



การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-อะลูมิเนียมบนตัวรองรับ SBA-15 ด้วยเถ้า
จากลำต้นข้าวโพดเพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยก๊าซมีเทน

Synthesis of Cu-Al Catalysts over Green SBA-15 from Corn Stack Ash for
Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Methane

พรพรรณ น้ำค้าง^{1*} และ ไพศาล คงคาอุยฉาย²

¹สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครพนม อำเภอเมือง จังหวัดนครพนม 48000

²ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ และศูนย์เครือข่ายการวิจัยด้านนาโนเทคโนโลยี-มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ด้านการวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาและ
วัสดุนาโนเพื่อพลังงานและสิ่งแวดล้อมที่ยั่งยืน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เขตจตุจักร กรุงเทพมหานคร 10900

Pornpan Namkhang^{1*} and Paisan Kongkachuichay²

¹Chemistry Division, Faculty of Science, Nakhon Phanom University, Nakhon Phanom, 48000 Thailand

²Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Research Network of NANOTEC-KU on NanoCatalysts and
NanoMaterials Sustainable Energy and Environment, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

*Corresponding Author, E-mail: pnamkhang@npu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะร่วมคอปเปอร์-อะลูมิเนียม บนตัวรองรับเมโซพอร์ซนิต SBA-15 เพื่อใช้ในปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซมีเทนเป็นตัวรีดิวซ์ สังเคราะห์ตัวรองรับ SBA-15 ด้วยกระบวนการโซล-เจลโดยใช้เถ้าจากลำต้นข้าวโพดเป็นแหล่งให้ซิลิกา โลหะร่วมคอปเปอร์-อะลูมิเนียมถูกโหลดลงบนตัวรองรับด้วยวิธีการจุ่มซุบ ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จะนำไปวิเคราะห์ด้วย X-Ray Diffraction (XRD) Surface Area and Pore Size Analyzer Transmission Spectroscopy (TEM) และ NH₃-Temperature-Programmed Desorption (NH₃-TPD) พบว่าสามารถเตรียมตัวรองรับ SBA-15 ได้จากเถ้าของลำต้นข้าวโพดโดยตรงจำนวนร้อยละ 25 โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียมให้เป็นสารละลายก่อน จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิดแพคเบด คือ ปริมาณของโลหะร่วมคอปเปอร์-อะลูมิเนียม อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Al/25CSBA ให้ประสิทธิภาพสูงที่สุด โดยให้ค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์เฉลี่ยร้อยละ 93 และมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง แสดงถึงความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ การเติมอะลูมิเนียมลงไปในตัวรองรับทำให้เกิดตำแหน่งว่างที่เป็นกรดและได้ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์สูงกว่า Cu/25CSBA และ 25CSBA ตามลำดับ

ABSTRACT

The aim of this research are to synthesize a mesoporous SBA-15 and to be used as a catalytic support for a Cu-Al/SBA-15 catalyst for reduction of nitric oxide using methane as reducing agent. The SBA-15 was synthesized via a sol-gel process by using corn stack ash (CSA) as a main silica source. Cu-Al bimetal was loaded on the support by incipient wetness impregnation method. The mesoporous SBA-15 and the synthesized Cu-Al/25CSBA were

characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Surface Area and Pore Size Analyzer, Transmission Spectroscopy (TEM) and NH_3 - Temperature-Programmed Desorption (NH_3 -TPD). The results reveal that SBA-15 can be prepared directly from 25% CSA without changing CSA to sodium silicate before synthesis. Effects of various parameters of catalytic activities on reduction of nitric oxide a continuous packed bed reactor - bimetallic Cu-Al content, reaction temperature and time were studied. The results showed that the catalyst with bimetal loading of 20%wt. (20% Cu-AU/25CSBA) exhibited the highest catalytic activities with the average NO conversion of 93 %, and its activity was quite stable over 2 h period of reaction. The introduction of aluminium (Al) generated the acidic sites and enhanced the reduction of NO compared to that of Cu/SBA-15 and 25CSBA, respectively.

คำสำคัญ: เอสบีเอ 15 เถ้าข้าวโพด ปฏิริยารีดักชันก๊าซไนโตรเจนออกไซด์

Keywords: SBA-15, corn stack ash, NO reduction

บทนำ

ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์หรือ NO_x เป็นก๊าซพิษที่เป็นต้นเหตุของปัญหามลพิษทางอากาศ เช่น หมอกทางเคมีเชิงแสง (Photochemical smog) ฝนกรด (Acid rain) การลดลงของชั้นโอโซน (Ozone depletion) และการเกิดภาวะเรือนกระจก (Greenhouse effect) (Wang et al., 2018; Chen et al., 2019) NO_x เกิดจากกระบวนการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งพบได้ทั่วไปในโรงงานอุตสาหกรรม โรงไฟฟ้าถ่านหินและในรถยนต์ มีผลกระทบต่อระบบทางเดินหายใจของสิ่งมีชีวิต ทำให้เกิดโรคทางเดินหายใจ หากได้รับในปริมาณที่มากเกินไปอาจทำให้เสียชีวิตได้

