

การกำจัดก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-Cu/Core-shell Al-MCM-41: ผลของการเคลือบไซเลน

NO_x REMOVAL BY CE-CU/CORE-SHELL AL-MCM-41 CATALYST: EFFECT OF SILANE COATING

ธนาสนต์ อินทะนะ พลโชค พึ่งอำพลศรีสุข คณนนต์ จากที่ ไพศาล คงกาญจนฉาย*
Tanasan Intana, Pralachoak Puengampholsrisook, Kananon Jarktee, Paisan Kongkachuichay*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University.

*Corresponding author, E-mail: paisan.k@ku.ac.th

บทคัดย่อ

ปัญหามลพิษทางอากาศและสภาวะโลกร้อนได้ส่งผลกระทบต่อดำรงชีวิตของมนุษย์ รวมทั้งก่อให้เกิดโรคภัยร้ายแรงตามมามากมาย งานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายในการลดปริมาณก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ ซึ่งเป็นหนึ่งในก๊าซที่ทำให้เกิดฝนกรดและสภาวะเรือนกระจก โดยทำการเปลี่ยนก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ให้เป็นก๊าซไนโตรเจนและน้ำผ่านการเกิดปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียมและทองแดงเคลือบบนตัวรองรับคอมพอสิตซิลิกาเมโซพอร์-อะลูมินซิลิเกตชนิดคอร์เชลล์ที่ผ่านการเคลือบไซเลนชนิดคลอไรด์เมทิลไซเลน ได้ศึกษาผลของไซเลนในการชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ถูกทดสอบสมบัติเชิงกายภาพและเคมีด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การส่องกราดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การส่องผ่านด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน และการรีดักชันด้วยไฮโดรเจนภายใต้โปรแกรมการให้ความร้อน จากผลการทดลองพบว่าการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนมอนอกไซด์ในสภาวะที่ไม่มีน้ำเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยไซเลน ได้ร้อยละการแปลงผันเฉลี่ยของไนโตรเจนมอนอกไซด์ลดลงตามปริมาณความเข้มข้นของไซเลนที่เพิ่มขึ้น การใช้ตัวเร่ง 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่ไม่ผ่านการเคลือบไซเลนให้ค่าร้อยละการแปลงผันเฉลี่ยสูงสุดเท่ากับ 53 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบไซเลนด้วยความเข้มข้น 0.1, 0.25, 0.5 และ 0.75 มิลลิโมลให้ค่าร้อยละการแปลงผันเฉลี่ยเท่ากับ 52, 48, 45 และ 44 ตามลำดับ แต่เมื่อทำปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบด้วยไซเลน 0.5 มิลลิโมลให้ค่าร้อยละการแปลงผันเฉลี่ยสูงสุดเท่ากับ 53% ซึ่งมีค่ามากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบไซเลนที่ให้ค่าการแปลงผันเฉลี่ยเท่ากับ 30% ทั้งนี้เนื่องจากไซเลนได้ช่วยป้องกันน้ำไม่ให้นำมาเกาะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงลดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

คำสำคัญ: ไซเลน เมโซพอร์ซิลิกา อะลูมินซิลิเกต ปฏิกิริยารีดักชัน ไนโตรเจนมอนอกไซด์

Abstract

Air pollution and global warming have affected to human living and created many fatal diseases. This work, thus, aims to decrease nitrogen monoxide, which is one of greenhouse gases and can cause acid rain, by converting it to N_2 and H_2O through a reduction pathway. In order to prolong the activity of the catalyst used, silane (i.e., chlorodimethylsilane, CDMS) was used to modify the surface of the catalyst—Ce and Cu loaded on a core-shell mesoporous silica-aluminosilicate composite (1.5%–Ce–SEI–Cu/Al–MCM–41). The physico-chemical properties of the synthesized catalysts were characterized by using an X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmitting electron microscope (TEM), and H_2 temperature-programmed reduction (H_2 -TPR). It was found that when higher concentration of silane was used to modify the catalysts, the lower NO conversion was obtained from the NO reduction conducted under dry condition using catalysts modified with different silane concentration. The pristine 1.5%–Ce–SEI–Cu/Al–MCM–41 catalyst gave the average NO conversion of 53%, while the 1.5%–Ce–SEI–Cu/Al–MCM–41 coated with 0.1, 0.25, 0.5, and 0.75 mmol of silane gave average NO conversions of 52, 48, 45, and 44%, respectively. However, under wet condition using the 1.5%–Ce–SEI–Cu/Al–MCM–41 modified with 0.5 mmol silane yielded the highest NO conversion of 53%, which is much higher than that of pristine 1.5%–Ce–SEI–Cu/Al–MCM–41 catalyst. It can be concluded that the hydrophobicity of silane helps the catalyst to prolong its activity under wet condition by retarding the deactivation of catalyst caused by water.

Keywords: Silane, Mesoporous Silica, Alumino-Silicate, Reduction, Nitrogen Monoxide

บทนำ

ปัจจุบันปัญหามลพิษทางอากาศที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูง ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรงโดยหนึ่งในต้นเหตุของมลพิษทางอากาศคือ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) โดยเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนและออกซิเจนในอากาศที่ป้อนเข้าสู่กระบวนการเผาไหม้ ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์เหล่านี้ถ้ามีในปริมาณมากพอจะมีสมบัติในการออกซิไดซ์รุนแรงและจัดเป็นก๊าซพิษหลักที่ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ เนื่องจาก NOx สามารถทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียและละอองน้ำในอากาศกลายเป็นอนุภาคเล็กๆ อนุภาคเหล่านี้สามารถแทรกซึมลึกเข้าไปในปอดและทำให้เกิดโรคเกี่ยวกับ

ระบบทางเดินหายใจและโรคหัวใจ ร้ายแรงที่สุดอาจถึงขั้นเสียชีวิตได้ [1–3] นอกจากนี้ NOx ยังเป็นก๊าซเรือนกระจกชนิดหนึ่ง ดังนั้นการปลดปล่อย NOx สู่บรรยากาศจึงส่งผลกระทบต่อตรงต่อการเกิดสภาวะโลกร้อน NOx ที่ลอยขึ้นสู่บรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์สามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซโอโซน ส่งผลให้ปริมาณโอโซนซึ่งทำหน้าที่เป็นเกราะป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ตของโลกลดน้อยลงไปด้วย [4]

งานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายที่จะลดปริมาณ NOx โดยเปลี่ยนเป็นก๊าซไนโตรเจนและน้ำ ผ่านกลไกการทำปฏิกิริยารีดักชันด้วยก๊าซมีเทน (CH_4) [5–7] ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะที่ทองไวต์แบ็ก ทองแดง (Cu) [8–10]

