

## Mechanism of Diesel Exhaust Gas Abatement by Synthetic Zeolite ZSM-5

Waraporn TANAKULRUNGSANK<sup>1</sup>, Piyasan PRASERTHDAM<sup>2</sup>, Pongphrom CHALERMVANAPONG<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Technology, Rajamangala Institute of Technology, Bangkok Technical Campus, Thailand.

<sup>2</sup>Petrochemical Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University.

### Abstract

The aim of this study is to find the mechanism of nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ ) removal from diesel-exhausted gas by using H-ZSM-5. The mechanisms are from the study of selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide (NO) by propene ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) in the presence of excess oxygen ( $\text{O}_2$ ). Moreover, the decomposition of coke on the catalyst indicates the conversions of propene and nitric oxide to nitrogen. The amount of coke deposited on the catalyst surface and the amount of oxygen adsorbed are analyzed by temperature programmed oxidation (TPO) and temperature programmed reduction (TPR), respectively. The result shows that there are 2 mechanisms. The first is the physical adsorption of oxygen on the catalyst surface which is an important initial mechanism of nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ) generation, and the second is the conversions of hydrocarbon and nitrogen oxide to nitrogen do not occur on the same site.

## กลไกของการกำจัดไอเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลโดยใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ ZSM-5

วารพจน์ ธนะกุลรุ่งสรรค์<sup>1</sup>, ปิยะสาร ประเสริฐธรรม<sup>2</sup>, พงศ์พรหม เฉลิมวรรณพงศ์<sup>2</sup>

<sup>1</sup>แผนกวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิชาเทคนิคเคมี สถาบันเทคโนโลยีราชมงคล วิทยาเขตเทคนิคกรุงเทพฯ

<sup>2</sup>ห้องปฏิบัติการวิจัยวิศวกรรมปิโตรเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเพื่อหากลไกของการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) ซึ่งเป็นแก๊สที่อยู่ในแก๊สผสมจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ดีเซลโดยใช้ H-ZSM-5 กลไกที่ได้จะได้จากการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนตริกออกไซด์ที่มีโพรพีนเป็นตัวรีดิวส์ในบรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจนเกินพอ และการสะสมของโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจน การวิเคราะห์ปริมาณของโค้กที่สะสมบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะวิเคราะห์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ (TPO) และการวิเคราะห์ปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะวิเคราะห์จากปฏิกิริยารีดักชันที่มีการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ (TPR) จากการทดลองเราพบว่ากลไกของการเกิดปฏิกิริยาแบ่งเป็น 2 กลไก โดยการดูดซับแก๊สออกซิเจนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการดูดซับทางกายภาพ และเป็นกลไกเริ่มต้นที่สำคัญของการเกิดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ส่วนกลไกที่ 2 คือ กลไกของการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ไม่ได้เกิดบนตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน

## คำนำ

ปัญหามลภาวะของโลกในปัจจุบันส่วนหนึ่งเกิดจากแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ) ซึ่งเป็นแก๊สชนิดหนึ่งที่อยู่ในแก๊สผสมจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์โดยเฉพาะเครื่องยนต์ดีเซล นักวิจัยได้พยายามพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ๆ เพื่อใช้สำหรับการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ด้วยปฏิกิริยารีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง (Three-way catalyst) ที่ใช้ในเครื่องยนต์ทุกวันนี้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ที่ได้จากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ดีเซลซึ่งมีความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจนสูง [1] กระบวนการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ในสภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนปริมาณมากจากแหล่งที่ไม่เคลื่อนที่ (Statioary sources) ในปัจจุบันจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective catalytic reduction, SCR) และใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวส์ แต่กระบวนการนี้ไม่เหมาะสมกับแก๊สเผาไหม้ที่เกิดจากเครื่องยนต์ดีเซลเนื่องจากเป็นแหล่งมลภาวะที่มีขนาดเล็กเกินไป จากรายงานการวิจัยในปัจจุบัน พบว่าปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ที่ใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นตัวรีดิวส์ในสภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนปริมาณเกินพอจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบ [ 2,3] อะลูมินา [4] ซีโอไลท์ [5] และซีโอไลท์ที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบ [6-8] ดังนั้น จึงคาดหวังกันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะเหมาะสมกับปฏิกิริยาการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์จากแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ดีเซลเนื่องจากแก๊สจากการเผาไหม้มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น เอทิลีน โพรเพน โพรพีน เป็นต้นปนอยู่ด้วย แต่อย่างไรก็ตามข้อมูลเกี่ยวกับกลไกของการเกิดปฏิกิริยานี้มีพบน้อยมาก ดังนั้นในบทความนี้เราจะเสนอกลไกของการกำจัดไอเสียของเครื่องยนต์ดีเซลโดยใช้ซีโอไลท์สังเคราะห์ ZSM-5 คือ H-ZSM-5