วิธีการกำจัด NO_x นิยมใช้กระบวนการ Selective catalytic reduction (SCR) ด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (HC) โดยเฉพาะมีเทน (CH_4) หรือเรียกว่า CH_4 -SCR เนื่องจาก CH_4 มีราคาถูกและมีการใช้งานอย่างกว้างขวางเมื่อเปรียบเทียบกับ HC ตัวอื่นๆ (Li et al., 2015) หัวใจสำคัญของกระบวนการ CH_4 -SCR คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีความจำเพาะในการเลือกเปลี่ยน NO_x เป็น N_2 ได้มาก มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงเพราะมีเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้น นอกจากนี้ต้องมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ดีในช่วงอุณหภูมิกว้างและต้องมีอายุการใช้งานยาวนานพอกับอายุของเครื่องยนต์ด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มที่ได้รับความสนใจมากที่สุดกลุ่มหนึ่งคือ ซีโอไลต์ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโลหะ แต่ปัญหาของการใช้ซีโอไลต์ส่วนมาก คือ การเสื่อมสภาพอย่างถาวร (Permanent deactivation) ภายใต้สภาวะที่มีไอน้ำมีผล

ต่อการสูญเสียอะตอมของโครงสร้างอะลูมิเนียม (Hydrothermal de-alumination) ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติคงทนต่อภาวะที่มีน้ำที่อุณหภูมิสูง (Hydrothermal stability) และพบว่าวัสดุเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ได้รับความนิยมเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง ลักษณะโครงสร้างของรูพรุนเป็นระเบียบ มีขนาดสม่ำเสมอ สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ตามต้องการและยังคงทนต่อไอน้ำและความร้อน (Kim et al., 2008; Sabbaghi et al., 2017) นอกจากนี้ ได้มีการศึกษาการเติมโลหะเข้าไปในโครงสร้างหรือในรูพรุนเพื่อช่วยให้ตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของ SBA-15 มีปริมาณเพิ่มขึ้น (Jary et al., 2006; Szczodrowski et al., 2009; Sun et al., 2014) ส่งผลให้ SBA-15 สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้กว้างขวางมากยิ่งขึ้น (Zhang et al., 2012) โดยโลหะอะลูมิเนียม (Al) เป็นโลหะที่นิยมใช้เพื่อสร้างตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรด และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายประเภท โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ SCR ทั้งนี้ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้มีการศึกษาการเติมโลหะมากกว่าหนึ่งชนิด (Binary and/or ternary heteroatom) ลงบนวัสดุเมโซพอร์ชนิด SBA-15

ในบรรดาโลหะทั้งหมดพบว่าโลหะคอปเปอร์ (Cu) เป็นหนึ่งในโลหะหลายชนิดที่มีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดก๊าซ NO_x ทั้งยังเป็นโลหะที่มีราคาถูกและหาได้ง่าย ซึ่งโลหะร่วม Cu-Al นิยมนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ SCR ที่มีแอมโมเนีย (NH_3) เป็นตัวรีดิวซ์ แต่ในการออกแบบระบบฉีด NH_3 ในทางปฏิบัติเป็นเรื่องยาก เกิดปัญหาการกัดกร่อนและการกำหนดปริมาณที่สามารถปล่อยออกหลังจากการทำปฏิกิริยา

ดังนั้น CH_4 จึงเป็นตัวรีดิวซ์ที่ถูกให้ความสนใจในกระบวนการ SCR

โดยในงานวิจัยนี้ ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al บนตัวรองรับเมโซพอร์ชนิด SBA-15 เพื่อใช้ในกระบวนการ CH_4 -SCR ภายใต้สภาวะที่มีก๊าซออกซิเจน โดยในการสังเคราะห์ SBA-15 ดังกล่าวจะสังเคราะห์จากเถ้าของลำต้นข้าวโพดที่เหลือทิ้งหลังจากการเก็บเกี่ยวของเกษตรกร เพื่อลดต้นทุนและนำของเหลือใช้มาเพิ่มคุณค่า

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/SBA-15 ประกอบด้วย เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS, 98%) และ Pluronic P-123 จากบริษัท Sigma-Aldrich กรดไฮโดรคลอริก (AR Grade) จากบริษัท QR eC^{TM} คอปเปอร์ (II) ไนเตรต ไตรไฮเดรตและอะลูมิเนียม (II) ไนเตรต โนเนไฮเดรต จากบริษัท Loba Chemie ลำต้นข้าวโพดจากจังหวัดนครพนม และน้ำปราศจากไอออน

สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/SBA-15 ประกอบด้วย ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO เข้มข้น 250 มิลลิกรัมต่อลิตรในฮีเลียม) จากบริษัท SCE ก๊าซมีเทน (HP Grade) ก๊าซออกซิเจน (CP Grade) ก๊าซฮีเลียม (HP Grade) และก๊าซไฮโดรเจน (HP Grade) จากบริษัท TIG โยแก้ว (Alltech) และทรายสำหรับใช้เป็นตัวรองรับเฉื่อย (Fluka)

2. การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมซิลิกาจากลำต้นข้าวโพด นำลำต้นข้าวโพดไปหั่นเป็นชิ้นเล็กๆ ล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนแล้วอบให้แห้งซึ่งลำต้นข้าวโพดจำนวน 250 กรัม แล้วนำไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส โดยมีการเติมอากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งลำต้นข้าวโพดที่ผ่านการเผาแล้วจำนวน 10 กรัม แล้วนำไปต้มในกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง นำเถ้าไปล้างด้วยน้ำจนหมดความเป็นกรด (pH ประมาณ 7) แล้วนำไปอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาอีกครั้งที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส โดยมีการเติมอากาศ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำเถ้าข้าวโพดที่ได้ไปบดเพื่อลดขนาด เก็บในโถสุญญากาศเพื่อรอการนำไปใช้งาน

การเตรียมตัวรองรับ SBA-15 ตัวรองรับ SBA-15 เตรียมโดยวิธีโซล-เจล ซึ่งดัดแปลงมาจากวิธีของ Hu et al. (2015) โดยเริ่มจากละลาย Pluronic P123 จำนวน 4 กรัม ในน้ำปราศจากไอออน 30 มิลลิลิตร จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 117 มิลลิลิตร นำสารละลายไปกวนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส แล้วหยดแหล่งซิลิกาที่เตรียมจากการผสมเถ้าของลำต้นข้าวโพด (Corn stack ash, CSA, มีปริมาณ SiO_2 ร้อยละ 97.904 โดยน้ำหนัก) และ TEOS ในอัตราส่วนต่างๆ ภายใต้การกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายผสมที่ได้เปลี่ยนใส่ Teflon autoclave และเก็บใส่ตู้อบทิ้งไว้ 24 ชั่วโมงภายใต้ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นำสารละลายเจลที่ได้มากรอง และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมี pH เป็นกลาง จากนั้นนำของแข็งสีขาวที่ได้มาอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง กำหนดสัญลักษณ์ของตัวรองรับ SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ ดังต่อไปนี้ $x\text{CSBA}$ โดยที่ x คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของซิลิกาจาก CSA

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/SBA-15 ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/SBA-15 เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มชุบ (Incipient wetness impregnation) โดยใช้สารละลายคอปเปอร์ (II) ไนเตรต ไตรไฮเดรตและอะลูมิเนียม (II) ไนเตรต โนเนไฮเดรต ในอัตราส่วน Cu-Al เท่ากับ 4 ต่อ 1 ที่ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก

3. การวิเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

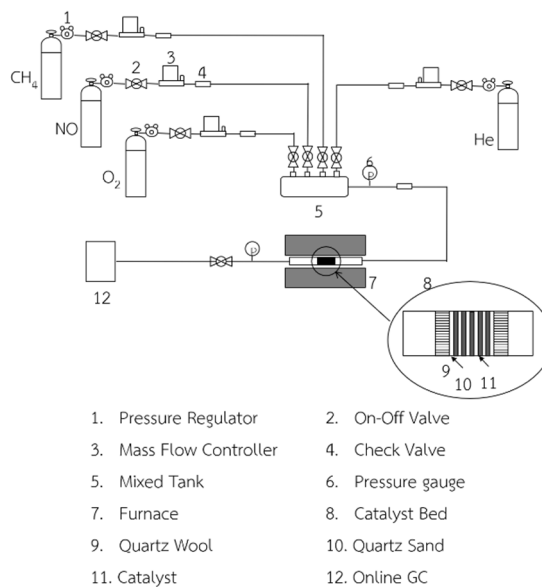
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำไปยืนยันโครงสร้างด้วยเครื่อง X-Ray diffraction (Phillips, Rigaku TTRAX III) วิเคราะห์ลักษณะของรูพรุนและการกระจายตัวของอนุภาคโลหะด้วยเครื่อง Transmission spectroscopy (FEI, TECNAI G² 20 S-Twin) วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและปริมาตรรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับไนโตรเจนด้วยเครื่อง Surface Area and Pore Size Analyzer (Bel-Japan, Bel sorp mini II) วิเคราะห์หาปริมาณตำแหน่งว่างไว้ที่เป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง NH_3 - Temperature-Programmed Desorption (Thermo Finnigan, 1100) และวิเคราะห์ปริมาณซิลิกาที่มีในเถ้าด้วยเครื่อง Energy dispersive X-ray fluorescence (Horiba, XGT-5200)

4. การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-AU/SBA-15 ทำการศึกษาด้วยการเปลี่ยนก๊าซไนตริกออกไซด์เป็นก๊าซไนโตรเจน โดยทดสอบผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิด Packed Bed แผนผังการติดตั้งอุปกรณ์ แสดงดังรูปที่ 1

ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา (0.200 กรัม) ด้วยก๊าซไฮโดรเจน 15 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิของท่อปฏิกรณ์ให้มีอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ป้อนก๊าซพิษจำลองเข้าท่อปฏิกรณ์ ซึ่งประกอบด้วยก๊าซไนตริกออกไซด์

