

การเลือกกรดรีดิวซ์ไนโตรเจนมอนอกไซด์ในแก๊สไอเสียเครื่องยนต์กังหันแก๊สด้วยแอมโมเนีย

Selective Catalytic Reduction of NO in Gas Turbine Exhaust Gas with NH_3

ธราธร มงคลศรี* และ ชลิตา แก้วบุตรดี

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330 โทรศัพท์: 0-2218-6882 E-mail: tharathon.m@chula.ac.th

Tharathon Mongkhonsi* and Chalita Kaewbuddee

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University

Phayathai Road, Bangkok 10330, THAILAND. E-mail: tharathon.m@chula.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้นำเสนอผลการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ที่มีปริมาณโลหะ V และ W แตกต่างกันสำหรับการเลือกกรดรีดิวซ์ NO ด้วย NH_3 โดยใช้แก๊สไอเสียสังเคราะห์ที่มีองค์ประกอบเดียวกับไอเสียจากเครื่องยนต์กังหันแก๊สที่ใช้ในการผลิตไฟฟ้าที่มีปริมาณออกซิเจนในแก๊สสูงถึง 15% โดยปริมาตร การทดสอบกระทำในช่วงอุณหภูมิ 150-450°C พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W 4V5W และ 4V7W เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพราะให้ค่าความว่องไวสูงในช่วงอุณหภูมิการทำงานที่กว้างทั้งในภาวะที่มีและไม่มีไอน้ำ

คำสำคัญ: ไนโตรเจนมอนอกไซด์, ไนตริกออกไซด์, ตัวเร่งปฏิกิริยา, การเลือกกรดรีดิวซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา, V_2O_5

Abstract

This research presents the development of metal oxide catalysts $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ having different amount of V and W for the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH_3 . The simulated exhaust gas has the same composition as the exhaust gas of a gas turbine power plant having O_2 content as high as 15 %vol. The experiment is carried out in the reaction temperature range 150-450°C. The experimental results show that under the operating conditions studied in this research

the catalysts 3V7W, 4V5W, and 4V7W are suitable due to their high activity and wide operating temperature both in the presence and the absence of water vapour.

Keywords: Nitrogen monoxide, nitric oxide, catalyst, selective catalytic reduction, V_2O_5

1. บทนำ

ปัจจุบันการผลิตไฟฟ้าในประเทศไทยใช้แก๊สธรรมชาติเป็นเชื้อเพลิงหลักตัวหนึ่ง การผลิตไฟฟ้าด้วยแก๊สธรรมชาตินิยมใช้วัฏจักรร่วม (combined cycle) ซึ่งประกอบด้วยกังหันแก๊ส (gas turbine) ทำงานร่วมกับกังหันไอน้ำ (steam turbine)

การทำงานของวัฏจักรร่วมเริ่มจากการอัดอากาศให้มีความดันสูง จากนั้นป้อนแก๊สธรรมชาติเข้าไปเผาไหม้กับอากาศความดันสูงนั้นกลายเป็นแก๊สร้อนอุณหภูมิสูงมากและความดันสูง และส่งต่อแก๊สนั้นไปขับเคลื่อนกังหันแก๊สเพื่อผลิตไฟฟ้าในขั้นตอนแรก ตามด้วยการนำความร้อนที่ยังคงเหลืออยู่มากในแก๊สร้อนนี้ไปผลิตไอน้ำเพื่อนำไปขับเคลื่อนกังหันไอน้ำเพื่อผลิตไฟฟ้าในขั้นตอนที่สอง จุดเด่นของการใช้วัฏจักรร่วมคือมีประสิทธิภาพด้านการใช้พลังงานที่สูงกว่าการใช้วัฏจักรกังหันแก๊สหรือกังหันไอน้ำเพียงอย่างเดียว

ในทางปฏิบัตินั้นเพื่อให้ประสิทธิภาพของวัฏจักรกำลังสูงที่สุด จึงต้องหาทางเผาเชื้อเพลิงให้ได้แก๊สร้อนที่มีอุณหภูมิสูงที่สุดเท่าที่จะทำได้ ในทางปฏิบัติการเผาเชื้อเพลิง

(ไม่ว่าจะเป็นแก๊สธรรมชาติ น้ำมัน หรือถ่านหิน) เพื่อการผลิตไอน้ำจะใช้อากาศในปริมาณอากาศที่มากเกินไปสำหรับการเผาไหม้เชื้อเพลิงให้สมบูรณ์เพียงเล็กน้อย กล่าวคือ O_2 ที่เหลืออยู่ในแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้จะอยู่ในระดับที่ต่ำกว่า 2 %vol แต่สำหรับเครื่องยนต์กังหันแก๊สนั้น ด้วยข้อจำกัดของการทำงานทำให้ไอเสียที่ออกมาจากเครื่องยนต์กังหันแก๊สนั้นจะมี O_2 เหลือเหลืออยู่ไม่ต่ำกว่า 10 %vol

ที่อุณหภูมิสูง ออกซิเจนที่เหลือจากการเผาไหม้และในโตรเจนในอากาศจะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบในโตรเจนออกไซด์ต่าง ๆ (เช่น NO N_2O และ NO_2) ที่เรียกรวมกันว่า NO_x สารประกอบในโตรเจนออกไซด์เหล่านี้ไม่เพียงแต่จะเป็นแก๊สเรือนกระจกแต่ยังสามารถรวมตัวกับน้ำและทำให้เกิดฝนกรดได้