## เนื้อหาและวิธีการ

### การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมซีโอไลท์สังเคราะห์ ZSM-5 ให้มีอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมินาเท่ากับ 20:1 โดยใช้วิธีการตกผลึกอย่างรวดเร็ว (Rapid crystallization) ซึ่งค้นพบโดย Imui [6] สารเคมีที่ใช้ประกอบด้วยอะลูมินัมคลอไรด์เตรนอร์มัลโพพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และโซเดียมซิลิเกตผลึกที่ได้จะผ่านกระบวนการตกผลึกแบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal crystallization) จากนั้นจะล้างด้วยน้ำที่ผ่านการกำจัดไอออนหนักที่  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลาไม่น้อยกว่า 3 ชั่วโมง และเผา (Calcine) ที่อุณหภูมิ  $540^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะอยู่ในรูป Na-ZSM-5 แต่เพื่อให้แน่ใจว่าแคทไอออนบน ZSM-5 เป็นโซเดียมไอออนทั้งหมดจึงนำสารที่เตรียมได้มาทำการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายโซเดียมไนเตรต ส่วนการเตรียม H-ZSM-5 จะนำสารที่เตรียมได้ในตอนต้นมาทำการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายแอมโมเนียมไนเตรต

Na-ZSM-5 และ H-ZSM-5 จะผ่านการล้าง อบแห้งที่  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลาไม่น้อยกว่า 3 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ  $540^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3.5 ชั่วโมง สารตัวอย่างที่ได้จะมีลักษณะเป็นผง ซึ่งต้องนำมาอัดเม็ด ตัด และร่อนผ่านตะแกรงเพื่อเลือกขนาด 8 - 16 เมช เพื่อใช้ในปฏิกิริยาต่อไป

### ปฏิกิริยารีดักชัน

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองเป็นเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบเบดนิ่ง (Fixed-bed microreactor) ซึ่งทำจากแก้วควอทซ์ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายในเท่ากับ 6 มิลลิเมตร และบรรจุสารตัวอย่างหนัก 0.5 กรัม ส่วนปลายทั้งสองของสารตัวอย่างจะมีสาลีทำด้วยควอทซ์ (Quartz wool) ปีก่อนที่จะทำการทดลองจะเผาสารตัวอย่างให้ร้อน โดยเริ่มจากอุณหภูมิห้องจนถึง  $500^\circ\text{C}$  ในเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นก็จะลดอุณหภูมิลงมาจนถึง  $100^\circ\text{C}$  เมื่อต้องการทำการทดลองก็จะให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการซึ่งในการทดลองนี้คือ  $207^\circ\text{C}$  แก๊สผสมประกอบด้วยแก๊สไนตริกออกไซด์ ( $\text{NO}$ ) 1000 ppm โพรพีน ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) 3000 ppm

แก๊สออกซิเจน ( $O_2$ ) 2.5% และแก๊สที่เหลือ คือ ฮีเลียม อัตราไหลของแก๊สแต่ละชนิดจะมีระบบควบคุมการไหลแยกจากกันแก๊สผสมจะไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตรา 50 มิลลิลิตรต่อนาที โดยมีค่า GHSV ประมาณ  $4000 \text{ ชม}^{-1}$