และซีเรียม (Ce) [11–12] ซึ่งมีกระบวนการเตรียมโดย 3 วิธีต่อเนื่องกัน ได้แก่ Substitution, Ion-Exchange และ Impregnation บนตัวรองรับเดียวกัน ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เป็นวัสดุรูพรุนประเภท Mesoporous Molecular Sieve ชนิด Al-MCM-41 ที่มีโครงสร้างเป็น Core-Shell ซึ่งมีโครงสร้างหลัก (Core) เป็นซิลิกอนออกไซด์ และมีการเติมโลหะอะลูมิเนียมในรูปอลูมิเนต ($[AlO_4]^{5-}$) ยึดกับหมู่ซิลิเคต ($[SiO_4]^{4-}$) เป็นสารประกอบอลูมิโนซิลิเคตอยู่ในส่วนที่เป็นเปลือกหุ้ม (Shell) เพื่อเพิ่มความเป็นกรดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา [13–15]

แม้ว่าจะมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายรูปแบบมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการกักเก็บและลดปริมาณ NOx (NOx Storage/Reduction Catalyst, NSR Catalyst) แต่ก็มีข้อจำกัดของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดเช่นกัน โดยเฉพาะกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ เมื่อเกิดภาวะเป็นพิษ (Poisoning) จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพและลดความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การชะลอการเสื่อมสภาพ (Deactivation) ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำที่ปนมากับกระแสก๊าซที่เกิดจากการเผาไหม้ (Flue Gas) และที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชัน NOx เช่นกัน เนื่องจากน้ำเป็นสารมีขั้วและเมื่อจับกับตัวเร่งโลหะจะเกิดการเสื่อมสภาพของตำแหน่งที่ว่องไว (Active Sites) บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยจึงเลือกใช้ไซเลน (Silane) ซึ่งเป็นสารที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) มาเคลือบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันไม่ให้น้ำ “เปียก (Wet)” ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยชะลอการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา [16] โดยทำการศึกษาผลของการเคลือบไซเลนบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความเข้มข้นต่างๆ เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีเคลือบไซเลนเมื่อนำไปใช้เร่งปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์ภายใต้สภาวะที่มีน้ำในกระแสป้อน

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของการเคลือบไซเลนและความเข้มข้นของไซเลนที่ใช้เคลือบบนตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปราศจากไซเลนต่อการเร่งปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์ภายใต้สภาวะที่มีน้ำในกระแสป้อน

วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมตัวรองรับ AI-MCM-41 ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell

การสังเคราะห์ตัวรองรับเป็นไปตามงานวิจัยก่อนหน้า [14] เริ่มจากชั่ง Cetyl trimethyl Ammonium Bromide (CTAB: 98%, APS Ajax Finechem) ปริมาณ 4.8 กรัม ละลายในน้ำกลั่น ปริมาตร 40 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นชั่งอะลูมิเนียมไนเตรด ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$: 98%, QREC) ปริมาณ 1.24 กรัม ละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 60 ลูกบาศก์เซนติเมตร และเตรียม Tetraethyl Orthosilicate (TEOS: 98%, Sigma-Aldrich) ปริมาตร 14 ลูกบาศก์เซนติเมตร หยดสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรด และ TEOS ลงในสารละลาย CTAB อย่างช้าๆ ภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่อง กวนทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยในขั้นตอนนี้ได้ปรับค่า pH ของสารละลายให้มีค่าประมาณ 2.2 จากนั้นปรับค่า pH ของสารละลายเป็น 6.5 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์ และกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 5 ชั่วโมง นำเจลที่ได้มาใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ความดัน (Autoclave) โดยให้ความร้อนภายใต้สภาวะไอน้ำอิ่มตัว (Hydrothermal Treatment) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ ล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH เป็นกลาง อบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาผืน (Calcination) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้

ความร้อนเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อหน้าที่ จะได้ตัวรองรับ Core-shell Al-MCM-41

การเพิ่มทองแดงและซีเรียมบนตัวรองรับ

ทองแดงถูกเพิ่มลงบนตัวรองรับ Core-shell Al-MCM-41 ด้วยเทคนิค Substitution (Su), Ion-exchange (Ex) และ Impregnation (Im) ตามลำดับตามวิธีของ Intana และคณะ [16] โดยเริ่มจากเทคนิค Substitution ซึ่งคอปเปอร์ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$: 99.5%, LOBA Chemie) ปริมาณ 0.10203 กรัม (1% Cu โดยมวล) นำไปละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 30 ลูกบาศก์เซนติเมตรแล้วผสมกับสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรดปริมาณ 1.24 กรัม ส่วนที่เหลือทำซ้ำเหมือนขั้นตอนการสังเคราะห์ Core-shell Al-MCM-41 จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาเพิ่มทองแดงต่อด้วยเทคนิค Ion-Exchange โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาควนกับสารละลายคอปเปอร์ไนเตรดความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำไปกรองแล้วล้างด้วยน้ำ DI อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และสุดท้ายนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาเพิ่มทองแดงด้วยเทคนิคสุดท้าย คือ Incipient Wetness Impregnation โดยนำสารละลายคอปเปอร์ไนเตรด ความเข้มข้น 1.5% โดยมวล หยดลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้เปียกพอดีและควนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และต่อด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากการวิจัยก่อนหน้านี้ [14-16] พบว่าการเพิ่มทองแดงด้วย 3 วิธีต่อเนื่องกันส่งผลให้ทองแดงมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงสุด

หลังจากทำการเพิ่มทองแดงลงบนตัวรองรับ Core-shell Al-MCM-41 แล้ว ทำการเตรียมสารละลายแอมโมเนียมซีเรียมไนเตรด

($\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$: 99%, Sigma-Aldrich) ความเข้มข้น 1.5% โดยมวล ไปหยดลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้เปียกพอดีและควนให้เข้ากันนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-Cu/core-shell Al-MCM-41

การเคลือบไซเลนลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-Cu/core-shell Al-MCM-41

นำตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-Cu/core-shell Al-MCM-41 1 กรัม มากระจายตัวในโทลูอีน 20 ลูกบาศก์เซนติเมตร ด้วยเครื่องสั่นอัลตราโซนิค (Ultrasonicator) เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปผสมกับสารละลายคลอไรด์เมทิลไซเลน ($\text{C}_2\text{H}_7\text{ClSi}$: 98%, Sigma-Aldrich) 0.5 มิลลิโมล ที่ละลายในโทลูอีน 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำสารละลายที่ได้ไปควนด้วยความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปกรองแยกและล้างของแข็งที่ได้ด้วยเอทานอล ขั้นตอนสุดท้ายนำผงของแข็งไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา การจัดเรียงตัวของรูพรุนหกเหลี่ยมของ Al-MCM-41 ถูกยืนยันโดยเทคนิค Small Angle X-ray Diffraction (XRD, Phillips X-Pert) ด้วยรังสี K_α ในช่วงมุม 2θ 0.5-10° ด้วยอัตรา การสแกนเท่ากับ 0.02° ส่วนการเกิดโครงสร้างแบบ Core-Shell ของ Al-MCM-41 ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope (TEM, JEM-2100F, JEOL) ตัวอย่างถูกนำไปอบภายใต้สุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์ที่ตกค้าง จากนั้นล้างตัวอย่างด้วยเอทานอลและทำการกระจายอนุภาคด้วยการสั่น (Sonication) เป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำไปใส่ใน TEM Grid

ความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของตัวเร่งโลหะถูกทดสอบด้วยเทคนิค Temperature-Programmed Reduction ด้วยก๊าซไฮโดรเจน (H₂-TPR) นำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัมบรรจุในท่อปฏิกรณ์ (Inconel-600, O.D. 3/8 นิ้ว) จากนั้นปล่อยก๊าซผสม 9.6% ไฮโดรเจนในอาร์กอน ให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดิวซ์ถูกวัดด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ (GC: Shimadzu, GC-2014) ด้วยดีเทคเตอร์ชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD)

การทดสอบการทำปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์

นำตัวเร่งปฏิกิริยา Ce-Cu/core-shell Al-MCM-41 ที่เตรียมได้มาบรรจุลงในท่อปฏิกรณ์สแตนเลส (เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 3/8 นิ้ว) ปิดหัวท้ายด้วยใยควอร์ตซ์ (Quartz Wool) จากนั้นรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซ

ไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ป้อนก๊าซสารตั้งต้นประกอบด้วยมีเทน (CH₄) 1200 ppm ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) 500 ppm, ออกซิเจน (O₂) 2% และดูลด้วยก๊าซฮีเลียม (He) อัตราการไหลทั้งหมดเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อนาที เทียบเท่า Gas Hour Space Velocity (GHSV) เท่ากับ 720 ต่อชั่วโมง ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสในสภาวะแบบแห้ง (ไม่มีน้ำปนในกระแสป้อน) ก๊าซขาออกถูกวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟ (GC-14A, Shimadzu) ใช้คอลัมน์ Unibeads C ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ต่อแบบ Online กับชุดเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนการทำปฏิกิริยาในสภาวะแบบเปียกจะป้อนน้ำร่วมในกระแสป้อนด้วยปริมาณ 3% ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟ นำไปคำนวณร้อยละการแปลงผันของไนโตรเจนมอนอกไซด์ (X_{NO}) ตามสมการที่ 1

$$X_{NO}(\%) = \frac{[NO]_{inlet} - [NO]_{outlet}}{[NO]_{inlet}} \times 100 \quad (1)$$

ผลการวิจัย

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างรูพรุนของ Core-shell Al-MCM-41 ด้วย XRD

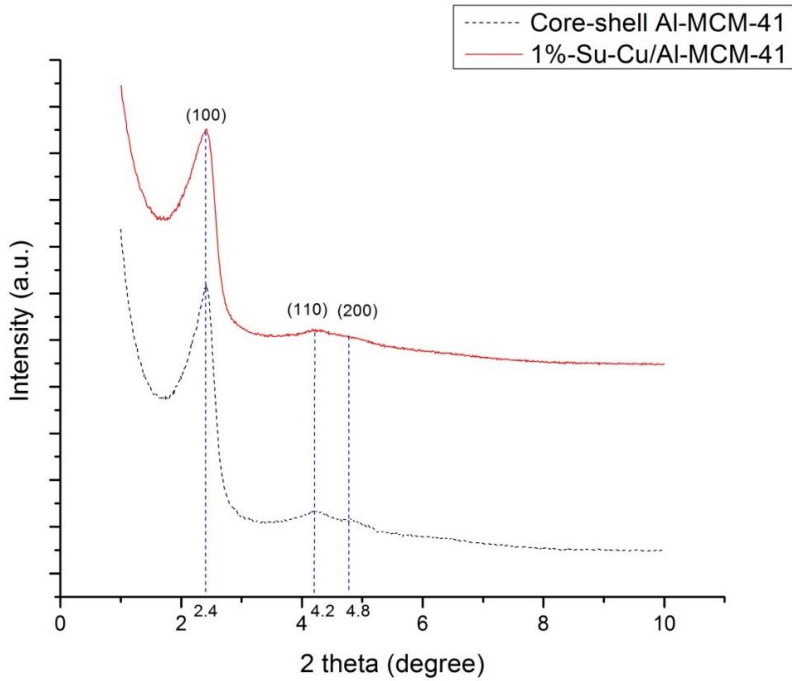
ความเป็นระเบียบในการจัดเรียงรูพรุนแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal Pore Structure) ของ Core-shell Al-MCM-41 ถูกยืนยันด้วยเครื่อง Small Angle X-ray Diffraction Spectroscopy (SXAS) ผลที่ได้แสดงตามภาพที่ 1 จะเห็นว่าเกิดการเลี้ยวเบนปรากฏเป็นพีคที่ระนาบ (100), (110) และ (200) ที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 2.4, 4.2 และ 4.8 ตามลำดับ ซึ่งรูปแบบดังกล่าวบ่งบอกถึงการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบของรูพรุนหกเหลี่ยมภายในโครงสร้าง ซึ่งเป็น

ลักษณะเฉพาะของ MCM-41 [14] เมื่อโลหะทองแดงถูกเติมเข้าไปในโครงสร้างด้วยเทคนิค Substitution (ภาพที่ 1 กราฟเส้นบน) ยังคงปรากฏพีคทั้ง 3 พีคที่ตำแหน่งเดิม แสดงว่าการเติมทองแดงเข้าไปในโครงสร้างของ Al-MCM-41 ไม่ได้ทำลายความเป็นระเบียบของจัดเรียงรูพรุนแบบหกเหลี่ยม

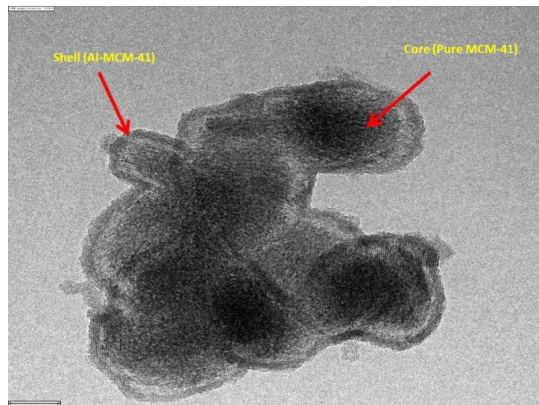
สำหรับลักษณะโครงสร้างแบบ Core-shell ของตัวรองรับ Core-shell Al-MCM-41 ถูกยืนยันโดยภาพถ่าย TEM (ภาพที่ 2) ซึ่งตัวรองรับจะถูกนำมาถ่ายเป็นภาพตัดขวาง และเมื่อพิจารณาจะเห็นได้ว่าตัวรองรับ Al-MCM-41 จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ชั้น คือใน