และก๊าซมีเทน เข้มข้น 500 และ 1200 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปรับอุณหภูมิการทดสอบปฏิกิริยาในช่วง 350-550 องศาเซลเซียส จากนั้นป้อนก๊าซออกซิเจนปริมาณ 2% และป้อนก๊าซฮีเลียมเพื่อปรับให้ความเร็วเชิงสเปซ (Gas hour space velocity, GHSV) มีค่า 716 ต่อชั่วโมง ทำการเก็บตัวอย่างแก๊สออกทุกๆ 30 นาที เป็นเวลา 180 นาทีและนำมาตรวจวัดปริมาณของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี (Shimadzu, GC-14A) ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ชนิด TCD (Thermal conductivity detector) และคอลัมน์ชนิด Unibeads C



รูปที่ 1 ชุดอุปกรณ์ทดสอบปฏิกิริยา

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

1. ผลการสังเคราะห์ SBA-15 จากเถ้าของลำต้นข้าวโพด

จากการสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอร์ชนิด SBA-15 โดยใช้เทคนิคโซล-เจล ที่เตรียมจากการผสม CSA และ TEOS ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าเกิดสารประกอบที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นอนุภาคผงละเอียดสีขาว เมื่อทำการยืนยันโครงสร้างด้วยเทคนิค Low Angle XRD ดังแสดงในรูปที่ 2

จาก XRD Pattern ของ 0CSBA (100% TEOS) พบระนาบจำนวน 3 ระนาบที่แสดงถึงลักษณะของรูพรุนรูปทรงหกเหลี่ยมของ SBA-15 คือ (100), (110) และ (200) ซึ่งสามารถพบระนาบทั้งสามได้ใน SBA-15 ที่มีปริมาณ CSA ไม่มากนัก (15CSBA และ 25CSBA) ในกรณีของ SBA-15 ที่ทำการ

สังเคราะห์โดยมีปริมาณ CSA มากกว่าร้อยละ 25 (35CSBA และ 45CSBA) พบว่า พีคหลักที่ตำแหน่ง 100 มีขนาดความสูงลดลงและไม่สามารถสังเกตพบพีคที่ตำแหน่ง 110 และ 200 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า SBA-15 ที่สังเคราะห์มีรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบลดลง (เขมมาชาติและไพศาล, 2557) ดังนั้น จึงเลือกใช้ 25CSBA เป็นตัวแทนของตัวรองรับ SBA-15 ต่อไป

เมื่อนำตัวรองรับเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Transmission spectroscopy ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3 จากรูปที่ 3(ก) เป็นภาพถ่ายของตัวรองรับ SBA-15 (0CSBA) พบว่า ตัวรองรับที่เตรียมได้มีลักษณะของรูพรุนเป็นรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal pores) เรียงตัวกันอยู่ มีขนาดของรูพรุนใกล้เคียงกัน (ประมาณ 10 นาโนเมตร) และความเป็น

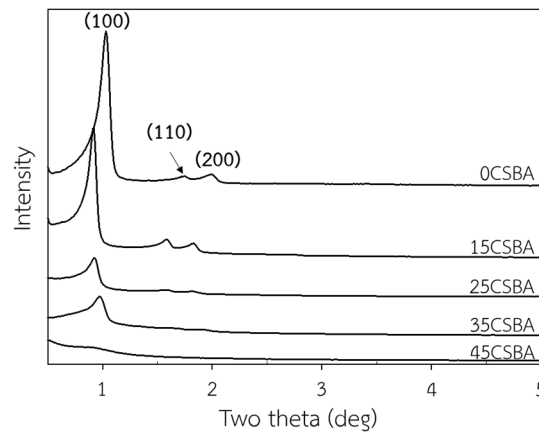
ระเบียบของรูพรุนจะลดลง เมื่อใช้ CSA เป็นแหล่งของซิลิกา (25CSBA) ดังแสดงในรูปที่ 3(ข)

2. ผลการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

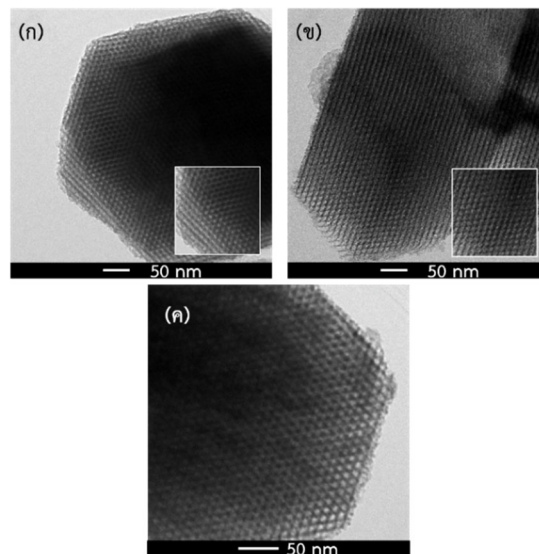
ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนักของ Cu-Al บนตัวรองรับ SBA-15 (25CSBA) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการจุ่มซุบ ถูกนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุน และขนาดรูพรุนเฉลี่ย ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1

จากตารางที่ 1 เมื่อทำการโหลดโลหะร่วมคอปเปอร์ (II) และอะลูมิเนียม (II) ลงบน 25CSBA พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ 25CSBA ลดลงจาก 268 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 99, 164 และ 140 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อเติมโลหะรวมจำนวนร้อยละ 10, 20, 30 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งการลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะของ

Cu-Al/25CSBA เป็นผลมาจากโลหะเข้าไปเคลือบหรือปกปิดรูพรุนทำให้พื้นที่และปริมาตรภายในที่ได้จากรูพรุนลดลง ทั้งนี้ เมื่อโหลดโลหะ Cu-Al เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10 เป็น 20 โดยน้ำหนักมีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนเพิ่มขึ้น (จาก 99 เป็น 164 ตารางเมตรต่อกรัม และจาก 0.2133 เป็น 0.3884 ซีซีต่อกรัม ตามลำดับ) อาจเป็นผลมาจากการเติมปริมาณโลหะมากเกินไป ทำให้โลหะเกิดจับตัวกันเองเป็น Cluster และเกิดการสร้างพื้นที่ผิวและรูพรุนภายใน Cluster (Interstitial void) เพิ่มขึ้น แต่หากโหลดโลหะในปริมาณที่มากเกินไปอาจส่งผลให้เกิดการหลอมรวมตัวกันของโลหะ ซึ่งส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนลดลง ดังเช่นในกรณีของ 30%Cu-Al/25CSBA (เขมมาชาติและไพศาล, 2557)



รูปที่ 2 XRD pattern ของ SBA-15 ที่สังเคราะห์จาก CSA



รูปที่ 3 ภาพ TEM ของ (ก) 0CSBA (ข) 25CSBA และ (ค) 20%Cu-Al/25CSBA

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/25CSBA

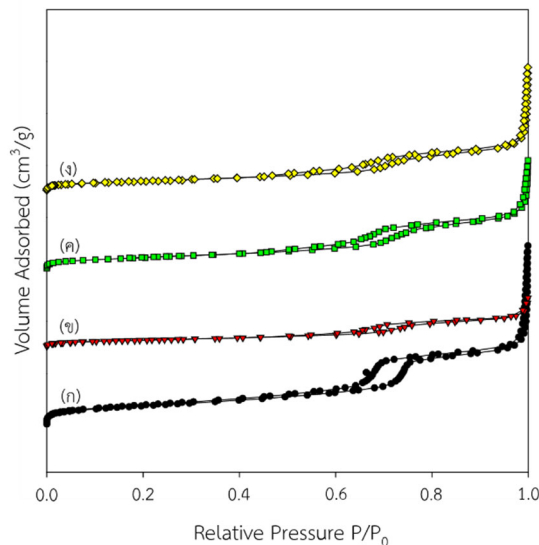
Sample	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore size (nm) ^a
25CSBA	268	0.5408	8.1
10%Cu-Al/25CSBA	99	0.2133	8.6
20%Cu-Al/25CSBA	164	0.3884	9.4
30%Cu-Al/25CSBA	140	0.3435	9.8

^aคำนวณจาก Desorption isotherm ด้วยวิธี BJH

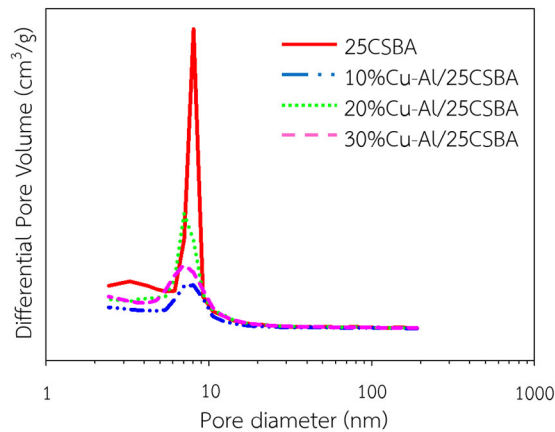
เมื่อทำการเปรียบเทียบไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจนระหว่างตัวรองรับ 25CSBA และตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/25CSBA (รูปที่ 4) พบว่า ไอโซเทอมที่ได้ทั้งหมดเป็นไอโซเทอมชนิดที่ 4 (Hysteresis loop) ซึ่งเป็นผลมาจากการที่รูพรุนของตัวรองรับมีรูปร่างเป็นโพรงรูปขวดซึ่งพบในวัสดุชนิดเมโซพอร์ และไอโซเทอมของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/25CSBA เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย เนื่องจากมีการจับตัวของโลหะร่วมคอปเปอร์-อะลูมิเนียม บนตัวรองรับเกิดขึ้น ทำให้ขนาด Hysteresis loop ลดลง และส่งผลให้ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่

ลดลงดังตารางที่ 1 และรูปที่ 5 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Luan et al. (1999)

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Al/25CSBA ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคของโลหะคอปเปอร์-อะลูมิเนียม แสดงดังรูปที่ 3(ค) จากภาพจะเห็นได้ว่าอนุภาคของโลหะคอปเปอร์และอะลูมิเนียมมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ SBA-15 ส่งผลให้ขนาดของรูพรุนของตัวรองรับ SBA-15 ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu-Al/25CSBA ที่มีพื้นที่ผิวน้อยกว่า 25CSBA ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว



รูปที่ 4 ไอโซเทอมของการดูดซับและคายซับก๊าซไนโตรเจน (ก) 25CSBA (ข) 10%Cu-Al/25CSBA (ค) 20%Cu-Al/25CSBA และ (ง) 30%Cu-Al/25CSBA

