

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ในแก๊สไอเสียจากแหล่งอยู่เมือง

นาย สมิต ตระตะกุลวิเชียร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-625-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17366537

THE DEVELOPMENT OF NITRIC OXIDE REMOVAL CATALYSTS FOR
EXHAUST GASES FROM STATIONARY SOURCE



Mr. Smith Teratrakoonwichaya

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Engineering

Graduate School

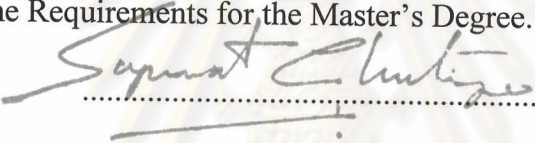
Chulalongkorn University

Academic Year 1996

ISBN 974-636-625-4


Thesis Title The development of nitric oxide removal catalysts for exhaust
 gases from stationary source
By Mr. Smith Teratrakoonwichaya
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Mr. Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.
Thesis Co-advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.

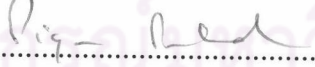
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

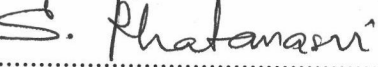

.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.)


.....Member
(Suphot Phatanasri, Dr.Eng.)

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

สมิต ตีระตระกูลวิชา : การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ในแก๊สไอเสียจากแหล่งอยู่นิ่ง (THE DEVELOPMENT OF NITRIC OXIDE REMOVAL FOR EXHAUST GASES FROM STATIONARY SOURCE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.ธราธร มงคลศรี, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 92 หน้า. ISBN 974-636-625-4.

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาพฤติกรรมด้านความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแวนเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไททานเนียมออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาการกำจัดแก๊สไนตริกออกไซด์ด้วยแก๊สแอมโมเนีย งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยานี้ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาค่าของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และไอน้ำด้วย จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณโลหะแวนเดียมออกไซด์ที่เหมาะสมที่สุดมีค่าประมาณร้อยละ 23 โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับปริมาณโลหะแวนเดียมออกไซด์ที่ต่ำกว่าพบว่า มีผลกระทบเนื่องจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันต่ำในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ในขณะที่ปริมาณโลหะแวนเดียมออกไซด์สูงกว่าจะมีความว่องไวของปฏิกิริยาลดลง เมื่อเติมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เพียง 50 ส่วนในหนึ่งล้านส่วนพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างมากประมาณร้อยละ 40-60 ทั้งนี้เนื่องจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ ส่วนไอน้ำไม่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต สมิต ตีระตระกูลวิชา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Mr. No. ๓๓๖๙
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม

C817249 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: VANADIUM SUPPORTED TITANIUM OXIDE CATALYST/

NITRIC OXIDE REDUCTION/AMMONIA/STATIONARY SOURCE

SMITH TERATRAKONWICHAYA : THE DEVELOPMENT OF NITRIC OXIDE REMOVAL CATALYSTS FOR EXHAUST GASES FROM STATIONARY SOURCE.

THESIS ADVISOR : THARATHON MONGKHONSI, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. 92 pp. ISBN 974-636-625-4.

This research investigated the catalytic behavior of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with ammonia reaction. The main objective of this research is to find a suitable catalyst for this reaction. Preliminary study under the presence of SO_2 and H_2O was also performed in this reaction. From the results, the optimal vanadium oxide loading is around 23 wt.%. Too low loading will result in too high ammonia oxidation in the temperature over $300^\circ C$. On the other hand, too high loading will decrease activity. When added 50 ppm SO_2 only, it was found that activity sharply decreases about 40-60 % due to SO_2 deactivation. H_2O has no effect on the deactivation of catalyst.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่อนิสิต..... สมิต ศิริภักดิ์.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... พ. ๒๗๓๗.....

ปีการศึกษา..... 2539.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... ๒ ๔.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his highest gratitude to Dr. Tharathon Mongkhonsi and Professor Piyasarn Prasertdam for his inspiration advice, guidance, and supervision during this research study. He is also grateful to Professor Wiwut Tanthapaninichakoon and Dr. Suphot Patanasri for serving as chairman and member of this thesis evaluating committee, consequently.

Thank you for the financial support from Graduate school, Chulalongkorn University.

Most of all the author would like to express his the highest gratitude to his parents for their inspiration and encouragement during his research.