บริเวณส่วนที่เป็นเปลือก (Shell) ซึ่งมีความหนาของ shell เกิดขึ้นเห็นเป็นขอบได้อย่างชัดเจนที่บริเวณพื้นผิวภายนอกของตัวรองรับ และอีกชั้นคือส่วนที่เป็นแก่น (Core) จากงานวิจัยก่อนหน้า [14-16] เมื่อใช้เทคนิค EDS (Energy

Dispersive Spectroscopy) วิเคราะห์ชนิดของธาตุที่ตำแหน่งต่างในรูปที่ปรากฏ ยืนยันได้ว่าส่วนของ Core คือส่วนที่เป็น Silicate Structure (MCM-41) และในส่วนของ Shell ประกอบด้วย Aluminosilicate (Al-MCM-41)



ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของ Small Angle X-ray diffraction ของ core-shell Al-MCM-41 (เส้นล่าง) และ 1%-Su-Cu/Al-MCM-41 (เส้นบน)

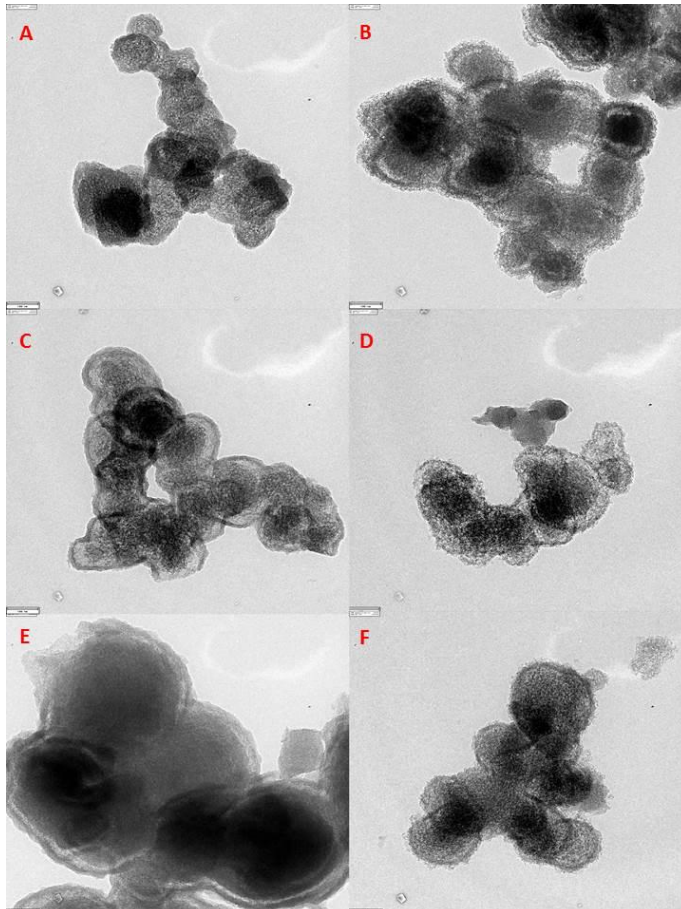


ภาพที่ 2 ภาพถ่าย TEM ของ Core-shell Al-MCM-41

ผลการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย TEM และ SEM

หลังจากทำการเพิ่มโลหะด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดยังคงมีโครงสร้างแบบ Core-Shell ซึ่งสามารถยืนยันด้วยภาพ TEM (ภาพที่ 3) แสดงว่าการเพิ่มทองแดงและซีเรียม

บนตัวรองรับไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างเดิมของตัวรองรับ Core-shell Al-MCM-41 จึงยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ยังคงมีโครงสร้างแบบ Core-Shell และมีการจัดเรียงรูพรุนแบบหกเหลี่ยม



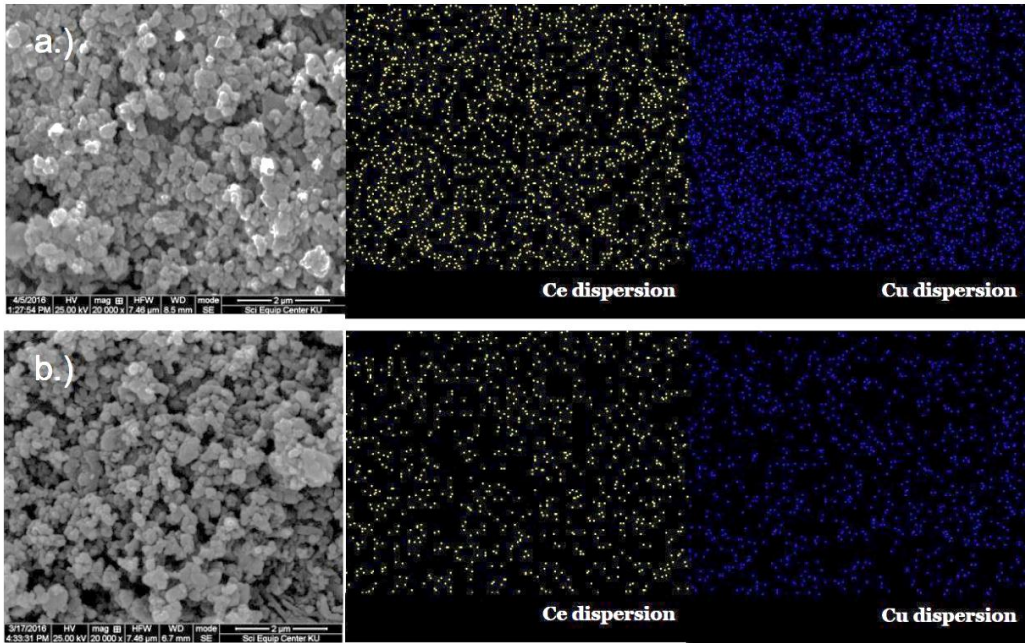
ภาพที่ 3 ภาพถ่าย TEM (A) 1.5%-Im-Cu/Al-MCM-41, (B) 0.05M-Ex-Cu/Al-MCM-41, (C) 10%-Im-Cu/Al-MCM-41, (D) 1%-Su-Cu/Al-MCM-41, (E) SEI-Cu/Al-MCM-41 and (F) 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41. (SEI = substitution+ion exchange+impregnation)

ลักษณะจุลภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา และการกระจายตัวของซีเรียมและทองแดงบนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ EDS จากผลที่แสดงในภาพที่ 4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่ถูกเตรียมด้วย 3 เทคนิคลงบนตัวรองรับเดียวกัน 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 และ 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่ผ่านการเคลือบด้วยไซเลน มีลักษณะเป็นเม็ดเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่ม และจากการวิเคราะห์ด้วย

