครื่อง NO_x Analyzer และเครื่อง GC-2014 แนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาของการกำจัด NO กับอุณหภูมินั้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ สามารถกำจัด NO ได้มากขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และเมื่อถึงอุณหภูมิ มากกว่าเท่ากับ $350^\circ C$ (แล้วแต่องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา) ประสิทธิภาพกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ มีค่า %NO conversion มากสุด คือ สามารถกำจัด NO ได้มากที่สุด และมีช่วงอุณหภูมิที่กว้างในการกำจัด NO ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ สามารถกำจัด NO ได้มากที่สุดที่อุณหภูมิ 300°C ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 3V7W5Mo/TiO₂ จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัด NO โดยใช้ NH₃

ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 องค์ประกอบที่มีประสิทธิภาพในการกำจัด NO ดีที่สุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 3 องค์ประกอบที่ดีที่สุดในการกำจัด NO คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ (Chalita, 2009) และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ (Bussamas, 2011) ดังแสดงภาพที่ 4.25



ภาพที่ 4.25 เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ (Kawebuddee, 2009) ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ (Taweasuk, 2011) และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ วัดโดยเครื่อง NO_x Analyzer

จากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ ดังแสดงในภาพที่ 4.25 พบว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ (Kaewbuddee, 2009) มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด NO ในช่วงอุณหภูมิกลาง-สูงคือ อุณหภูมิมากกว่า 200°C ถึง 450°C เกิดปฏิกิริยา NH₃ ออกซิเดชันต่ำ และมีช่วงอุณหภูมิกว้างในการกำจัด NO ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ จึงเหมาะกับการกำจัด NO ที่อุณหภูมิสูง

ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ (Taweasuk, 2011) มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัด NO ในช่วงอุณหภูมิต่ำคือ อุณหภูมิมากกว่า 150°C และมีช่วงอุณหภูมิกว้างในการกำจัด NO ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ เกิดปฏิกิริยา NH₃ ออกซิเดชัน ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ ที่อุณหภูมิ มากกว่า 350°C ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ จึงเหมาะกับการกำจัด NO ที่อุณหภูมิต่ำ

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 4 องค์ประกอบคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ นั้นมีพฤติกรรมร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 3 องค์ประกอบคือตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ กับตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂

ที่อุณหภูมิต่ำ 150-250°C ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ > 3V7W5Mo/TiO₂ > 3V7W/TiO₂ : ซึ่งชี้ให้เห็นว่าโลหะ Mo ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ สามารถแสดงข้อดีได้เล็กน้อย จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ สามารถกำจัด NO ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ ได้เล็กน้อย และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ มีความสามารถกำจัด NO ได้ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 150-250°C และที่อุณหภูมิ 250°C นี้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ สามารถกำจัด NO ได้สูงสุด

ที่อุณหภูมิ 300°C ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ เท่ากับ 3V7W5Mo/TiO₂ และเท่ากับ 3V7W/TiO₂ ซึ่งอุณหภูมิ 300°C นี้ เป็นอุณหภูมิที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ สามารถกำจัด NO ได้สูงสุด

ที่อุณหภูมิ 350°C ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ > 3V10Mo/TiO₂ > 3V7W5Mo/TiO₂

ที่อุณหภูมิ 400-450°C ความสามารถในการกำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ > 3V7W5Mo/TiO₂ > 3V10Mo/TiO₂ ซึ่งให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ ซึ่งโลหะ W สามารถแสดงข้อดี ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ สามารถกำจัด NO ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ มีความสามารถกำจัด NO ได้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W5Mo/TiO₂ นั้นมีพฤติกรรมร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V10Mo/TiO₂ ที่อุณหภูมิต่ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W/TiO₂ ที่อุณหภูมิสูง

จากการทดลองที่วัด NO จากเครื่อง NO_x Analyzer นั้นคาดว่าเครื่องจะให้ค่า %NO Conversion สูงเกินจริง เนื่องจากเครื่อง NO_x Analyzer นั้นจะทำการเปลี่ยน NO ไปเป็น NO₂ แล้วจึงทำการวัดค่าความเข้มข้นของ NO₂ โดยการดูดกลืนคลื่นแสง ซึ่งเครื่อง NO_x Analyzer นั้นไม่ได้ทำการวัด N₂O แต่เนื่องจากในการทดลองที่อุณหภูมิมากกว่า 300°C นั้นจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC พบว่ามีการเกิดแก๊สไนโตรสออกไซด์ จึงอาจทำให้ค่า %NO Conversion ที่ได้จากการทดลองโดยใช้เครื่อง NO_x Analyzer วัด NO ขาออกของเครื่องปฏิกรณ์นั้นอาจให้ผลสูงเกินจริง