แก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะทำการวิเคราะห์โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟของ Shimadzu รุ่น GC-8APT และ GC-8AIT โดยมีเครื่องตรวจวัดสัญญาณ (Detector) แบบ TCD และใช้คอลัมน์ MS-5A ในการวิเคราะห์ปริมาณของแก๊สออกซิเจน แก๊สไนโตรเจน มีเทน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และใช้คอลัมน์ Porapak-Q ในการวิเคราะห์ปริมาณของโพพินและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับการวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ในแก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะใช้แก๊สโครมาโตกราฟของ GOW-MAC รุ่น 750 ซึ่งมีเครื่องตรวจวัดสัญญาณ (Detector) แบบ FID และใช้คอลัมน์ VZ-10 ในการวิเคราะห์ ข้อมูลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในกระแสเข้า และกระแสออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะบอกให้รู้ถึงค่าการเปลี่ยนแปลงของสาร

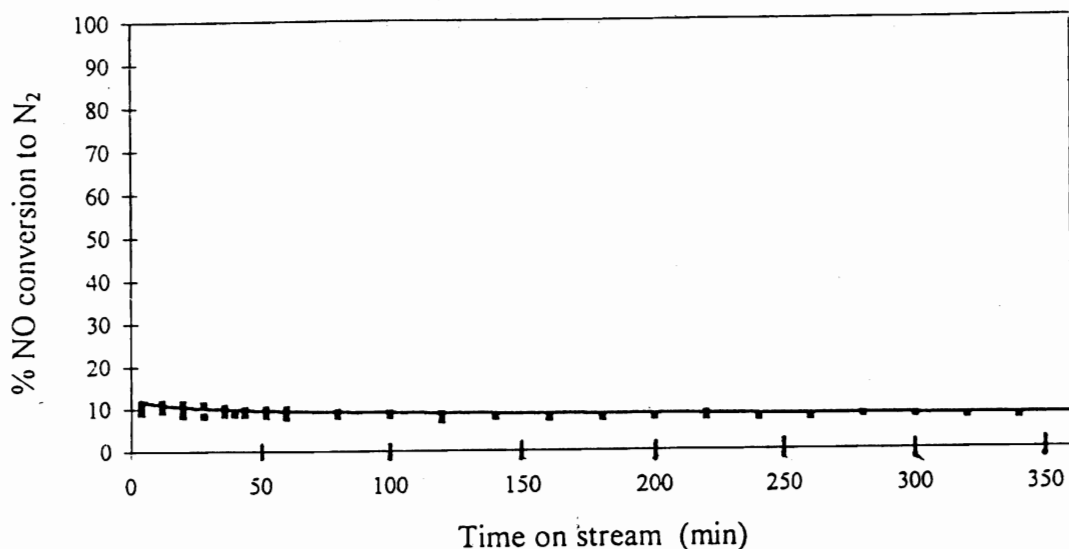
ประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon conversion) และความว่องไวของปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนตริกออกไซด์ จะคำนวณจากปริมาณของแก๊สไนตริกออกไซด์ที่เปลี่ยนเป็นแก๊สไนโตรเจน (NO conversion to  $N_2$ )

การวิเคราะห์ปริมาณของการเกิดโค้ก จะวิเคราะห์จากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed oxidation, TPO) และการวิเคราะห์ปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะวิเคราะห์จากปฏิกิริยารีดักชันที่มีการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmed reduction, TPR)