EDS พบว่าซีเรียมและทองแดงบนตัวรองรับมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นและสม่ำเสมอ (ภาพที่ 4 (a)) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบด้วยไซเลน 0.5 มิลลิโมล ยังคงพบการกระจายตัวของซีเรียมและทองแดงอย่างสม่ำเสมอ (ภาพที่ 4 (b)) แต่มีความหนาแน่นของจุดที่พบต่ำกว่าในกรณีนี้

ไม่ได้เคลือบไซเลน ลักษณะดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าไซเลนไปบดบังพื้นผิวของซีเรียมและทองแดง จึงทำให้ความหนาแน่นของการตรวจพบจำนวนอะตอมของโลหะทั้งคู่น้อยลง อย่างไรก็ตามพบว่าโลหะทั้งคู่ยังคงกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับ



ภาพที่ 4 ภาพ SEM และภาพการกระจายตัวของโลหะจากการวิเคราะห์ด้วย EDS ของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอมพอสิตซิลิกา เมโซพอร์-อะลูมิโนซิลิเกต (a) 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 (b) 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 เคลือบด้วยไซเลน 0.5 มิลลิโมล

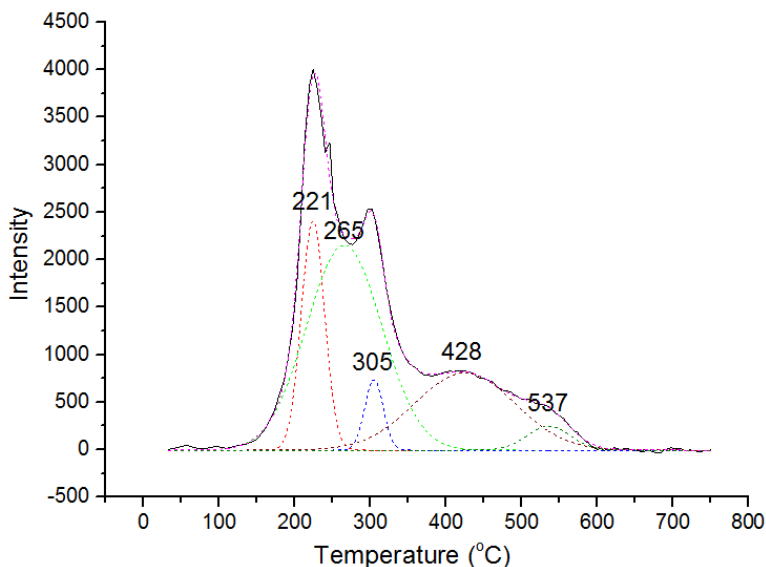
ผลการวิเคราะห์การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H_2 -TPR

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ก่อนและหลังการเคลือบไซเลนถูกนำมาวิเคราะห์ความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของสารประกอบทองแดงและซีเรียมบนตัวรองรับ Al-MCM-41 ด้วยเทคนิค H_2 -TPR แสดงดังภาพที่ 5 พบว่ากราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 แสดงการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-600 องศาเซลเซียส แสดงถึงการรีดิวซ์ CuO ไปเป็น Cu สอดคล้อง

กับงานวิจัยของ Intana และคณะ [16] โดยมีการเปลี่ยนแปลงย่อยๆ เกิดขึ้น 5 ช่วง ช่วงแรก ที่อุณหภูมิประมาณ 221 องศาเซลเซียส แสดงถึง CuO (อยู่ในรูป Cu(II)) ถูกรีดิวซ์ไปเป็น Cu (อยู่ในรูป Cu(0)) ช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 265 องศาเซลเซียส แสดงถึง CuO ถูกรีดิวซ์ไปเป็น Cu_2O (อยู่ในรูป Cu(I)) ช่วงที่สามที่อุณหภูมิประมาณ 305 องศาเซลเซียส แสดงถึง Cu(II) ถูกรีดิวซ์ไปเป็น Cu(I) โดยเป็น Cu ที่เพิ่มด้วยวิธี Substitution ซึ่งมีความเสถียรสูงที่สุดในบรรดา Cu ที่ถูกเพิ่มด้วย

3 เทคนิคที่ใช้ในงานนี้ เพราะอะตอม Cu จะเข้าไปแทนที่อะตอมอลูมิเนียมในหน่วยย่อยอลูมินेट ($[AlO_4]^{5-}$) กลายเป็น $[CuO_4]^{6-}$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral Unit) จึงอยู่ในตำแหน่งลึกที่สุดของโครงสร้าง Al-MCM-41

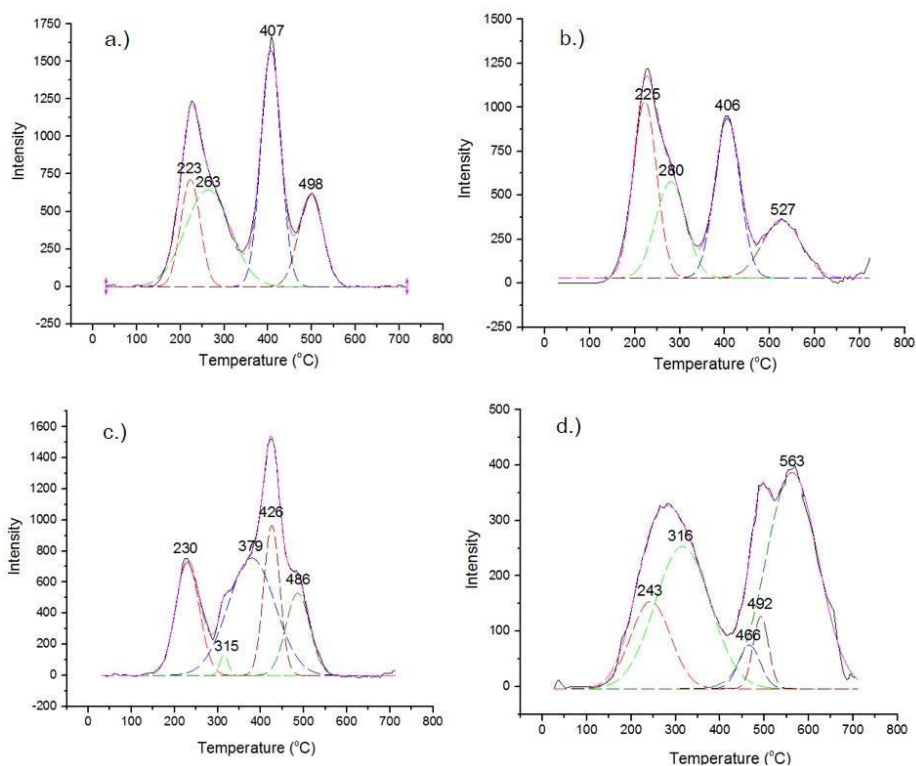
[14-16] Cu(I) ถูกรีดิวซ์ต่อเนื่องไปเป็น Cu(0) ที่อุณหภูมิประมาณ 428 องศาเซลเซียส ส่วนการเปลี่ยนแปลงสุดท้ายที่ 537 องศาเซลเซียสเป็นการถูกรีดิวซ์ของ CeO เป็นโลหะ Ce