จากการทดลองจากเครื่อง GC-2014 นั้น วัด NH₃ โดยที่ NH₃ ที่เข้าทำปฏิกิริยา หักลบกับ NH₃ ที่ถูกออกซิไดซ์ จะเท่ากับ NH₃ จริงที่เข้าทำปฏิกิริยาการกำจัด NO จากสมการที่ 2.4 นั้นแสดงให้เห็นว่า NH₃ ที่เข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนนั้นสามารถเกิดเป็นแก๊สไนโตรเจนกับน้ำได้โดยไม่จำเป็นต้องมี NO เป็นสารตั้งต้น ดังนั้นผลที่ได้จากเครื่อง GC-2014 อาจให้ผลที่ต่ำเกินจริงเพราะได้สมมติให้ NH₃ เกิดออกซิไดซ์กลายเป็น NO ทั้งหมด ซึ่งในความเป็นจริงแล้วจะมีแก๊สบางส่วนกลายเป็นน้ำและ ไนโตรเจน



เนื่องจากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ มีหลายปัจจัยที่ควรต้องนำมาพิจารณาร่วม

- ก. ช่วงกว้างของช่วงอุณหภูมิการทำงาน
- ข. การเกิดปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันต่ำ
- ค. ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงคือ มีประสิทธิภาพในการกำจัด NO
- ง. อุณหภูมิในการกำจัด NO เหมาะสมกับอุณหภูมิของแก๊สขาออกที่ต้องการกำจัด
- จ. ปฏิกิริยา SO_2 ออกซิเดชัน คือ SO_2 ถูกออกซิไดซ์เป็น SO_3
- ฉ. ปฏิกิริยาการเกิด N_2O

เนื่องจากการทดลองนี้ยังขาดปัจจัยของการศึกษาปฏิกิริยา SO_2 ออกซิเดชัน จึงไม่สามารถหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับทุกปัจจัยได้

เนื่องจากการทดลองนั้นพิจารณาในส่วนของ ความว่องไวในการกำจัด NO และการออกซิไดซ์ NH_3 โดยยังไม่ได้ครอบคลุมไปยังปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ SO_2 ไปเป็น SO_3 และการเกิด N_2O จึงต่างเป็นข้อมูลสำคัญในการระบอบุคประกอบเหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยากับภาวะการทำงานต่างๆ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดใ้สภาวะหนึ่ง อาจจะ “ไม่ดีที่สุด” เมื่อภาวะการทำงานเปลี่ยนไป

ดังนั้นงานวิจัยจึงยังไม่มีการระบุตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใดเป็นตัวที่ดีที่สุด

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ องค์ประกอบของแก๊สดังนี้ NO 120 ppm NH_3 120 ppm SO_2 30 ppm แก๊สออกซิเจน 15 %vol. น้ำ 15 %vol. และทำสมดุลโดยแก๊สไนโตรเจน อุณหภูมิในการทดลองตั้งแต่ 100-450°C โดยเพิ่มช่วงละ 50°C อัตราการไหลรวม 200 ml/min สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

เมื่อวัดตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ โดยเครื่อง XRD พบว่า TiO_2 เป็นเฟสอะนาเทส (Anatase) การเติมโลหะออกไซด์ บนตัวรองรับ TiO_2 นั้นอาจเกิดผลึกที่เล็กเกินไป หรือไม่เกิดผลึกเลย จึงไม่สามารถตรวจพบความเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งพีคจากตัวรองรับ TiO_2 ได้

เมื่อวัดตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ โดยเครื่องการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนั้น พบว่า โลหะ V_2O_5 WO_3 MoO_3 นั้นไม่แยกพีคของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ อย่างชัดเจน ดังนั้นจากการวัดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง XRD และเครื่องการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนั้น อาจสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมโลหะออกไซด์ 3 ชนิดลงบน TiO_2 นั้น ไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นออกไซด์แบบใด

เมื่อวัดตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ โดยเครื่อง BET นั้น พบว่า พื้นที่ผิวที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะออกไซด์นั้น มีพื้นที่ผิวใกล้เคียงกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมโลหะออกไซด์แล้วนำไปเผาในอากาศ (Calcined) 1 ครั้ง มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตัวรองรับ TiO_2 เล็กน้อย พื้นที่ผิวที่ลดลงนั้นเกิดจากการเติมโลหะบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการหลอมรวมตัวกันของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา (Sintering) และมีการอุดตัน (Plugging) ของรูพรุน

เมื่อวัดตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ โดยเครื่อง NH_3-TPD ตัวรองรับ TiO_2 มีปริมาณความเป็นกรดมากที่สุด แต่มีความแรงของกรดน้อยที่สุด และตัวรองรับ TiO_2 ไม่มีพีคของกรดแก่ ซึ่งพีคของกรดแก่นั้นจะปรากฏเมื่อมีการเติมโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา และจากข้อมูลปริมาณความเป็นกรดบนพื้นผิวนั้นพบว่า การเพิ่มปริมาณโลหะ W และ/หรือ Mo เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้จำนวนตำแหน่งที่เป็นกรดแก่ (พีคที่ 2) ลดลง ลักษณะเช่นนี้ชี้ว่า เมื่อเติมโลหะ W และ/หรือ Mo เพิ่มมากขึ้น โลหะเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเกาะรวมเป็นก้อนมากกว่าที่จะกระจายไปบนพื้นผิว TiO_2