การลด NO_x ที่ปลดปล่อยออกจากแหล่งกำเนิดอยู่กับที่ (เช่น โรงไฟฟ้า) กระทำได้โดยการออกแบบระบบการเผาไหม้ที่เหมาะสมซึ่งเป็นการลดการเกิด และการกำจัด NO_x ที่เกิดก่อนจะปล่อยแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้ออกสู่บรรยากาศ วิธีการกำจัด NO_x จากแก๊สไอเสียที่ปลดปล่อยออกจากแหล่งกำเนิดอยู่กับที่ที่นิยมในปัจจุบันคือการให้ NO_x ทำปฏิกิริยากับแก๊ส NH_3 ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย ซึ่งในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมจะทำให้ NO_x สลายตัวกลายเป็นน้ำและแก๊สไนโตรเจน แต่ถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้ NH_3 ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและเกิดเป็น NO_x แทน และถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไปปฏิกิริยาการกำจัด NO_x ก็จะไม่เกิด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ใน ช่วงแรกได้แก่สารประกอบโลหะออกไซด์ของวาเนเดียม (V_2O_5) ที่เคลือบลงบนตัวรองรับต่าง ๆ เช่น Al_2O_3 (ในกรณีที่แก๊สไอเสียไม่มี SO_2 ปน) และ TiO_2 (ในกรณีที่แก๊สไอเสียมี SO_2 ปน) ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 นั้นทำงานกำจัด NO_x ได้ดีในแก๊สไอเสียที่มี SO_2 ปนเพราะไม่ถูกทำลายด้วย SO_2 แต่ V_2O_5 นั้นสามารถออกซิไดซ์ SO_2 ให้กลายเป็น SO_3 ได้ ซึ่งเมื่อผสมกับน้ำจะกลายเป็นกรดกำมะถัน (H_2SO_4) ที่มีฤทธิ์กัดกร่อนรุนแรง

เพื่อที่จะลดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ SO_2 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ จำเป็นที่จะต้องลดปริมาณ V_2O_5 ในตัวเร่งปฏิกิริยาให้ต่ำลง แต่การลดปริมาณ V_2O_5 ให้

ต่ำลงจะไปทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงไปด้วย ดังนั้นเพื่อคงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอาไว้จึงต้องเติมโลหะตัวอื่นลงไปชดเชย โลหะตัวหนึ่งที่นิยมนำมาเติมชดเชยคือทังสเตน (W) ทั้งนี้เป็นเพราะให้ความว่องไวในการกำจัด NO_x ที่ดี และช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานที่อุณหภูมิได้สูงมากขึ้นโดยไปลดการเกิดการออกซิไดซ์ NH_3 กลายเป็น NO_x ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ NH_3 กลายเป็น NO_x นี้เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์ เพราะนอกจากทำให้สูญเสีย NH_3 ที่ต้องใช้ในการกำจัด NO_x แล้วยังเป็นการเพิ่มปริมาณ NO_x ในแก๊สขาออก ซึ่งถ้าหากปฏิกิริยานี้เกิดรุนแรงมากก็จะทำให้ปริมาณ NO_x ในแก๊สขาออกนั้นสูงกว่าปริมาณ NO_x ในแก๊สขาเข้าได้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อลด NO_x ในยุคแรกนั้นมุ่งเน้นไปที่การลด NO_x ในแก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้น O_2 ต่ำ กล่าวคือไม่เกิน 3 %vol ซึ่งเป็นลักษณะของแก๊สที่ได้จากการเผาเชื้อเพลิงในเตาเผาเพื่อผลิตไอน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะมี V_2O_5 เป็นองค์ประกอบหลักร่วมกับออกไซด์ของโลหะตัวอื่น [1,2] ทั้งนี้เพราะ V_2O_5 ทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิแก๊สที่เรียกว่าต่ำ-ปานกลาง หรือต่ำกว่า $450^\circ C$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิแก๊สที่ปล่อยออกมาจากเตาเผาเชื้อเพลิง

แต่แก๊สปล่อยทิ้งที่ออกมาจากเครื่องยนต์กังหันแก๊สนั้นจะมีอุณหภูมิที่สูงกว่ามาก กล่าวคือสูงเกินกว่า $500^\circ C$ ซึ่งสูงเกินกว่าที่ V_2O_5 จะทนได้ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อกำจัด NO_x จากไอเสียของเครื่องยนต์กังหันแก๊สจึงใช้ WO_3 เป็นองค์ประกอบหลักโดยมีปริมาณ V_2O_5 อยู่เล็กน้อยหรือไม่มีเลย นอกจากนี้ความเข้มข้นของ O_2 ในแก๊สปล่อยทิ้งยังสูงมากด้วย (เกินกว่า 12 %vol) [3,4] และเนื่องจากแก๊สธรรมชาตินั้นมีปริมาณไฮโดรเจนในโมเลกุลที่สูง ทำให้แก๊สร้อนจากการเผาไหม้มีความเข้มข้นไอน้ำสูงตามไปด้วย

เป็นที่ทราบกันมานานแล้วว่าสารประกอบโลหะออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า นั้น โครงสร้างของสารประกอบโลหะออกไซด์จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารรีดิวซ์ และความเข้มข้นของสารออกซิไดซ์ [5] ในกรณีของปฏิกิริยา SCR นี้สารรีดิวซ์คือ NH_3 ส่วนสารออกซิไดซ์คือ O_2 แต่เนื่องจากปริมาณสารรีดิวซ์นั้นต่ำมากเมื่อ