### ผลและอภิปราย

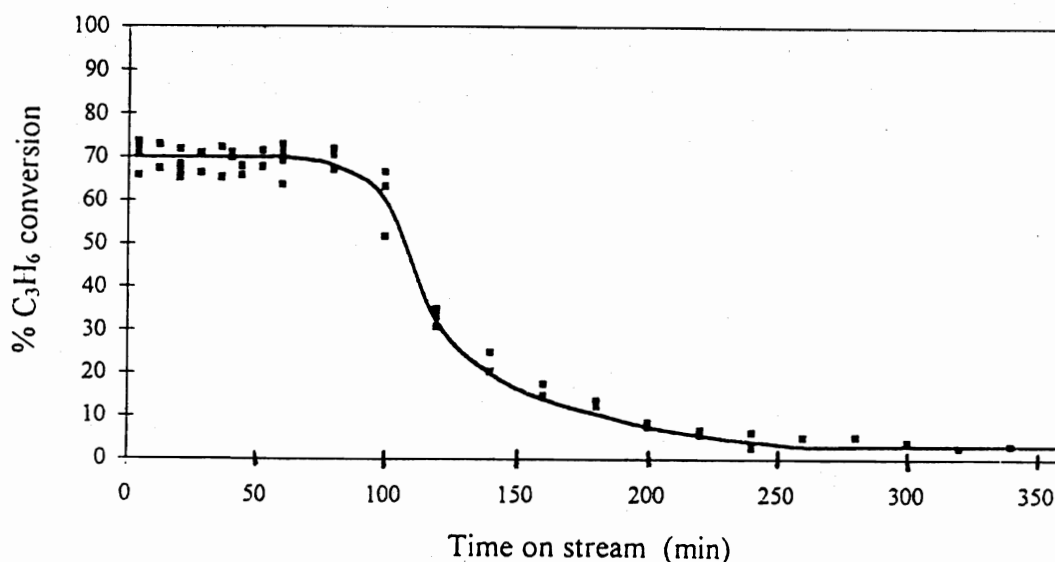
#### ผลของโค้กที่เกิดบน H-ZSM-5

การเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจน และการเปลี่ยนแปลงของโพพิน บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 แสดงในรูปที่ 1 และรูปที่ 2 ตามลำดับ



รูปที่ 1 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงของ NO บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่  $207^\circ\text{C}$  และ  $\text{GHSV} = 4000 \text{ ชม}^{-1}$   
ความเข้มข้นของ NO = 1000 ppm ความเข้มข้นของ  $\text{C}_3\text{H}_6 = 3000 \text{ ppm}$ ; ความเข้มข้นของ  $\text{H}_2\text{O} = 2.5\%$

*Diesel Exhaust Gas Abatement by Synthetic Zeolite ZSM-5.*

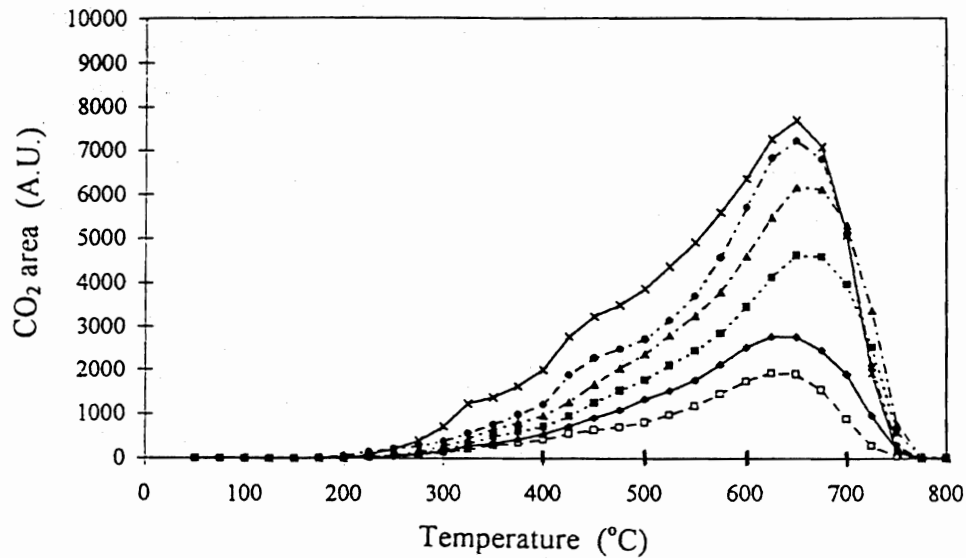


**รูปที่ 2** ผลของเวลาต่อการเปลี่ยนแปลงของ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ 207 °C และ GHSV = 4000 ชม.<sup>-1</sup>  
 ความเข้มข้นของ NO = 1000 ppm ความเข้มข้นของ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 3000 ppm; ความเข้มข้นของ H<sub>2</sub>O = 2.5%