การเกิด NO ของปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชัน เกิดได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ ตั้งแต่ $300^\circ C$ น้ำ และ SO_2 ช่วยลดการเกิดของปฏิกิริยา NH_3 ออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง

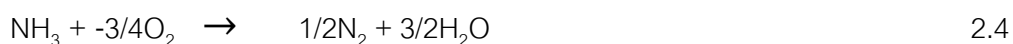
ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V3.5W3Mo/TiO_2$ $3V3.5W5Mo/TiO_2$ $3V3.5W10Mo/TiO_2$ วัดโดยเครื่อง GC และตัวเร่งปฏิกิริยา $3V7W3Mo/TiO_2$ $3V7W5Mo/TiO_2$ $3V7W10Mo/TiO_2$ วัดโดยเครื่อง NO_x Analyzer พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกำจัด NO มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นความสามารถกำจัด NO จะลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน จากตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้ง 6 ตัว พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V7W5Mo/TiO_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการกำจัด NO โดยใช้ NH_3 เพราะสามารถให้ความว่องไวสูงในช่วงอุณหภูมิกว้าง

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $3V7W5Mo/TiO_2$ กับตัวเร่งปฏิกิริยา $3V10Mo/TiO_2$ (Taweasuk, 2011) และตัวเร่งปฏิกิริยา $3V7W/TiO_2$ (Kaewbuddee, 2009) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V7W5Mo/TiO_2$ มีพฤติกรรมร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $3V10Mo/TiO_2$ ที่อุณหภูมิต่ำ และตัวเร่งปฏิกิริยา $3V7W/TiO_2$ ที่อุณหภูมิสูง แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V7W5Mo/TiO_2$ ที่อุณหภูมิต่ำ ประสิทธิภาพการกำจัด NO น้อยกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $3V10Mo/TiO_2$ และที่อุณหภูมิสูง ประสิทธิภาพการกำจัด NO น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $3V7W/TiO_2$

จากการทดลองที่วัด NO จากเครื่อง NO_x Analyzer นั้นคาดว่าเครื่องจะให้ค่า %NO Conversion สูงเกินจริง เนื่องจากเครื่อง NO_x Analyzer นั้นจะทำการเปลี่ยน NO ไปเป็น NO_2 แล้วจึงทำการวัดค่าความเข้มข้นของ NO_2 โดยการดูดกลืนคลื่นแสง ซึ่งเครื่อง NO_x Analyzer นั้นไม่ได้ทำการวัดแก๊สไนตรัสออกไซด์ แต่เนื่องจากในการทดลองที่อุณหภูมิมากกว่า $300^\circ C$ นั้นจาก

การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC พบว่ามีการเกิดแก๊สไนโตรสออกไซด์ จึงอาจทำให้ค่า %NO Conversion ที่ได้จากการทดลองโดยใช้เครื่อง NO_x Analyzer วัด NO ฆ่าออกของเครื่องปฏิกรณ์ นั้นอาจให้ผลสูงเกินจริง

จากการทดลองจากเครื่อง GC-2014 นั้น วัด NH₃ โดยที่ NH₃ ที่เข้าทำปฏิกิริยา หักลบ กับ NH₃ ที่ถูกออกซิไดซ์ จะเท่ากับ NH₃ จริงที่เข้าทำปฏิกิริยาการกำจัด NO จากสมการที่ 2.4 นั้น แสดงให้เห็นว่า NH₃ ที่เข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนนั้นสามารถเกิดเป็นแก๊สไนโตรเจนกับน้ำได้ โดยไม่จำเป็นต้องมี NO เป็นสารตั้งต้น ดังนั้นผลที่ได้จากเครื่อง GC-2014 อาจให้ผลที่ต่ำเกินจริง เพราะได้สมมติให้ NH₃ เกิดออกซิไดซ์กลายเป็น NO ทั้งหมด ซึ่งในความเป็นจริงแล้วจะมีแก๊ส บางส่วนกลายเป็นน้ำและ ไนโตรเจน



5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂ มีหลายปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

- ก. ช่วงกว้างของกราฟ
- ข. การเกิดปฏิกิริยา NH₃ ออกซิเดชันต่ำ
- ค. ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงคือ มีประสิทธิภาพในการกำจัด NO
- ง. คุณสมบัติในการกำจัด NO เหมาะสมกับคุณสมบัติของแก๊สขาออกที่ต้องการกำจัด
- จ. ปฏิกิริยา SO₂ ออกซิเดชัน คือ SO₂ ถูกออกซิไดซ์เป็น SO₃
- ฉ. ปฏิกิริยาการเกิด N₂O