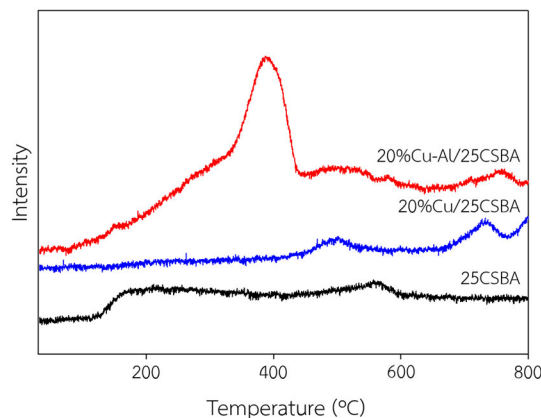


รูปที่ 5 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ 25CSBA และ Cu-Al/25CSBA

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/25CSBA ก่อนการรีดิวซ์ ด้วยเทคนิค XRD (ไม่ได้แสดง) พบว่าเมื่อทำการโหลดโลหะในปริมาณเพิ่มขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/25CSBA แสดงพีคของคอปเปอร์ (II) ออกไซด์และคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ (Cu_2O) เพิ่มขึ้น และไม่พบพีคของ Al_2O_3 ซึ่งอาจเกิดจากการที่โลหะอะลูมิเนียมเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของตัวรองรับ SBA-15 ได้เป็นอย่างดี หรืออาจเกิดจากโลหะอะลูมิเนียมมีความเสถียรค่อนข้างมากจึงไม่เกิดสารประกอบออกไซด์หลังจากผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับในกรณีของโลหะคอปเปอร์

การเติมโลหะอะลูมิเนียมในโครงสร้างของตัวรองรับเป็นผลทำให้เกิดตำแหน่งว่างไว้ที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Cabrera-Munguia et al.

(2017) กล่าวว่า การเพิ่มปริมาณของอะลูมิเนียมทำให้ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยผลจากการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งว่างไว้ที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -TPD (รูปที่ 6) พบว่า SBA-15 ไม่พบพีคของการคายซับของ NH_3 แสดงว่า SBA-15 ไม่มีความเป็นกรดอยู่ในโครงสร้าง (Li et al., 2004) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (400 องศาเซลเซียส) พบพีคการคายซับของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-Al/SBA-15 ซึ่งแสดงถึงความเป็นกรดแบบบรอนสเตด (Brønsted acid) (Zhu et al., 2016) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (ประมาณ 500 และ 750 องศาเซลเซียส) พบการคายซับของ NH_3 จำนวนเล็กน้อย แสดงถึงความเป็นกรดที่แข็งแกร่งมากจำนวนเล็กน้อยในตัวอย่างที่มีการโหลดโลหะ Cu และโลหะร่วม Cu-Al โดยเมื่อคำนวณจำนวนพื้นผิวที่เป็นกรดทั้งหมดของ 20%Cu-Al/25CSBA มีค่า 776.40 $\mu\text{mol/g}$



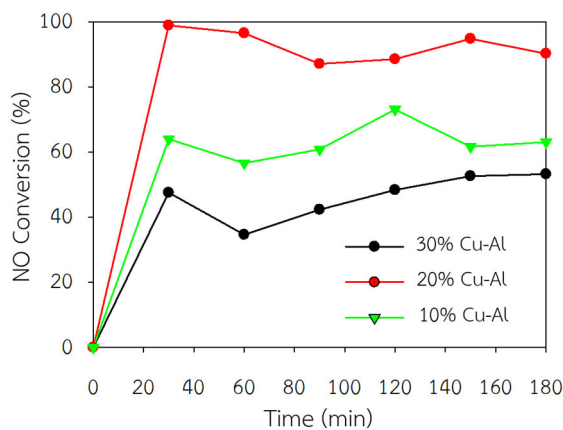
รูปที่ 6 NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-AL/25CSBA ด้วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซไนตริกออกไซด์เป็นก๊าซไนโตรเจน โดยทดสอบปฏิกิริยาผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิด Packed bed ดังแสดงแผนผังการติดตั้งอุปกรณ์ในรูปที่ 1 และผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 7 และ 8

เมื่อพิจารณาค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-AL/25CSBA ที่มีร้อยละของโลหะรวมเท่ากับ 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 7) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดมีแนวโน้มค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์คล้ายคลึงกัน คือเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในช่วงการเริ่มปฏิกิริยาจนถึงนาทีที่ 30 หลังจากนั้นค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์มีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 180 นาที (3 ชั่วโมง) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์สูงสุดคือ 20%Cu-AL/25CSBA มีค่าเฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 93.17 ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Cu-AL/25CSBA และ 30%Cu-AL/25CSBA มีค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์เฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 71.21 และ 57.07