ภาพที่ 5 โปรไฟล์ H_2 -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41

เมื่อศึกษาผลของไซเลนต่อพฤติกรรม การถูกรีดิวซ์ของ Cu พบว่า ไซเลนมีผลทำให้ Cu Species ถูกรีดิวซ์ได้ยากขึ้น โดยดูจากอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์เพิ่มสูงขึ้นตามความเข้มข้นของ ไซเลนที่ใช้เคลือบดังแสดงในภาพที่ 6 (a-d) และตารางที่ 1 พบว่าลักษณะกราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่เคลือบด้วย ไซเลน 0.1 มิลลิโมล (ภาพที่ 6 (a)) มีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่รีดิวซ์ CuO ไปเป็น Cu จาก 221 ไปเป็น 223 องศาเซลเซียส สังเกตได้จากพีคแรกซึ่งเป็นการรีดิวซ์ CuO ไปเป็น Cu เช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบ ด้วยไซเลน 0.25, 0.5 และ 0.75 มิลลิโมล ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 225, 230 และ 243 องศาเซลเซียสตามลำดับ (ภาพที่ 6 (b-d)) ทั้งนี้เนื่องจากชั้นของไซเลนไปบดบัง Cu Species

ทำให้เพิ่มความต้านทานในการแพร่ผ่านของ ก๊าซไฮโดรเจนซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์การเกิดรีดักชัน จึงช้าลงตามความหนาของชั้นไซเลนที่แปรตาม ความเข้มข้นของไซเลนที่ใช้เคลือบ เมื่อนำพื้นที่ใต้กราฟของการรีดิวซ์แต่ละช่วงไปคำนวณหา ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในการรีดิวซ์ จะทำให้ ทราบปริมาณทองแดงที่ถูกรีดิวซ์ สัดส่วนของ ทองแดงที่ถูกรีดิวซ์เทียบกับปริมาณทองแดงตั้งต้น แสดงความสามารถในการถูกรีดิวซ์ของทองแดง (Reducibility) ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณไซเลนที่ใช้ใน การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/ Al-MCM-41 ส่งผลให้ความสามารถในการถูก รีดิวซ์ของทองแดงลดลง เป็นไปตามคำอธิบายก่อน หน้า



ภาพที่ 6 โปรไฟล์ H_2 -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่ผ่านการเคลือบด้วยซิลเลนความเข้มข้น a) 0.1 มิลลิโมล, b) 0.25 มิลลิโมล, c) 0.5 มิลลิโมล และ d) 0.75 มิลลิโมล

ตารางที่ 1 ผล H_2 -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41

1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41	Peak Temperature (°C)					Reducibility (%)
	#1	#2	#3	#4	#5	
	CuO→Cu(O)	Cu(II)→Cu(I)	Cu(II)→Cu(I)	Cu(I)→Cu(O)	Ce	
No silane	221	265	305	428	537	-
0.1 mmol silane	223	263	407	496	-	49
0.25 mmol silane	225	280	406	527	-	40
0.5 mmol silane	230	315, 379	426	486	-	46
0.75 mmol silane	243	316	466, 492	563	-	24

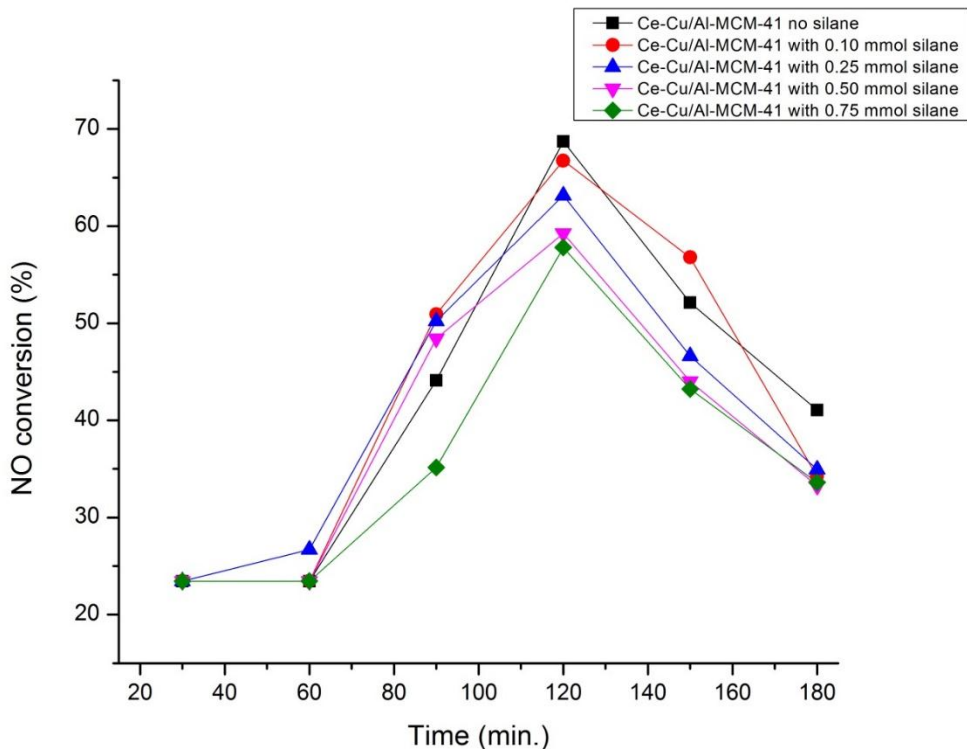
ผลการทดสอบการทำปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์

เมื่อทำการทดสอบการทำปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ ด้วยชุดอุปกรณ์แบบ

เบดนิ่ง (Fixed-Bed Reactor) โดยใช้ก๊าซมีเทนเป็นตัวรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบซิลเลนเปรียบเทียบกับที่ไม่ได้เคลือบ ทำปฏิกิริยา

ภายใต้สภาวะที่ไม่มีน้ำในกระแสน้ำที่มีน้ำ 3% ในกระแสน้ำ โดยใช้ค่าร้อยละการแปลงผันไนโตรเจนมอนอกไซด์เป็นตัวชี้วัดในการเปรียบเทียบ ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 7 พบว่า ภายใต้สภาวะที่ไม่มีน้ำในกระแสน้ำในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา (0-120 นาที) ค่าร้อยละการแปลงผันไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและเริ่มลดลงหลังจากผ่านไป 120 นาที พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5% -Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่ไม่ผ่านการเคลือบไซเลนให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันของไนโตรเจนมอนอกไซด์มากที่สุด 53% เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบไซเลนที่ความเข้มข้น 0.1, 0.25, 0.5 และ 0.75 มิลลิโมล พบว่า ให้ค่าเฉลี่ยร้อยละ