เทียบกับปริมาณ O_2 ดังนั้นในปฏิกิริยา SCR จึงถือได้ว่า โครงสร้างของสารประกอบโลหะออกไซด์จะขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิและความเข้มข้นของ O_2 เท่านั้น

นอกจากนี้ยังเป็นที่ยอมรับทั่วไปว่าในกรณีของ สารประกอบโลหะออกไซด์ที่ไอออนโลหะมีเลขออกซิเดชัน สูงสุดนั้น (เช่น V_2O_5 และ WO_3) เมื่อได้รับความร้อนจะ สลายตัวกลายเป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ที่ไอออนโลหะ มีเลขออกซิเดชันลดลง [6] และสารประกอบโลหะออกไซด์ที่ ไอออนโลหะมีเลขออกซิเดชันลดลงนั้นสามารถกลับไปเป็น สารประกอบโลหะออกไซด์ที่ไอออนโลหะมีเลขออกซิเดชัน สูงได้ด้วยการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในเฟสแก๊ส (กล่าวคือ V_2O_5 สามารถสลายตัวกลายเป็น V_2O_4 ได้ด้วยความร้อน แต่ ในขณะเดียวกัน V_2O_5 ที่เกิดขึ้นก็สามารถกลับไปเป็น V_2O_5 ได้ ด้วยการทำปฏิกิริยากับ O_2 ในเฟสแก๊ส) ด้วยเหตุนี้ที่ภาวะการ ทำปฏิกิริยานี้ โครงสร้างของสารประกอบโลหะ ออกไซด์ในขณะทำปฏิกิริยา SCR จึงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการทำ ปฏิกิริยาและความเข้มข้นของ O_2

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อทำงานได้ดีกับไอ เสี่ยงจากเครื่องยนต์กังหันแก๊สที่มีความเข้มข้น O_2 สูงนั้นไม่มีความว่องไวในการทำงานที่อุณหภูมิต่ำ-ปานกลาง แต่ใน ขณะเดียวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อทำงาน ในช่วงอุณหภูมิต่ำ-ปานกลางออกแบบมาเพื่อทำงานใน บรรยากาศที่ความเข้มข้น O_2 ต่ำ แต่แก๊สไอเสียที่ออกมาจาก ระบบผลิตไฟฟ้าด้วยวัฏจักรร่วมนั้นเป็นแก๊สพลอยทิ้งที่มี อุณหภูมิต่ำ-ปานกลาง แต่มีความเข้มข้น O_2 สูง คำถามที่ เกิดขึ้นคือตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อทำงานในช่วง อุณหภูมิต่ำ-ปานกลางเพื่อทำงานในบรรยากาศที่ความเข้มข้น O_2 ต่ำนั้นสามารถทำงานได้ดีในบรรยากาศที่ความเข้มข้น O_2 สูงได้หรือไม่

ด้วยเหตุผลที่ได้กล่าวมางานวิจัยนี้จึงได้ทำการ ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะออกไซด์ผสม V_2O_5 และ WO_3 บนตัวรองรับ TiO_2 (V_2O_5 - WO_3 / TiO_2) ที่มี ปริมาณโลหะ V และ W แตกต่างกันเพื่อทำการประเมิน สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวในการกำจัด NO_x จาก แก๊สไอเสียที่มีอุณหภูมิต่ำ-ปานกลาง แต่มีความเข้มข้น O_2 สูง

2. การทดลอง

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์

TiO_2 (เฟส anatase) ที่ใช้เป็นตัวรองรับเตรียมด้วยวิธี sol-gel [7] โดยใช้ titanium isopropoxide เป็นสารตั้งต้น เพื่อให้ได้ TiO_2 ที่มีพื้นที่ผิวสูงสำหรับการเคลือบฝังในชั้นตอน ถัดไป จึงจำกัดอุณหภูมิการเผา titania sol ในอากาศไว้ที่ $350^\circ C$ เป็นเวลานานเพียงแค่ 2 ชั่วโมง

การเติมโลหะ V และ W ลงไปบนตัวรองรับ TiO_2 ที่ เตรียมขึ้นใช้วิธีการเคลือบฝังด้วยเทคนิคเปียกพอดี้พื้นผิว (incipient wetness impregnation) โดยเริ่มจากการเติม สารละลายเกลือโลหะ V ลงบน TiO_2 ที่ใช้เป็นตัวรองรับก่อน (ใช้เกลือ NH_4VO_3) จากนั้นนำไปอบแห้ง ตามด้วยการเติม สารละลายเกลือโลหะ W (ใช้เกลือ $(NH_4)_6W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) ลง บนผง TiO_2 ที่ผ่านการเติมเกลือโลหะ V แล้ว จากนั้นนำไป อบแห้งเป็นครั้งที่สอง การอบแห้งแต่ละครั้งกระทำที่อุณหภูมิ $120^\circ C$ เป็นเวลานาน 12 ชั่วโมง และเมื่อเสร็จสิ้นการอบแห้ง ครั้งที่สองจึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปเผาในอากาศที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ โดยเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา $10^\circ C/min$ และคงไว้ที่ อุณหภูมิ $500^\circ C$ เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง

วัดปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 ที่เตรียมได้โดยเครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100 DV วัดเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวอย่างเป็นผงด้วย เครื่อง X-ray diffractometer SIEMENS D-5000 และวัดพื้นที่ ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2020