เนื่องจากการทดลองนี้ยังขาดปัจจัยของการศึกษาปฏิกิริยา SO₂ ออกซิเดชัน จึงไม่สามารถหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับทุกปัจจัยได้

รายการอ้างอิง

- Aleman, L. J, Lietti, L, Ferlazzo, N, Forzatti, P, Busca, G, Giamello, E, Bregani, F.
Reactivity and Physicochemical of V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 De-NO_x Catalysts
Journal of catalysis 155 (1995): 117-130.
- Amiridis, M.D. Wachs, I.E., Deo, G., Jehng, J.M. and Kim, D.S. Reactivity of V_2O_5
catalysts of the selective catalytic reduction of NO by NH_3 : Influence of
vanadia loading, H_2O and SO_2 . Journal of catalysis 161 (1996): 247-253.
- Baartholomew, C.H. and Farrauto, R. J. Environmental Catalysis: Stationary Sources,
(n.p.): Wiley, 2010.
- Beretta, A., Orsenigo, G., Ferlazzo, N., Tronconi, E. and Forzatti, P. Analysis of the
Performance of Plate-Type Monolithic Catalysts for Selective Catalytic
Reduction DeNO_x Applications. Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998): 2623-
2633.
- Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. and Berti, F. Chemical and mechanistic aspects of the
selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A
review. Applied Catalysis B: Environmental 18 (1998): 1-36.
- Centi, G. and Perathoner, S. Selective Catalytic Reduction (SCR) Process on Metal
Oxides, (n.p.):Taylor & Francis Group, 2006.
- Curtin T. Selective Catalytic Reduction of NO_x , (n.p.):Taylor & Francis Group, 2006.
- Forzatti, P., Nova, I., Lietti, I., Casagrande, L., Acqua, D. and Giamello, E.
Characterization and reactivity of TiO_2 -supported MoO_3 DeNox SCR
catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 17 (1998): 245-258.
- Kaewbuddee C. Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia over V_2O_5 -
 WO_3 / TiO_2 , Master's Thesis. Department of Chemical Engineering,
Chulalongkorn University, 2009.
- Kamata, H., Ohara, H., Takahashi, K., Yukimura, A. and Seo, Yorimasa. SO_2 oxidation
over the V_2O_5 / TiO_2 SCR catalyst. Catalysis Letters 73 (2001): 79-83.

- Koebel, M., Elsener, M. and Madia, G. Reaction Pathways in the Selective catalytic reduction process with NO and NO₂ at low temperatures. Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001): 52-59.
- Nobe, K. and Wong, W.C. Reduction of NO with NH₃ on Al₂O₃- and TiO₂-Supported Metal Oxide Catalysts. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25 (1986): 179-186.
- Roy, S., Hegde, M.S. and Madras, G. Catalysis for NO_x abatement Applied Energy 86 (2009): 2283-2297.
- Sirisuk A. Photocatalytic Oxidation of Ethylene over Thin Films of Titanium Dioxide Supported on Glass Rings, Doctoral dissertation, Chemical Engineering, Madison, University of Wisconsin, 2003.
- Smirniotis, P.G., Ettireddy, P.R., Ettireddy, N., Mamedov, S. and Boolchand, P. Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃. Applied Catalysis B: Environmental 76 (2007): 123-134.
- Taweetik B. Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia over V₂O₅-MoO₃/TiO₂, Master's Thesis. Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, 2011
- Uddin, Md.A., Shimizu, K., Ishibe, K. and Sasaoka, E. Characteristics of the low temperature SCR of NO_x with NH₃ over TiO₂. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 309 (2009): 178-183.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

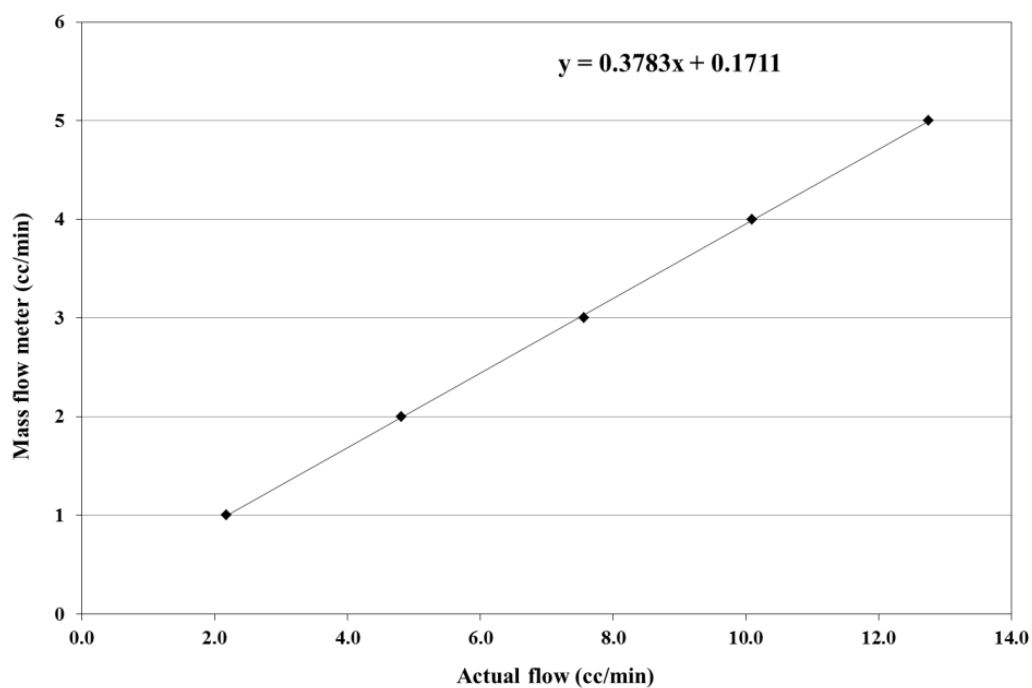
กราฟมาตรฐานของเครื่อง Mass flow meter เครื่อง NO_x Analyzer และเครื่อง GC-2014