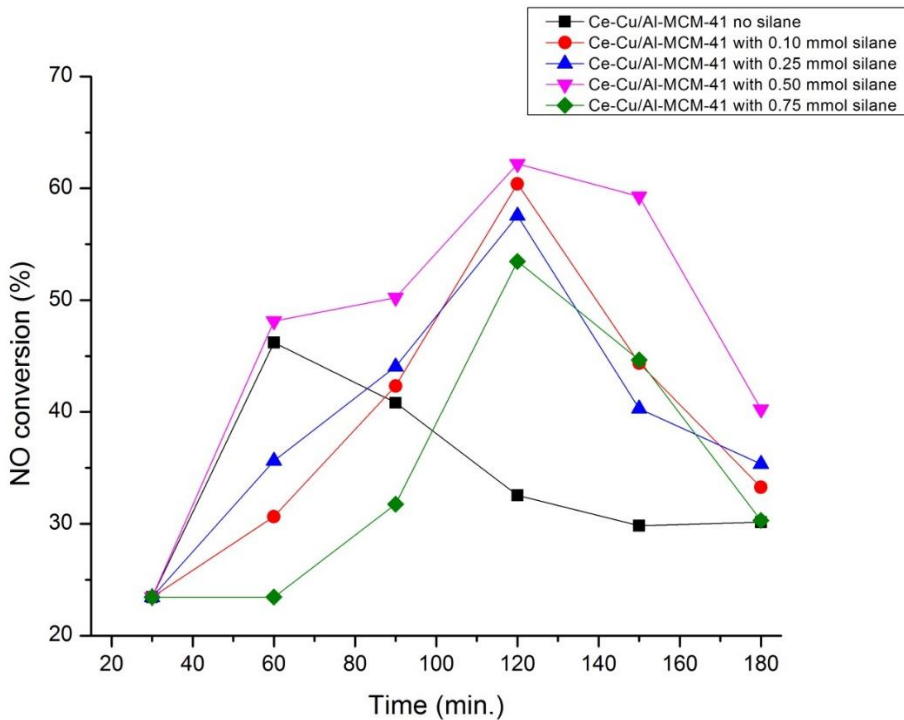
การแปลงผันของไนโตรเจนมอนอกไซด์เท่ากับ 52%, 48%, 45% และ 44% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าลดลงตามค่าความเข้มข้นของไซเลนที่เพิ่มขึ้น จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เคลือบไซเลนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบไซเลน เนื่องจากพื้นผิวโลหะไม่ถูกไซเลนมาดบังจึงมีจำนวนไซต์ที่ว่างไว (Active Sites) ของโลหะมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบไซเลนซึ่งตำแหน่งที่ว่างไวถูกปิดผิวหน้าด้วยไซเลน ยิ่งเคลือบด้วยด้วยไซเลนที่ความเข้มข้นมากขึ้นก็ยิ่งเพิ่มการบดบังมากขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละการแปลงผันของไนโตรเจนมอนอกไซด์ลดลงตามไปด้วย สอดรับกับผลการวิเคราะห์ด้วย H_2 -TPR ที่ได้อธิบายมาแล้วข้างต้น



ภาพที่ 7 ร้อยละการแปลงผันของไนโตรเจนมอนอกไซด์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่เคลือบไซเลนด้วยความเข้มข้นต่างๆ ในการทำปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์ ภายใต้สภาวะที่ไม่มีน้ำในกระแสน้ำ

เมื่อการทดลองทำปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์ภายใต้สภาวะที่มีน้ำ 3% ในกระแสน้ำไหล ผลที่ได้แสดงดังภาพที่ 8 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่ไม่ผ่านการเคลือบไซเลนให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ต่ำที่สุดคือ 30% ต่ำกว่าผลที่ได้จากการทดลองแรกที่ไม่มีการเคลือบไซเลนอย่างมาก เนื่องจากน้ำซึ่งมีจำนวนมากพอส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยที่น้ำจะไปทำให้เกิด Poisoning บน Active Site ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งก็คือ Cu(I) สำหรับปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์ ค่าร้อยละการแปลงผันของสารตั้งต้นจึงลดลงอย่างมาก ในทางกลับกันตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่ผ่านการเคลือบด้วยไซเลนที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์มากที่สุด คือ 53%

แต่การเคลือบไซเลนที่ความเข้มข้นอื่นๆ ให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันต่ำกว่าค่านี้ โดยที่การเคลือบไซเลนด้วยความเข้มข้น 0.75 มิลลิโมลให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันเท่ากับ 42% และที่ความเข้มข้น 0.1 และ 0.25 มิลลิโมลให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันเท่ากับ 46% และ 44% ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการใช้ไซเลนเข้มข้นมากเกินไปส่งผลให้เกิดการบดบังตำแหน่งที่ว่างไว้มากเกินไป ในขณะที่การใช้ไซเลนเจือจางเกินไปช่วยป้องกันไม่ให้น้ำมา “เปียก” ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่มากพอ ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเสื่อมสภาพมากกว่าการเคลือบด้วยความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมล แต่อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่าการเคลือบด้วยไซเลนส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เคลือบไซเลนอย่างชัดเจน



ภาพที่ 8 ร้อยละการแปลงผันของไนโตรเจนมอนอกไซด์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่เคลือบไซเลนด้วยความเข้มข้นต่างๆ ในการทำปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์ภายใต้สภาวะที่มีน้ำในกระแสน้ำ

สรุปและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Core-shell Al-MCM-41 หลังจากนั้นทำการเพิ่มทองแดงและซีเรียมลงบนตัวรองรับที่ได้ และทำการปรับแต่งพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเคลือบไซเลนชนิดคลอโรไดเมทิลไซเลน (CDMS) เพื่อให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติไม่ชอบน้ำมากขึ้น และมีความสามารถในการต้านทานการเสื่อมสภาพจากน้ำมากขึ้นเมื่อนำไปใช้เร่งปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ เมื่อรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่า Cu Species จะถูกรีดิวซ์ให้อยู่ในรูป Cu(I) เป็นส่วนใหญ่ และเมื่อทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ ด้วยชุดปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ไม่มีน้ำในกระแสน้ำ การเคลือบไซเลนบนตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลเชิงลบต่อความสามารถการเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันของไนโตรเจนมอนอกไซด์ลดลงจาก 53% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เคลือบ กลายเป็น 52, 48, 45 และ 44% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบไซเลนที่ความเข้มข้น 0.1, 0.25, 0.5 และ 0.75 มิลลิโมลตามลำดับ ทั้งนี้จะเป็นเพราะไซเลนไปปิดผิวหน้าของไซต์ที่ว่องไวของโลหะทองแดงและซีเรียม สอดรับกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค H_2 -TPR ที่แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนที่ลดลงของทองแดงซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักในการทำปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์และเมื่อเคลือบไซเลนด้วยความเข้มข้นของที่ขึ้นก็ยิ่งทำให้เกิดการบดบังไซต์ที่ว่องไวมากขึ้น แต่เมื่อทดลองทำปฏิกิริยารีดักชันไนโตรเจนมอนอกไซด์ภายใต้สภาวะที่มีน้ำ 3% ในกระแส