2.2 การทำปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการรีดิวซ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH_3 (ปฏิกิริยา SCR) บนตัวเร่งปฏิกิริยา V-W-Mo/ TiO_2 ที่เตรียมได้ นั้นกระทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed) ที่ทำจาก ท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (SS304) ขนาด 3/8" เส้นผ่านศูนย์กลาง ภายใน 7 mm องค์ประกอบของแก๊สที่ใช้ในการทดลองได้มา จากองค์ประกอบของแก๊สพลอยทิ้งจริงจากโรงไฟฟ้าที่ผลิต ไฟฟ้าด้วยกังหันแก๊ส ซึ่งประกอบด้วยแก๊สต่าง ๆ ที่ความ เข้มข้นดังนี้คือ NO 120 ppm NH_3 120 ppm O_2 15 %vol ไอ

น้ำ 5-15 %vol (ถ้ามี) และทำสมดุลด้วยแก๊ส N_2 อัตราการไหลรวมของแก๊สในระบบเท่ากับ 200 ml/min อัตราการไหลของแก๊สแต่ละตัวควบคุมด้วยเครื่องควบคุมอัตราการไหล

ในการทดลองจะทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 g ในเครื่องปฏิกรณ์โดยให้อยู่ตรงกลางระหว่าง Quartz wool จากนั้นติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์เข้าในเตาให้ความร้อน อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วง 100-450°C โดยเริ่มทำการทดลองจากอุณหภูมิ 100°C และเพิ่มขึ้นขั้นละ 50°C

การประเมินค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยากระทำโดยการวัดปริมาณ NO ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้เครื่องวัดแก๊ส NOx analyzer Shimadzu NOA-7000 โดยเครื่อง NOA-7000 ทำการดึงตัวอย่างแก๊สมาวิเคราะห์อย่างต่อเนื่อง ที่แต่ละอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเมื่อพบว่าค่าความเข้มข้น NO ที่วัดได้นั้นคงที่แล้ว ก็จะเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาไปยังค่าถัดไป ค่า %NO conversion คำนวณจากสมการข้างล่างดังนี้

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

เมื่อ $NO_{\text{เข้า}}$ คือความเข้มข้นของ NO ที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ และ $NO_{\text{ออก}}$ คือความเข้มข้นของ NO ด้านขาออกของเครื่องปฏิกรณ์

การทดลองในช่วงแรกเป็นการทดสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะ V และ W แตกต่างกัน โดยทำการทดสอบในภาวะที่ไม่มีไอน้ำในแก๊ส จากนั้นจะใช้ผลการทดลองที่ได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมรรถนะที่เหมาะสมมาทดสอบต่อในภาวะที่มีความเข้มข้นไอน้ำในแก๊สที่แตกต่างกัน

3. ผลการทดลองและการอภิปราย

3.1 คุณสมบัติทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณโลหะ V และ W (คิดในรูปสารประกอบออกไซด์ V_2O_5 และ WO_3) และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ ที่เตรียมขึ้นแสดงไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปริมาณโลหะ V และ W (คิดในรูปของสารประกอบออกไซด์) และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - WO_3 /TiO₂ ที่เตรียมขึ้น

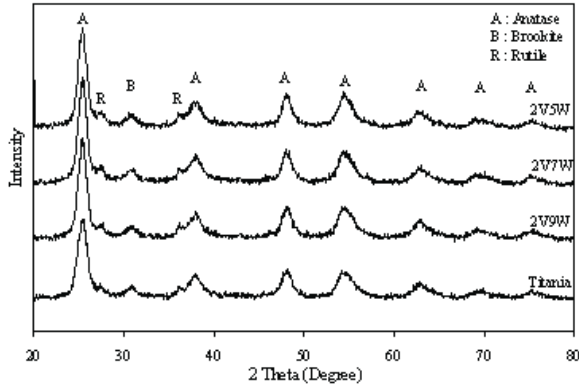
ตัวเร่งปฏิกิริยา	V_2O_5 wt%	WO_3 wt%	พื้นที่ผิว (m ² /g)
TiO ₂	-	-	132.5
2V5W	1.57	5.43	105.6
2V7W	1.64	7.36	104.9
2V9W	1.74	9.26	110.1
3V5W	2.89	5.11	105.0
3V7W	3.02	6.98	107.9
3V9W	3.12	8.88	108.6
4V5W	4.08	4.91	105.2
4V7W	4.31	6.69	106.7
4V9W	4.48	8.52	105.0

จะเห็นว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะต่ำกว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับ (TiO₂) ที่เตรียมได้เล็กน้อย สาเหตุหลักมาจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเผาที่อุณหภูมิ 500°C ซ้ำอีกสองครั้ง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าที่ใช้ในการเผา titania sol ให้กลายเป็น TiO₂ ทำให้โครงสร้างตัวรองรับบางส่วนที่ยังเปลี่ยนสภาพไม่สมบูรณ์เกิดการหลอมรวมตัวกัน

ส่วนประเด็นที่ว่า การลดลงของพื้นที่ผิวเกิดจากการที่สารประกอบโลหะที่เติมเข้าไปไปอุดตันรูพรุนนั้นไม่น่าจะเป็นสาเหตุ เพราะเมื่อพิจารณาจากปริมาณโลหะที่เติมและพื้นที่ผิวที่วัดได้จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่มีการเติมโลหะเข้าไบนั้นมีพื้นที่ผิวอยู่ในระดับเดียวกัน คือประมาณ 105-110 m²/g โดยไม่ขึ้นกับปริมาณโลหะที่เติม