ก.1 กราฟมาตรฐานของ Mass flow meter

องค์ประกอบของแก๊ส คือ NH₃ NO แก๊สออกซิเจน และแก๊สไนโตรเจน ทำการทดลองโดยการวัด Bubble flow จับเวลาการไหลตั้งแต่ 0 ml ถึง 5 ml

ก.1.1 NH₃ตารางที่ ก.1 ข้อมูลการวัด Bubble flow ของ NH₃

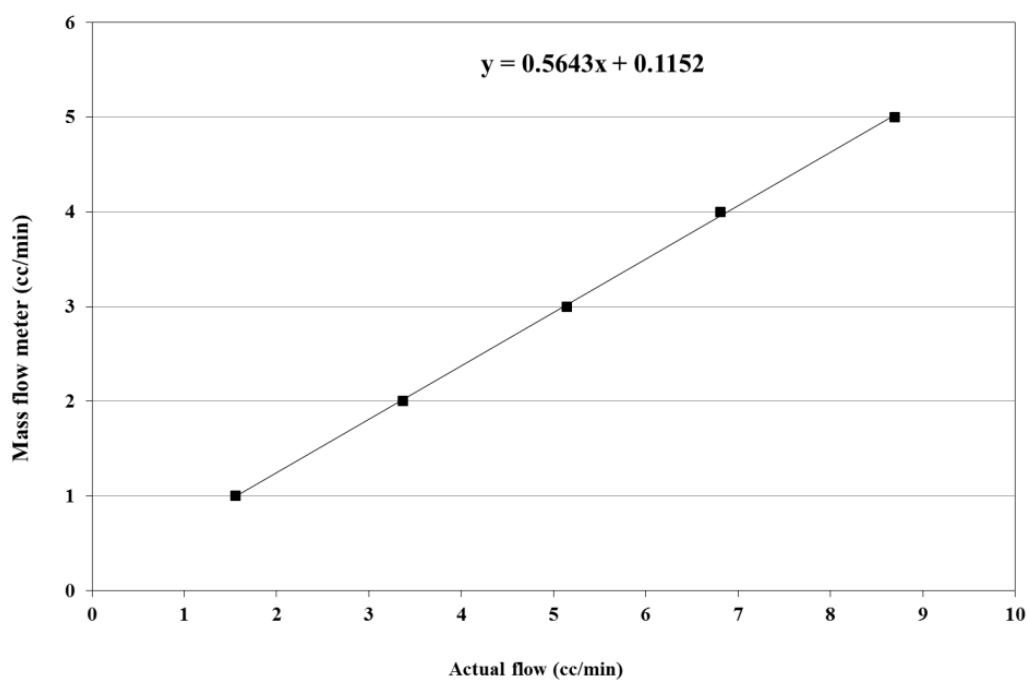
Mass flow meter (cc/min)	เวลา (sec)			เวลาเฉลี่ย (sec)	อัตราการ ไหลจริง (cc/min)
	#1	#2	#3		
1	54.62	54.91	55.91	55.15	2.17
2	25.03	24.91	24.88	24.94	4.81
3	16.09	15.69	15.84	15.87	7.56
4	11.97	11.84	11.87	11.89	10.09
5	9.38	9.47	9.38	9.41	12.75

ภาพที่ ก.1 กราฟมาตรฐานของ NH₃

ก.1.2 NO

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลการวัด Bubble flow ของ NO

Mass flow meter (cc/min)	เวลา (sec)			เวลาเฉลี่ย (sec)	อัตราการ ไหลจริง (cc/min)
	#1	#2	#3		
1	75.38	80.25	75.97	77.20	1.55
2	34.22	35.00	37.75	35.66	3.36
3	22.82	23.78	23.37	23.32	5.14
4	17.50	17.37	18.04	17.64	6.80
5	13.78	13.47	14.16	13.80	8.69