ป้อนผล กลับพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5%-Ce-SEI-Cu/Al-MCM-41 ที่ผ่านการเคลือบไซเลนมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เคลือบไซเลน โดยให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันของไนโตรเจนมอนอกไซด์สูงสุดที่ 53% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยไซเลนที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมล เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เคลือบไซเลนให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันเพียง 30% ส่วนการเคลือบไซเลนที่ความเข้มข้นอื่นๆ ให้ค่าเฉลี่ยร้อยละการแปลงผันต่ำลง แต่ยังคงสูงกว่าค่าที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เคลือบไซเลน ผลที่ได้ยืนยันแนวคิดที่ใช้ไซเลนในการปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความไม่ชอบน้ำมากขึ้น ส่งผลเชิงบวกในการชะลอการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากน้ำได้มากขึ้นอย่างชัดเจน แต่การใช้ไซเลนที่เข้มข้นเกินไปจะส่งผลให้เกิดการบดบังตำแหน่งที่ว่องไวมากเกินไป ในขณะที่การใช้ไซเลนเจือจางเกินไปช่วยป้องกันไม่ให้น้ำมา “เปียก” ไซต์ที่ว่องไวได้ไม่มากพอ ดังนั้นค่าความเข้มข้นของไซเลนที่ 0.5 มิลลิโมลจึงเป็นค่าที่เหมาะสมในการปรับปรุงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับงานวิจัยนี้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) (สำหรับนายธนาคนต์ อินทะนะ สัญญาเลขที่ PHD/0051/2553) และสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (สวพ. มก.)

เอกสารอ้างอิง

- [1] I.M.R. I.M Fattah, M.H. Hassan, M.A. Kalam, A.E. Atabani, M.J. Abedin. (2014). "Synthetic phenolic antioxidants to biodiesel: path toward NO_x reduction of an unmodified indirect injection diesel engine". *Journal of Cleaner Production*. 79: 82-90.
- [2] J.V. Caneghem, J.D. Greef, C. Block, C. Vandecasteele. (2016). "NO_x reduction in waste incinerators by selective catalytic reduction (SCR) instead of selective non catalytic reduction (SNCR) compared from a life cycle perspective: a case study". *Journal of Cleaner Production*. 112: 4452-4460.
- [3] Z.B. Xiong, Q. Hu, D.Y. Liu, C. Wu, F. Zhou, Y.Z. Wang, J. Jin, C.M. Lu. (2016). "Influence of partial substitution of iron oxide by titanium oxide on the structure and activity of iron-cerium mixed oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 ". *Fuel*. 165: 432-439.
- [4] M. Chen, J.W. Chu. (2011). "NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface—from experiment to real-scale application". *Journal of Cleaner Production*. 19: 1266-1272.
- [5] J.C. Martín, S.B. Rasmussen, S. Suárez, M. Yates, F.J. Gil-Llambías, M. Villarroel, P. Ávila. (2009). "Effect of sulphuric acid pretreatment concentration on the behaviour of $\text{CoO}_x/\text{g-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4$ monolithic catalysts in the lean CH_4 -SCR process". *Applied Catalysis B: Environmental*. 91: 423-427.
- [6] M. Foix, C. Guyon, M. Tatoulian, P.D. Costa. (2010). "Study of the use of fluidized bed plasma reactors for the treatment of alumina supported palladium catalyst: Application for SCR NO_x by CH_4 in stationary sources". *Catalysis Communications*. 12: 20-24.
- [7] L. Gutierrez, A. Boix, H. Decolatti, H. Solt, F. Lónyi, E. Miró. (2012). "Further insights on the physico-chemical aspects of PdIn-Hmordenite catalysts for the NO_x-SCR with CH_4 ". *Microporous and Mesoporous Materials*. 163: 307-320.
- [8] Z. Schay, L. Gucci, A. Beck, I. Nagy, V. Samuel, S.P. Mirajkar, A.V. Ramaswamy, G.P. Borbély. (2002). "DeNO_x reactions on Cu-Zeolites decomposition of NO, N₂O and SCR of NO by C_3H_8 and CH_4 on Cu-ZSM-5 and Cu-AITS-1 catalysts". *Catalysis Today*. 75: 393-399.
- [9] Y. Li, J. Su, J. Ma, F. Yu, J. Chen, R. Li. (2015). "Novel straight synthesis of super-microporous Cu/ Al_2O_3 catalyst with high CH_4 -SCR-NO activity". *Catalysis Communications*. 65: 6-9.
- [10] B. Ivanov, I. Spassova, M. Milanova, G. Tyuliev, M. Khristova. (2015). "Effect of the addition of rare earths on the activity of alumina supported copper cobaltite in CO oxidation, CH_4 oxidation and NO decomposition". *Journal of Rare Earths*. 33: 382-390.

- [11] I.O. Costilla, M.D. Sanchez, M.A. Volpe, C.E. Gigola. (2011). "Ce effect on the selective catalytic reduction of NO with CH₄ on Pd-mordenite in the presence of O₂ and H₂O". *Catalysis Today*. 172: 84-89.
- [12] R.Q. Long, R.T. Yang. (1999). "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ethylene on Copper Ion-Exchanged Al-MCM-41 Catalyst". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 38: 873-878.
- [13] B. Chamnankid, T. Witton, P. Kongkachuichay, M. Chareonpanich. (2011). "One-pot synthesis of core-shell silica-aluminosilicate composites: Effect of pH and chitosan addition". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 380: 319-326.
- [14] B. Chamnankid, S. Rattanaporn, P. Kongkachuichay. (2012). "Effect of Core-Shell Structure and Chitosan Addition on Catalytic Activities of Copper-Containing Silica-Aluminosilicate Composites in deNO_x Reaction by H₂". *Journal for Nanoscience and Nanotechnology*. 12: 9325-9332.
- [15] T. Intana, K. Föttinger, G. Rupprechter, P. Kongkachuichay. (2015). "Physicochemical properties of Cu loaded onto core-shell Al-MCM-41: Effect of loading methods". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 467: 157-165.
- [16] A. Nakajima, T. Miyamoto, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita. (2014). "Comparative study of the impact and sliding behavior of water droplets on two different hydrophobic silane coatings". *Applied Surface Science*. 292: 990-996.