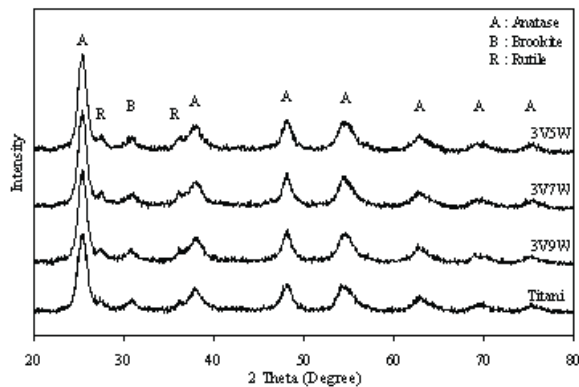
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการหักเหรังสีเอ็กซ์ (XRD) แสดงไว้ในรูปที่ 1-3 พบว่ามีแค่ฟิสิกของ TiO₂ เท่านั้นที่ปรากฏชัด เฟสที่เด่นชัดของ TiO₂ คือ anatase โดยมีเฟส rutile และ brookite ปะปนอยู่เล็กน้อย การที่ไม่มีสัญญาณของ V_2O_5 และ WO_3 ปรากฏแสดงว่า V_2O_5 และ WO_3 ที่เติมลงไปนั้นไม่ได้ก่อตัวเป็นผลึกขนาดใหญ่ที่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค XRD แต่อาจก่อตัวเป็นผลึกขนาดเล็กที่ไม่สามารถ

ตรวจจับได้ด้วยเทคนิค XRD หรือเป็นเพียงโครงสร้าง
อสัณฐานที่แผ่กระจายอยู่บนพื้นผิว TiO_2



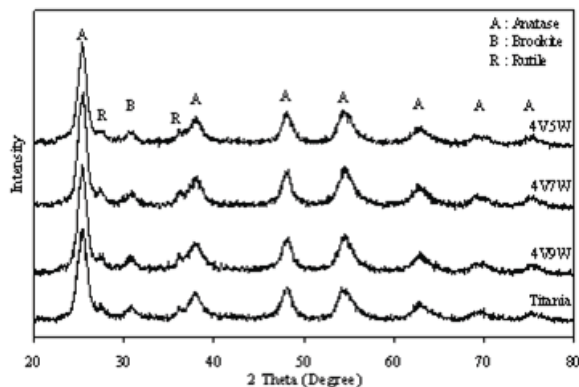
รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

2VxW



รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3VxW



รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

4VxW

3.2 การทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยา SCR ในภาวะที่ไม่มีไอน้ำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นทั้ง 9 ตัวได้รับการทดสอบสมรรถนะในการกำจัด NO_x ในช่วงอุณหภูมิ 100-450°C ในภาวะที่ไม่มีไอน้ำในแก๊สผสม จากผลการทดลองที่แสดงไว้ในรูปที่ 4-6 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีพฤติกรรมในการทำปฏิกิริยาที่เหมือนกันคือ จะให้ค่าความว่องไวในการกำจัด NO ค่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200°C (ดูได้จากค่า %NO conversion ที่ต่ำ) แต่ค่าความว่องไวจะเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นถึงระดับหนึ่ง แต่ถ้าอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงเกิน 350°C จะพบว่าค่า %NO conversion จะลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว

ค่า %NO conversion ที่ต่ำในช่วงอุณหภูมิต่ำและในช่วงอุณหภูมิสูงนั้นเกิดจากสาเหตุที่แตกต่างกัน ในการเกิดปฏิกิริยา SCR นั้น โมเลกุล NH_3 จะต้องลงมาเกาะบนพื้นผิวดำเร่งปฏิกิริยาก่อน จากนั้นโมเลกุล NO ในเฟสแก๊สจะวิ่งเข้ามาชนโมเลกุล NH_3 บนพื้นผิวดำเร่งปฏิกิริยาเกิดการสลายตัวกลายเป็น N_2 และ H_2O อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะ

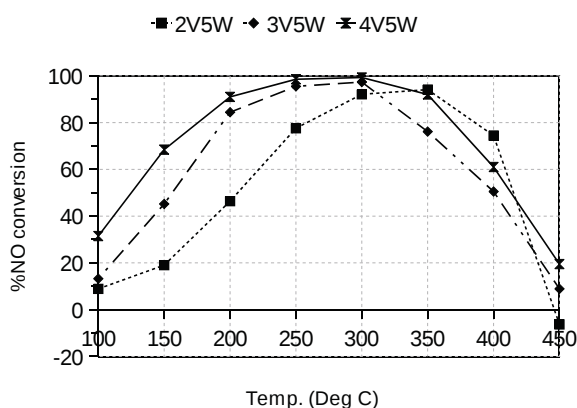
(ก) แปรผันกับจำนวนโมเลกุล NH_3 บนพื้นผิวดำเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่วนนี้ขึ้นกับปริมาณโลหะที่เติมเข้าไปและโครงสร้างของสารประกอบโลหะออกไซด์ที่เกิดขึ้น ตรงจุดนี้ จะเห็นได้ว่าที่ปริมาณ W คงที่นั้น การเพิ่มปริมาณ V จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำ และ