Finally, Thanks to Khun Veerawan Vajanapornsan and all of the best friends in Chemical Engineering Department for their valuable suggestion and supporting during this research.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	i
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS.....	iii
CONTENTS.....	iv
LIST OF TABLES.....	vi
LIST OF FIGURES.....	vii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Reviews paper.....	4
2.2 The comment on previous paper.....	17
III THEORY.....	18
3.1 Principle of catalytic combustion.....	18
3.2 Formation of NO _x	20
3.3 Reduction of NO _x by catalyst technology.....	25
3.4 Titanium oxide supported vanadium oxide.....	37

	PAGE
IV EXPERIMENTAL.....	46
4.1 Preparation of catalyst.....	47
4.2 Reaction of reduction of NO _x system.....	48
4.3 Experimentation.....	50
4.4 Characterization of the catalyst.....	51
V RESULTS AND DISCUSSION.....	53
5.1 Composition and surface area of catalyst.....	53
5.2 XRD and FT-IR analysis.....	55
5.3 Blank test for homogeneous reaction.....	62
5.4 Effect of catalyst loading.....	64
5.5 The catalytic behavior of the optimum catalyst.....	72
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION.....	81
REFERENCES.....	83
APPENDIX	
A. SAMPLE OF CALCULATION.....	88
B. CHEMICAL COMPONENT OF TiO ₂ SUPPORT.....	90
C. OPERATING CONDITION OF NO _x ANALYZER	
AND TYPICAL DATA.....	91
VITA.....	92

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Formation of NO and NO _x in combustion process.....	24
3.2	SCR NO _x catalyst technologies.....	31
4.1	Operating condition of NO _x analyzer.....	48
5.1	List of the vanadium content and BET surface area of catalyst.....	53



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Diagram of the catalytic combustor.....	19
3.2 The temperature dependence of the three sources of NO for a coal-fired furnace.....	23
3.3 Available techniques to decrease emission of NO _x	26
3.4 Effect of NH ₃ /NO _x feed ratio on NO _x conversion and NH ₃ slip for V ₂ O ₅ /TiO ₂ SCR catalyst	28
3.5 Operating temperature windows for different SCR catalyst formulation.....	30
3.6 Emissions of natural gas fueled stationary engine as a function of air-to-fuel ratio.....	35
3.7 Emissions of natural gas fueled stationary engine with an NSCR system.....	35
3.8 The structure of titanium oxide supported vanadium oxide catalyst..	43
3.9 Possible structure for VO _x species in the monolayer phase.....	44
4.1 Flow diagram of the reduction of NO _x system.....	49
5.1 X-ray diffraction (XRD) pattern of TiO ₂ , 5, 9, 13, 18, 23, and 27 wt.% V ₂ O ₅ /TiO ₂ , V ₂ O ₅	55

FIGURE	PAGE
5.2 FT-IR spectra of TiO_2 , 5, 9, 13, 18, 23, and 27 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, V_2O_5	60
5.3 The conversion of nitric oxide for homogeneous reaction ; (a) NO , (b) $\text{NO}+\text{O}_2$, (c) O_2+N_2 , (d) $\text{NO}+\text{NH}_3$, (e) NH_3+O_2 , and (f) $\text{NO}+\text{NH}_3+\text{O}_2$ condition.....	63
5.4 Result of SCR activity for TiO_2	63
5.5 Result of SCR activity for V_2O_5	65
5.6 Result of SCR activity for 5 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	65
5.7 Result of SCR activity for 9 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	67
5.8 Result of SCR activity for 13 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	67
5.9 Result of SCR activity for 18 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	68
5.10 Result of SCR activity for 23 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	68
5.11 Result of SCR activity for 27 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	71
5.12 Result of the comparison of SCR activity for catalyst loading ; (a) TiO_2 , (b) 5 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, (c) 13 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, (d) 23 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, (e) 27 wt.% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, and (f) V_2O_5	71

FIGURE	PAGE
5.13 The SCR activity of 23 wt.% V ₂ O ₅ /TiO ₂ under ; (a) NO, (b) NO+O ₂ , (c) NO+NH ₃ , and (d) NO+NH ₃ +O ₂ condition.....	74
5.14 The NO for ammonia oxidation of 23 wt.% V ₂ O ₅ /TiO ₂	74
5.15 Results of the comparison of SCR activity for 23 wt.% V ₂ O ₅ /TiO ₂ in the absence and presence of 50 ppm SO ₂ ..	75
5.16 Results of the comparison of SCR activity for 23 wt.% V ₂ O ₅ /TiO ₂ after deactivated by SO ₂ (a), after a treatment at 400°C for 2 hours (b); and treatment at 500°C for 2 hours (c).....	75
5.17 FT-IR spectra of 23 wt.% V ₂ O ₅ /TiO ₂ after deactivated by SO ₂ and ammonium sulphate.....	77
5.18 Results of the comparison of SCR activity for 23 wt.% V ₂ O ₅ /TiO ₂ under SCR condition without and with 10 vol.% H ₂ O.....	80
5.19 Results of the comparison of SCR activity for 23 wt.% V ₂ O ₅ /TiO ₂ in the absence and presence of 10 vol.% H ₂ O when SO ₂ present.....	80