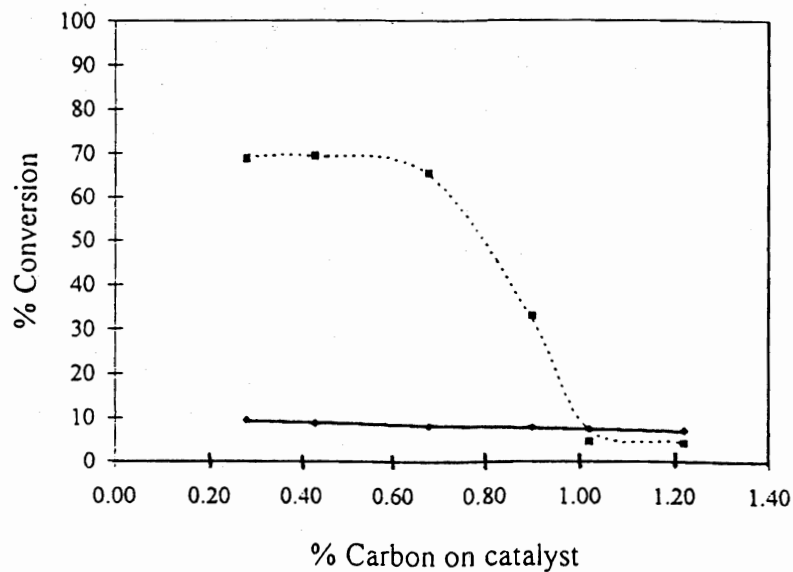
การเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจนจากช่วงต้นของปฏิกิริยาจนถึงเวลาประมาณนาที่ที่ 50 จะมีค่าลดลงเล็กน้อยจาก 12% เป็น 10% และจะมีค่า 10% นี้ตลอดช่วงเวลาของการทดลอง สำหรับการเปลี่ยนแปลงของโพรพีนจากช่วงต้นของปฏิกิริยาจนถึงเวลาประมาณนาที่ที่ 80 จะมีค่าคงที่ที่ 70% และจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วจนถึงนาที่ที่ 150 จากนั้นก็จะลดลงอย่างช้าๆ และมีค่าค่อนข้างคงที่ที่ 5%

รูปที่ 3 จะแสดงแบบของ TPO ของตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่ใช้ในปฏิกิริยาแล้ว เราพบว่าเส้นกราฟทุกเส้นจะมีการเกิดของโค้กสูงสุดที่ 650°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง จึงแสดงให้เห็นว่าโค้กที่เกิดบน H-ZSM-5 เป็นโค้กที่เผาไหม้ได้ยากหรือเรียกว่าเป็นโค้กแบบ Hard coke นอกจากนี้เรายังพบว่าปริมาณของโค้กที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 แปรผันตามเวลาด้วย

ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจน และการเปลี่ยนแปลงของโพรพีนกับปริมาณของโค้กที่เกิดแสดงในรูปที่ 4 จากรูปจะเห็นว่า การเปลี่ยนแปลงของโพรพีนจะแปรผันตามปริมาณของโค้ก ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจนจะมีค่าค่อนข้างคงที่เมื่อปริมาณของโค้กมีค่าสูงขึ้น ผลจากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาของการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจนและปฏิกิริยาของการเปลี่ยนแปลงของโพรพีนไม่ได้เกิดบนตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา (Site) เดียวกัน Tanabe และคณะ [7] พบว่าการสะสมของโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดบนตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Acid site) ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจนจึงไม่ได้เกิดบนตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยานี้ๆ



รูปที่ 3 รูปแบบของ TPO บนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่  $207^{\circ}\text{C}$  และ  $\text{GHSV} = 4000 \text{ ชม.}^{-1}$  ความเข้มข้นของ  $\text{NO} = 1000 \text{ ppm}$  ความเข้มข้นของ  $\text{C}_3\text{H}_6 = 3000 \text{ ppm}$ ; ความเข้มข้นของ  $\text{H}_2\text{O} = 2.5\%$ : ( $\square$ ) 0.5 ชม., ( $\blacklozenge$ ) 1 ชม., ( $\blacksquare$ ) 1.5 ชม., ( $\blacktriangle$ ) 2 ชม., ( $\bullet$ ) 4 ชม., ( $\times$ ) 6 ชม.