(ข) แปรผกผันกับความแข็งแรงแรงในการดูดซับบนพื้นผิว ซึ่งมีความแข็งแรงมากที่อุณหภูมิต่ำ แต่ความแข็งแรงนี้จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ถ้าโมเลกุล NH_3 ยึดจับกับพื้นผิวด้วยพันธะที่แข็งแรงมากเกินไปโมเลกุล NH_3 จะพอใจที่จะสร้างพันธะยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวมากกว่าที่จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุล NO ที่วิ่งเข้ามาชน ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้น้อย แต่ถ้าความแข็งแรงในการยึดเหนี่ยวนั้นต่ำเกินไป จำนวนโมเลกุล NH_3 บนพื้นผิวก็จะต่ำ ปฏิกิริยาที่จะเกิดได้น้อยเช่นเดียวกัน พฤติกรรมนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อ "Volcano effect" [8]

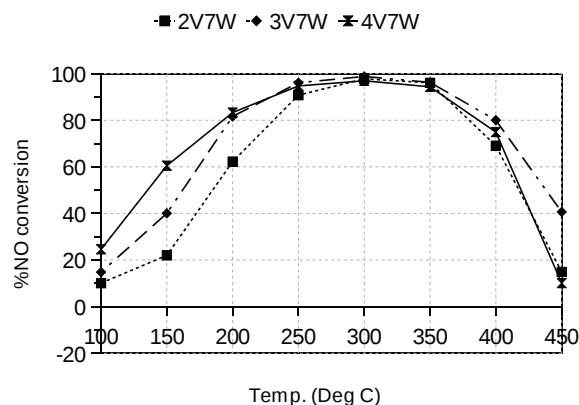
ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ต่ำนั้นแม้ว่าจะมีจำนวนโมเลกุล NH_3 บนพื้นผิวมาก แต่ความแข็งแรงในการยึดเกาะระหว่างโมเลกุล NH_3 กับพื้นผิวนั้นสูงเกินไป ปฏิกิริยาจึงเกิด

ได้น้อย (ตามเหตุผลข้อ (ก)) การเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาจะปลดความตึงเครียดลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (ตามเหตุผลข้อ (ข)) ทำให้เราเห็นค่า %NO conversion เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 250-300°C

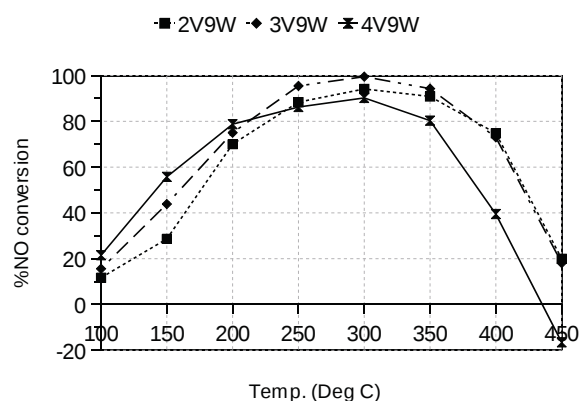
การที่ค่า %NO conversion ลดต่ำลงที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C เกิดจากสาเหตุที่แตกต่างออกไป ที่อุณหภูมิสูง NH_3 ส่วนหนึ่งจะทำปฏิกิริยากับ O_2 ในแก๊สเกิดเป็น NO ขึ้นแทนปฏิกิริยานี้จะยิ่งเกิดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ปฏิกิริยานี้เกิดได้ทั้งบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์) และในเฟสแก๊ส (ปฏิกิริยาเอกพันธุ์) ส่วนที่เกิดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ส่วนที่เกิดในเฟสแก๊สนั้นจะไม่ขึ้นอยู่กับชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อปริมาณ NH_3 ที่เกิดเป็น NO นี้มากกว่าส่วนที่ทำปฏิกิริยากำจัด NO จะทำให้ค่า %NO conversion ติดลบได้



รูปที่ 4 กราฟความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา xV5W ที่มีปริมาณ V_2O_5 แตกต่างกันในภาวะที่ไม่มีไอน้ำ



รูปที่ 5 กราฟความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา xV7W ที่มีปริมาณ V_2O_5 แตกต่างกันในภาวะที่ไม่มีไอน้ำ



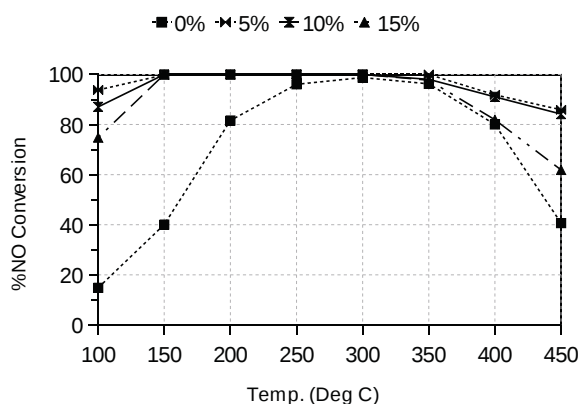
รูปที่ 6 กราฟความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา xV9W ที่มีปริมาณ V_2O_5 แตกต่างกันในภาวะที่ไม่มีไอน้ำ

การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำไปศึกษาในขั้นตอนต่อไปนั้นจะพิจารณาจากความว่องไวในการกำจัด NO ที่ควรต้องสูงทั้งในช่วงอุณหภูมิต่ำและสูง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่กว้าง จากการพิจารณาผลในรูปที่ 4-6 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ตัวที่เข้าเกณฑ์ดังกล่าวและต่างมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันคือตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W 4V5W และ 4V7W ด้วยเหตุนี้การทดสอบในขั้นตอนต่อไปในภาวะที่มีไอน้ำจึงเลือกเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ตัวนี้ไปทำการทดสอบ