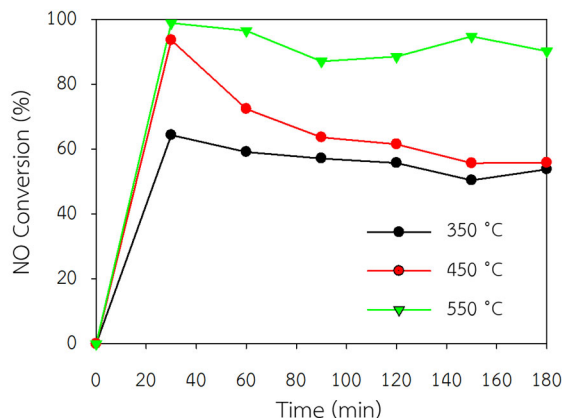
ตามลำดับ การโหลดโลหะลงไปในตัวรองรับเป็นการเพิ่มพื้นที่ว่างไว้ให้กับตัวรองรับทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี จะเห็นได้ว่าการโหลดโลหะปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนักให้ค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์สูงกว่าการโหลดโลหะร้อยละ 10 โดยน้ำหนักซึ่งพบว่าการโหลดโลหะคอปเปอร์ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักนั้นเพียงพอแล้วต่อการรีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์ ทั้งนี้การโหลดโลหะในปริมาณที่มากเกินไป (ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก) นั้น ทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์มีค่าลดลงด้วย ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-AL บนตัวรองรับ SBA-15 (ตารางที่ 1) อย่างไรก็ตาม ผู้วิจัยได้ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวรองรับ 25CSBA และตัวเร่งปฏิกิริยา 20%Cu/25CSBA ด้วยสภาวะเดียวกับ 20%Cu-AL/25CSBA พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยาการรีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์เป็นก๊าซไนโตรเจนในช่วงเวลา 3 ชั่วโมง ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นกรดจากการเติมโลหะอะลูมิเนียมในโครงสร้างของตัวรองรับ SBA-15 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีผลโดยตรงต่อปฏิกิริยาการรีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์



รูปที่ 7 ร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซมีเทนเป็นตัวรีดิวซ์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-AL/25CSBA

เมื่อเปรียบเทียบร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ (รูปที่ 8) พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น แต่หากใช้สภาวะที่อุณหภูมิสูงมากเกินไป (มากกว่า 550 องศาเซลเซียส) จะเกิดการเผาไหม้ของก๊าซมีเทนอย่างรวดเร็วและส่งผลให้สูญเสียตัวรีดิวซ์ก๊าซไนตริก-

ออกไซด์ ทำให้ร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ลดลง (Liu et al., 2013) อีกเหตุผลหนึ่งคือ การออกแบบปฏิกิริยานี้เพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมจริง หากใช้อุณหภูมิที่สูงกว่านี้จะไม่เหมาะกับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอื่นใดเลย



รูปที่ 8 ร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์โดยใช้ก๊าซมีเทนเป็นตัวรีดิวซ์ ด้วย 20%Cu-AL/25CSBA ที่อุณหภูมิ 350 – 550 องศาเซลเซียส

หากพิจารณาแนวโน้มของร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ที่เวลาต่างๆ พบว่าในช่วงเวลาแรกของการทำปฏิกิริยา CuO ในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกออกซิไดซ์เป็นคอปเปอร์ที่ว่องไวในรูป Cu(I) โดยออกซิเจนที่ถูกป้อนเข้าไปในระบบ ทำให้ในช่วงเวลาแรกๆ ปฏิกิริยายังดำเนินไปได้ไม่ตื้อนัก เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนรูปแบบที่ว่องไวแล้วจึงทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้ยาก (Intana et al., 2015) ทำให้ค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์สูงที่สุดที่เวลา 30 นาทีในทุกๆ สภาวะการทำปฏิกิริยา จากนั้นเมื่อเวลาผ่านไปแล้ว 1 ชั่วโมง ร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์มีค่าลดลง และหลังจากนั้นค่อนข้างคงที่ ซึ่งการลดลงของร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์เกิดขึ้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการสูญเสียตำแหน่งที่ว่องไว โดยทั่วไปแล้ว ปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์จะเกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ซึ่งน้ำที่เกิดขึ้นส่งผลโดยตรงกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ดี จะเห็นได้ว่าค่าร้อยละการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์จากการทดลองนี้มีแนวโน้มลดลงเพียงช่วงแรกและหลังจากนั้นมีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ เนื่องจากโครงสร้างของตัวรองรับ SBA-15 นั้นมีความเสถียรมาก สามารถคงสภาพได้แม้จะมีไอน้ำอยู่ในระบบก็ตาม (Kim et al., 2008)

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาเพื่อหาวัสดุธรรมชาติเพื่อมาใช้ทดแทนแหล่งซิลิกา โดยเมื่อนำลำต้นข้าวโพดมาผ่านขั้นตอนการสกัดพบว่าปริมาณซิลิกาสูงถึงร้อยละ 98 โดยน้ำหนักและสามารถนำมาใช้ทดแทนแหล่งซิลิกาจาก TEOS ในการสังเคราะห์