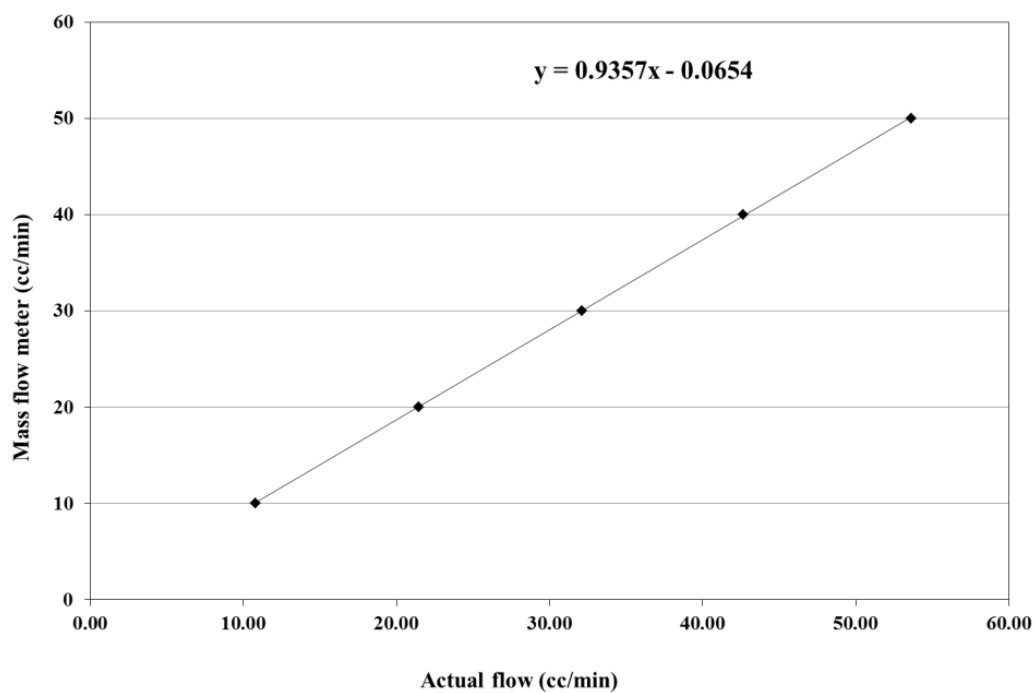


ภาพที่ ก.2 กราฟมาตรฐานของ NO

ก.1.3 แก๊สออกซิเจน

ตารางที่ ก.3 ข้อมูลการวัด Bubble flow ของแก๊สออกซิเจน

Mass flow meter (cc/min)	เวลา (sec)			เวลาเฉลี่ย (sec)	อัตราการ ไหลจริง (cc/min)
	#1	#2	#3		
1	55.56	55.5	55.44	55.50	10.81
2	28.00	27.97	28	27.99	21.44
3	18.85	18.75	18.44	18.68	32.12
4	14.07	14.1	14.03	14.07	42.65
5	11.13	11.18	11.25	11.19	53.64

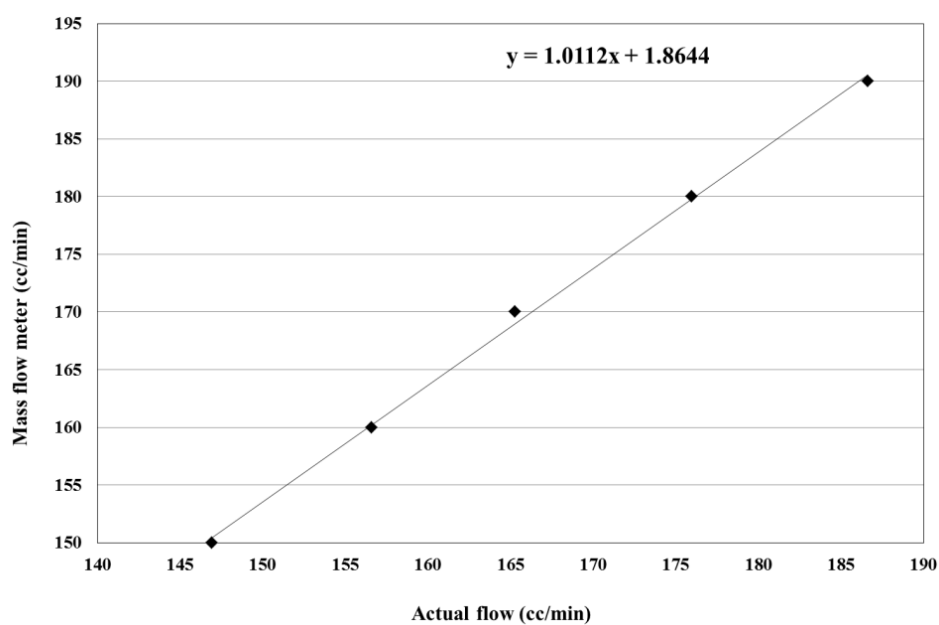


ภาพที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของแก๊สออกซิเจน

ก.1.4 แก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ ก.4 ข้อมูลการวัด Bubble flow ของแก๊สไนโตรเจน