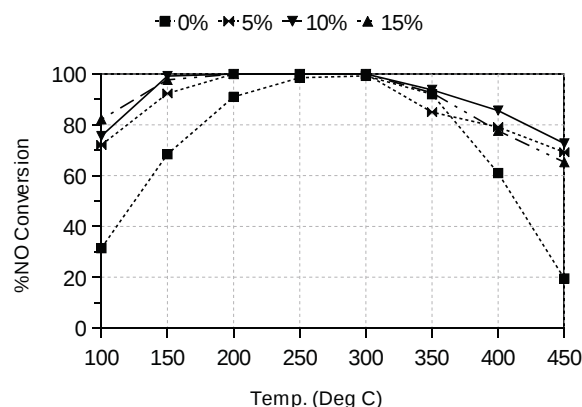
3.3 การทดสอบความว่องไวในการทำปฏิกิริยา SCR ในภาวะที่มีไอน้ำที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

การทดสอบผลของไอน้ำต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W 4V5W และ 4V7W จะทดสอบที่ความเข้มข้นไอน้ำ 3 ความเข้มข้นด้วยกัน คือ 5 %vol 10 %vol และ 15 %vol ผลการทดลองแสดงไว้ในรูปที่ 7-9

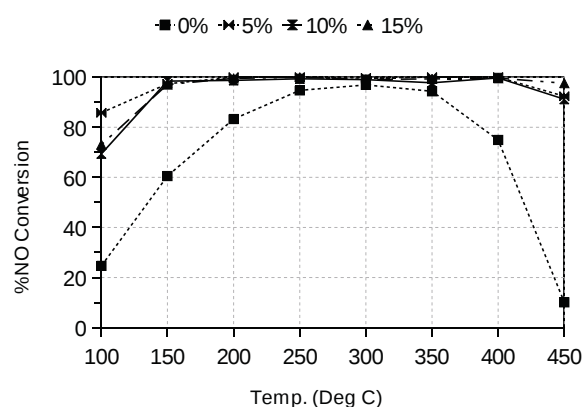
ในภาวะที่มีไอน้ำพบว่าไอน้ำส่งผลในทางบวกต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยากำจัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W 4V5W และ 4V7W ทั้งสามตัว กล่าวคือค่าความว่องไวในการกำจัด NO เพิ่มขึ้นทั้งในช่วงอุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง การเพิ่มความเข้มข้นไอน้ำจาก 0 %vol เป็น 5 %vol ทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงอย่างมาก ในขณะที่การเพิ่มความเข้มข้นไอน้ำในช่วง 5 vol% ถึง 15 vol% นั้นไม่ส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาเท่าใดนัก



รูปที่ 7 ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 3V7W ที่ความเข้มข้นไอน้ำแตกต่างกัน (%vol)



รูปที่ 8 ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 4V5W ที่ความเข้มข้นไอน้ำแตกต่างกัน (%vol)



รูปที่ 9 ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 4V7W ที่ความเข้มข้นไอน้ำแตกต่างกัน (%vol)

แม้ว่างานวิจัยบางงานจะรายงานว่าน้ำแย่งขันดูดซับกับ NH_3 บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การเกิดปฏิกิริยา SCR ลดต่ำลงในภาวะที่มีไอน้ำ [9,10] แต่ก็มีรายงานว่า การดูดซับของน้ำบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้เกิดตำแหน่งกรด Brönsted [11,12] เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวในขณะที่ตำแหน่งกรด Lewis นั้นค่อนข้างไม่เปลี่ยนแปลง [12]

ในงานวิจัยนี้เหตุผลที่ทำให้ค่าความว่องไวเพิ่มสูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำคาดว่าเพราะการดูดซับโมเลกุลน้ำบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะตำแหน่งกรด Brönsted

[12] ทำให้ปริมาณ NH_3 บนพื้นผิวเพิ่มมากขึ้น การเกิดปฏิกิริยากำจัด NO จึงเพิ่มสูงตามไปด้วย

ส่วนที่อุณหภูมิสูงนั้นคาดว่าสาเหตุเป็นเพราะโมเลกุลน้ำแย่งเกิดการดูดซับกับโมเลกุล NH_3 บนตำแหน่งที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ NH_3 ไปเป็น NO ทำให้ปฏิกิริยาการสูญเสีย NH_3 ไปเป็น NO ลดลงและเหลือ NH_3 สำหรับปฏิกิริยากำจัด NO เพิ่มมากขึ้น แต่การที่ยังคงเห็น NO ในแก๊สขาออกก็เพราะที่อุณหภูมิสูง NH_3 ส่วนหนึ่งสามารถทำปฏิกิริยาโดยตรงกับ O_2 ในเฟสแก๊สกลายเป็น NO โดยไม่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาลังนี้เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้

บทบาทของ W นั้นไม่ชัดเจนในภาวะที่ไม่มีไอน้ำ แต่ในภาวะที่มีไอน้ำจะเห็นว่า W ช่วยทำให้การกำจัด NO ในช่วงอุณหภูมิสูงดีขึ้น ถ้าพิจารณาโดยใช้ค่า %NO conversion ในภาวะที่มีไอน้ำเป็นเกณฑ์ตัดสินจะพบว่าสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียงลำดับดังนี้คือ $4\text{V}7\text{W} > 3\text{V}7\text{W} > 4\text{V}5\text{W}$ ซึ่งจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณโลหะ W สูงกว่าจะให้ค่า %NO conversion ที่ดีกว่า แต่ก่อนที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานได้นั้นยังต้องมีการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญอีกปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ SO_2 ไปเป็น SO_3