ตัวรองรับเมโซพอร์ SBA-15 ได้ร้อยละ 25 โดยตรงไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียมให้เป็นสารละลายก่อนนำมาใช้ เมื่อทำการโหลดโลหะร่วมคอปเปอร์-อะลูมิเนียม ซึ่ให้เห็นได้ว่า เกิดการกระจายตัวของโลหะร่วมบนตัวรองรับเมโซพอร์ SBA-15 ได้ดี ซึ่งการใช้ 20%Cu-AL/25CSBA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันก๊าซไนตริกออกไซด์ด้วยก๊าซมีเทน ที่สภาวะการทดลอง ความดันบรรยากาศและ อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าให้ค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์เฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 93.17 นอกจากนี้ยังพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu-AL/25CSBA มีแนวโน้มในการใช้งานที่ยาวนาน เนื่องจากให้ค่าการแปลงผันของก๊าซไนตริกออกไซด์ค่อนข้างคงที่

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากทุนอุดหนุนงานวิจัย จากงบประมาณแผ่นดิน ตามมติคณะรัฐมนตรี รหัสโครงการ 2559A13402009

เอกสารอ้างอิง

เขมมาชาติ ศรีบุญข้า และไพศาล คงคาอุยฉาย. (2557). การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-นิกเกิลบนตัวรองรับ SBA-15 จากถั่วแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไบโเมทิลคาร์บอนเนตจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอล. ใน: การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา ครั้งที่ 15. บัณฑิตวิทยาลัย. มหาวิทยาลัยขอนแก่น, ขอนแก่น. 229–306.

Cabrera-Munguia, D. A., González, H., Gutiérrez-Alejandre, A., Rico, J. L., Huirache-Acuña, R., Maya-Yescas, R. and Del Río, R. E. (2017). Heterogeneous acid conversion of a

- tricaprylin-palmitic acid mixture over Al-SBA-15 catalysts: Reaction study for biodiesel synthesis. *Catalysis Today* 282(2): 2195–203.
- Chen, L., Wang, X., Cong, O., Ma, H., Li, S. and Li, W. (2019). Design of a hierarchical Fe-ZSM-5@CeO₂ catalyst and the enhanced performances for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Chemical Engineering Journal* 369: 957–967.
- Hu, L., Yuan, H., Zou, L., Chen, F. and Hu, X. (2015). Adsorption and visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solutions by Ag@AgBr/SBA-15. *Applied Surface Science* 355: 706–715.
- Intana, T., Föttinger, K., Rupprechter, G. and Kongkachuichay, P. (2015). Physicochemical properties of Cu loaded onto core-shell Al-MCM-41: Effect of loading methods. *Colloids and Surfaces A* 467:157–165.
- Jarry, B., Launay, F., Nogier, J. P., Montouillout, V., Gengembre, L. and Bonardet, J. L. (2006). Characterisation, acidity and catalytic activity of Ga-SBA-15 materials prepared following different synthesis procedures. *Applied Catalysis A: General* 309(2): 177–186.
- Kim, D. J., Kim, J. W., Choung, S. J. and Kang, M. (2008). The catalytic performance of Pt impregnated MCM-41 and SBA-15 in selective catalytic reduction of NOx. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14: 308–314.
- Li, Y., Su, J., Ma, J., Yu, F., Chen, J. and Li, R. (2015). Novel straight synthesis of super-microporous Cu/Al₂O₃ catalyst with high CH₄-SCR-NO activity. *Catalysis Communications* 65: 6–9.
- Li, Y., Zhang, W., Zhang, L., Yang, Q., Wei, Z., Feng, Z. and Li, C. (2004). Direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach. *Journal of Physical Chemistry B* 108(28): 9739–9744.
- Liu X., Jiang, Z., Chen, M., Shi, J., Shangguan, W. and Teraoka, Y. (2013). Characterization and performance of Pt/SBA-15 for low-temperature SCR of NO by C₃H₆. *Journal of Environmental Sciences* 25(5): 1023–1033.
- Luan, Z., Maes, E. M., Heide, V., Paul, A. W., Zhao, D., Czernuszewicz, R. S. and Larry, K. (1999). Incorporation of titanium into mesoporous silica molecular sieve SBA-15. *Chemistry of Materials* 11: 3680–3686.
- Sabbaghi, A., Lam, F. L-Y. and Hu, X. (2017). Non-precious metal catalysts supported on high Zr loaded-SBA-15 for lean NO reduction. *Molecular Catalysis* 440: 1–8.
- Sun, B., Li, L., Fei, Z., Gu, S., Lu, P. and Ji, W. (2014). Prehydrolysis approach to direct synthesis of Fe, Al, Cr-incorporated SBA-15 with good hydrothermal stability and enhanced acidity. *Microporous and Mesoporous Materials* 186: 14–20.
- Szczodrowski, K., Prélôt, B., Lantenois, S., Douillard, J-M. and Zajac, J. (2009). Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials* 124: 84–93.
- Wang, X., Shi, Y., Li S. and Li, W. (2018) Promotional synergistic effect of Cu and Nb doping on a novel Cu/Ti-Nb ternary oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NOx with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 220: 234–250.
- Zhang, H., Tang, C., Sun, C., Qi, L., Gao, F., Dong, L. and Chen, Y. (2012). Direct synthesis, characterization and catalytic performance of bimetallic Fe-Mo-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Microporous and Mesoporous Materials* 151: 44–55.
- Zhu, L., Qu, H., Zhang, L. and Zhou, Q. (2016). Direct synthesis, characterization and catalytic performance of Al-Fe-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catalysis Communications* 73: 118–122.