Mass flow meter (cc/min)	เวลา (sec)			เวลาเฉลี่ย (sec)	อัตราการ ไหลจริง (cc/min)
	#1	#2	#3		
150	8	8	8	8	147
160	8	8	8	8	157
170	7	7	7	7	165
180	7	7	7	7	176
190	7	6	6	6	187



ภาพที่ ก.4 กราฟมาตรฐานแก๊สของไนโตรเจน

ก.2 กราฟมาตรฐานของเครื่อง NO_x analyzer

ตัวอย่างการคำนวณขององค์ประกอบแก๊สคือ NO 120 ppm NH₃ 120 ppm SO₂ 30 ppm แก๊สออกซิเจน 15% น้ำ 15% ทำสมดุลโดยแก๊สไนโตรเจน อัตราการของแก๊สรวม 200 ml/min และเพิ่มอากาศสำหรับเครื่อง NO_x analyzer 1250 ml/min

$$\begin{aligned} \text{อัตราการไหลทั้งหมด} &= 1250 + 200 &= & 1450 \text{ ml/min} \\ &= 1450/200 &= & 7.25 \text{ times} \end{aligned}$$

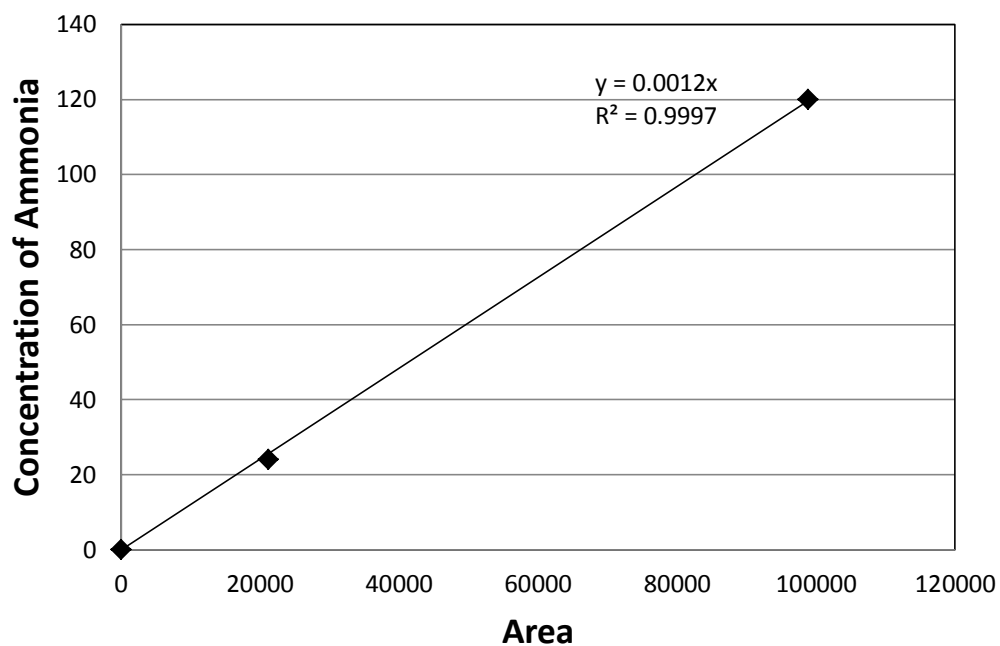
ดังนั้นหน้าจอของเครื่อง NO_x analyzer ควรจะแสดง = $120/7.25 = 16.55$ ppm ซึ่งเป็นค่าเทียบว่า ถ้าความเข้มข้นของ NO 120 ppm หน้าจอของเครื่อง NO_x analyzer ควรจะแสดง 16.55 ppm

ก.2.1 ขั้นตอนสำหรับการใช้เครื่อง NO_x analyzer

เมื่อเครื่อง NO_x analyzer แสดงหน้าจอว่า "Ready" หมายความว่าเครื่อง NO_x analyzer นั้นพร้อมที่จะ Calibrate แล้ว กดปุ่ม CAL หลังจากนั้นกดปุ่ม SPAN รอจนเครื่อง NO_x analyzer ให้ Calibrate เสร็จแล้ว จึงกดปุ่ม MAES เพื่อทำการทดลองวัดความเข้มข้นของ NO

ก.3 กราฟมาตรฐานของเครื่อง GC-2014

ในการทดลองทุกครั้งจะทำกราฟมาตรฐานของเครื่อง GC-2014 ทุกครั้ง ตัวอย่างกราฟมาตรฐานในการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W3Mo



ภาพที่ ก.5 กราฟมาตรฐานในการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา 3V3.5W3Mo ของเครื่อง GC-2014

ภาคผนวก ข

การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ข.1 สารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - WO_3 - MoO_3 / TiO_2