SO_2 เป็นแก๊สตัวหนึ่งที่เกิดจากการเผาไหม้ H_2S และสารประกอบกำมะถันอินทรีย์ (organic sulphur) ที่ปนเปื้อนอยู่ในแก๊สธรรมชาติ SO_2 เป็นแก๊สกรดที่ไม่ได้มีฤทธิ์กัดกร่อนรุนแรง แต่เป็นที่ทราบทั่วไปว่า V_2O_5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความไวสูงในการออกซิไดซ์ SO_2 ไปเป็น SO_3 องค์ประกอบและใช้กันทั่วไปในกระบวนการผลิตกรดกำมะถัน [13] ปฏิกิริยาการเกิด SO_3 นี้เป็นปฏิกิริยาเกิดคู่ขนานกับปฏิกิริยา SCR SO_3 เมื่อละลายนํ้านอกจากจะเป็นแก๊สกรดที่มีฤทธิ์กัดกร่อนรุนแรงกว่า SO_2 ยังสามารถรวมกับ NH_3 และไอน้ำที่ควบแน่นกลายเป็นสารประกอบ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ที่เมื่อเย็นตัวลงจะเป็นของแข็งอุดตันระบบท่อทางออกของระบบระบายแก๊สทิ้งได้ [14]

4. สรุป

งานวิจัยนี้ได้นำเสนอผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ที่มีปริมาณโลหะ V และ W แตกต่างกันสำหรับปฏิกิริยาเลือกกำจัด NO ในแก๊สปล่อยทิ้งจากเครื่องยนต์กังหันแก๊สที่มีความเข้มข้น O_2 สูงด้วย NH_3 การทดสอบกระทำในภาวะที่มีไอน้ำและไม่มีไอน้ำพบว่า ในภาวะที่มีไอน้ำตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความไวที่สูงขึ้น ทั้งนี้เพราะที่อุณหภูมิต่ำไอน้ำช่วยในการดูดซับ NH_3 บนพื้นผิว ส่วนที่อุณหภูมิสูงไอน้ำจะไปยับยั้งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ NH_3 ไปเป็น NO ที่เกิดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

5. กิตติกรรมประกาศ

ทางคณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ได้สนับสนุนทุนวิจัยสำหรับโครงการนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Kato, Y., Konishi, K., Akama, H., Matsuda, T., and Teshima, M., "Process for producing a catalyst for denitration by catalytic reduction using ammonia", US patent no. 5,087,600: Feb (1992).
- [2] Garcin, E., Luck, F., and Surantyn, R., "V/Mo/W Catalyst for the selective reduction of nitrogen oxides", US patent no. 5,827,489: Oct (1998).
- [3] Nakamura, H., Kobayashi, N., Iida, K., Naito, O., and Obayashi, Y., "Gas turbine single plant modifying method, a catalyst reusing method and a re-produced catalyst", US patent no. 7,316,988: Jan (2008).
- [4] Kato, Y., Imada, N., and Nakai, Y., "Production of catalyst for removal of nitrogen oxides", US patent no. 7,585,807: Sep (2009).
- [5] Mars, P. and van Krevelen, D.W., "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts", Chem. Eng. Sci. (Spec. Suppl.) vol. 3, pp. 41-59, 1954.

- [6] Bond, G.C. *Heterogeneous catalysis: principles and applications* 2nd ed., Oxford University Press, 1987, pp. 42-45.
- [7] 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).
- [8] Bond, G.C. *Heterogeneous catalysis: principles and applications* 2nd ed., Oxford University Press, 1987, pp. 62-64.
- [9] Huang Z., Zhu Z., and Liu Z., "Combined effect of H₂O and SO₂ on V₂O₅/AC catalysts for NO reduction with ammonia at lower temperatures", *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 39, pp. 361-368, 2002.
- [10] Tang X., Hao J., Xu W., and Li J., "Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over amorphous MnO_x catalysts prepared by three methods", *Catal. Com.*, vol. 8, pp. 329-334, 2007.
- [11] Long, R.Q. and Yang, R.T., "Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ doped TiO₂ pillared clay catalysts", *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 24, pp. 13-21, 2000.
- [12] Lin C. and Bai H., "Surface acidity over vanadia/titania catalyst in the selective catalytic reduction for NO removal - in situ DRIFTS study", *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 42, pp. 279-287, 2003.
- [13] Austin, G.T. *Shreve's chemical process industries* 5th ed.: McGraw Hill, Singapore, 1986, pp. 328-329.
- [14] Park, T.S., Jeong, S.K., Hong, S.H., and Hong, S.C., "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides with NH₃ over natural manganese ore at low temperature", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 4491-4495, 2001.

ประวัติผู้เขียนบทความ



รศ.ดร.ธราธร มงคลศรี สำเร็จการศึกษา
ระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
(วิศวกรรมเคมี) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ระดับปริญญาโท Advanced Chemical
Engineering และระดับปริญญาเอก Chemical
Engineering จาก Imperial College of Science, Technology
and Medicines, University of London ในปีพ.ศ. 2537 ปัจจุบัน
ดำรงตำแหน่งรองศาสตราจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย งานวิจัยใน
ปัจจุบันเน้นทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาวิวัฒนาการมุ่งเน้นไปที่ตัวเร่ง
ปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ใช้ในการออกซิไดซ์สารอินทรีย์
และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์
ในไอเสียจากแหล่งกำเนิดอยู่กับที่โดยอาศัยปฏิกิริยาการ
ออกซิไดซ์แบบเลือกเกิดของแอมโมเนีย