- สารตั้งต้น
- ผง Titania ที่เตรียมจากวิธี Solgel
 - Ammonium metavanadate 99.999% , NH_4VO_3 (Aldrich)
 - Ammonium metatungsten hydrate 99.99%
 $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (Aldrich)
 - Ammonium heptamolybdate
 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Aldrich)
 - Oxalic acid hydrate (Fluka)

ข.2 การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - WO_3 - MoO_3 / TiO_2

ตัวอย่างการคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $3V_7W_5Mo/TiO_2$ ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 g
เตรียมองค์ประกอบของโลหะดังนี้

$$\begin{array}{rclclcl}
 V_2O_5 & = & 0.03 \times 2 & = & 0.06 \text{ g} \\
 WO_3 & = & 0.07 \times 2 & = & 0.14 \text{ g} \\
 MoO_3 & = & 0.05 \times 2 & = & 0.10 \text{ g} \\
 TiO_2 & = & 2-(0.06+0.14+0.10) & = & 1.70 \text{ g}
 \end{array}$$

V_2O_5 0.06 g ซึ่งเตรียมได้จากสาร NH_4VO_3 น้ำหนักโมเลกุลของ NH_4VO_3 คือ 116.98 g/mole
และน้ำหนักโมเลกุลของ V_2O_5 คือ 181.88 g/mole

$$\begin{aligned}
 \text{NH}_4\text{VO}_3 \text{ ที่ต้องการ} &= \frac{\text{NH}_4\text{VO}_3 \times \text{Vanadium oxide required}}{(\text{MW of V}_2\text{O}_5)} \\
 &= \frac{116.98 \times 0.06 \times 2}{181.88} = 0.0772 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Oxalic acid hydrate ที่ต้องการ} &= \frac{0.06 \times 126.07}{181.88} = 0.0416 \text{ g}
 \end{aligned}$$

WO₃ 0.14 g เตรียมได้จากสาร (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O น้ำหนักโมเลกุลของ (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O คือ 2956.3 g/mole และน้ำหนักโมเลกุลของ WO₃ คือ 231.84 g/mole

$$\begin{aligned}
 (\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O} \text{ ที่ต้องการ} &= \frac{(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O} \times \text{Tungsten oxide required}}{(12 \times \text{MW of WO}_3)} \\
 &= \frac{2956.3 \times 0.14}{12 \times 231.84} = 0.1488 \text{ g}
 \end{aligned}$$

MoO₃ 0.10 g เตรียมได้จากสาร (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O น้ำหนักโมเลกุลของ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O คือ 1235.86 g/mole และน้ำหนักโมเลกุลของ MoO₃ คือ 143.94 g/mole

$$\begin{aligned}
 (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ที่ต้องการ} &= \frac{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \text{Molybdenum oxide required}}{(7 \times \text{MW of 143.94})} \\
 &= \frac{1235.86 \times 0.1}{7 \times 143.94} = 0.1226 \text{ g}
 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ค

ข้อมูลผลการทดลองการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ ค. 1 ข้อมูลผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง NO_x Analyzer

ปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	3V7W3Mo/TiO ₂	3V7W5Mo/TiO ₂	3V7W10Mo/TiO ₂
%NO conversion	100	10.12	9.33	6.785714286
	150	32.23	49.94	44.76190476
	200	60.53	83.55	82.73809524
	250	76.35	94.56	91.01190476
	300	83.88	97.67	90.17857143
	350	80.23	91.63	86.36904762
	400	68.76	76.31	64.28571429
	450	41.53	25.72	15.89285714

ตารางที่ ค.2 ข้อมูลผลการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเครื่อง GC-2014

ปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	3V3.5W3Mo/TiO ₂	3V3.5W5Mo/TiO ₂	3V3.5W10Mo/TiO ₂
NH ₃ Oxidation (ppm)	100	-	-	-
	150	-	-	-
	200	-	-	-
	250	-	-	-
	300	-	-	-
	350	-	18.57	9.99
	400	-	24.88	29.99
	450	20	76.07	43.37
%NO conversion	100	0.14	0	0
	150	11.58	17	1.76
	200	32.82	44	19.58
	250	42.13	51	28.72
	300	61.67	57	44.39
	350	65.13	13	62.83
	400	78.37	1.8	39.54
	450	50.13	-125	22.03

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวบงกช ปิยานันท์ภักษ์ เกิดเมื่อวันที่ 30 พฤศจิกายน พ.ศ. 2530 ในจังหวัดระยอง สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย จากโรงเรียนบ้านฉางกาญจนกุลวิทยา จังหวัดระยอง เมื่อปี พ.ศ. 2549 หลังจากนั้นได้รับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล จังหวัดนครปฐม ในปีการศึกษา พ.ศ. 2552 และได้ศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา พ.ศ. 2553

บทความวิจัย “The selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 using $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TS-1}$ ”
การประชุมวิชาการทางวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 21