รูปที่ 4 ผลของปริมาณของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของ  $\text{NO}$  และ  $\text{C}_3\text{H}_6$  ที่  $207^{\circ}\text{C}$  และ  $\text{GHSV} = 4000 \text{ ชม.}^{-1}$  ความเข้มข้นของ  $\text{NO} = 1000 \text{ ppm}$  ความเข้มข้นของ  $\text{C}_3\text{H}_6 = 3000 \text{ ppm}$  ความเข้มข้นของ  $\text{H}_2\text{O} = 2.55\%$ : ( $\blacksquare$ ) propene conversion, ( $\blacklozenge$ )  $\text{NO}$  conversion to  $\text{N}_2$

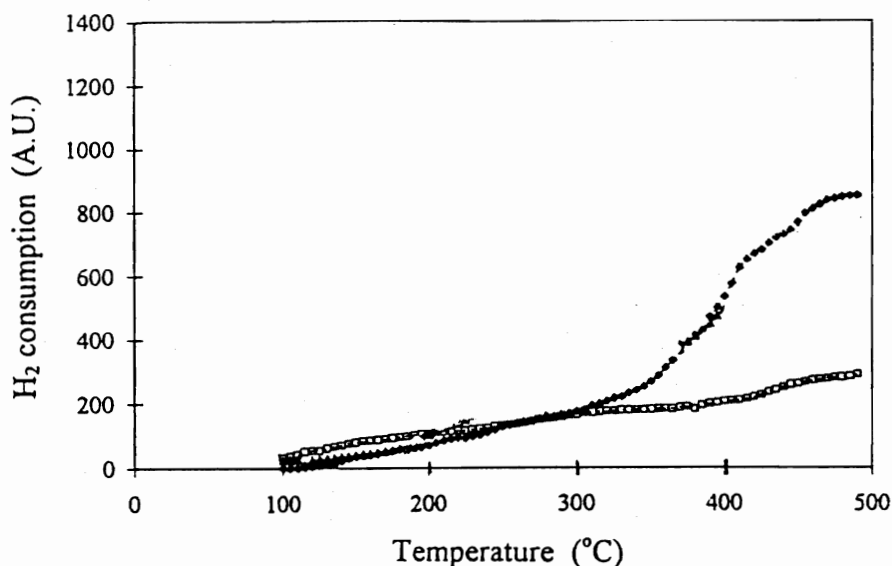
*Diesel Exhaust Gas Abatement by Synthetic Zeolite ZSM-5.*

**ปฏิกิริยารีดักชันที่มีการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ**

**(Temperature programmed reduction, TPR)**

รูปที่ 5 แสดงรูปแบบของ TPR ของ Na-ZSM-5 และ H-ZSM-5 จากรูปเราจะเห็นได้ว่า มีกราฟป้านเกิดที่อุณหภูมิ 450°C ถึง 500°C บน H-ZSM-5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า แก๊สออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงบทบาทที่สำคัญในปฏิกิริยา SCR ที่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นตัวรีดิวส์ แก๊สออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นกลไกเริ่มต้นที่สำคัญของการทำให้แก๊สไนตริกออกไซด์(NO)เกิดเป็นแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์(NO<sub>2</sub>) [11-15]

จากรูปที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนตริกออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจนมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงต่างๆ ที่มีการเกิดการสะสมของโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น จึงแสดงให้เห็นว่า แก๊สออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ถูกดูดซับบนตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Acid site) แต่คาดว่า การดูดซับแก๊สออกซิเจนนี้เกิด เนื่องจากลักษณะของรูพรุนของซีโอไลท์ ซึ่งเป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)



**รูปที่ 5** TPR profiles Na-ZSM-5 H-ZSM-5 : (○) Na-ZSM-5, (◆) H-ZSM-5

**สรุปผลการทดลอง**

กลไกของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของแก๊สไนตริกออกไซด์โดยมีโพแทสเซียมเป็นตัวรีดิวส์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H-ZSM-5 ได้จากการศึกษาการสะสมของโค้กที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ชี้ให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon conversion) และการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO<sub>x</sub> conversion) เป็นแก๊สไนโตรเจน เราสามารถสรุปกลไกของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

1. การดูดซับแก๊สออกซิเจนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการดูดซับทางกายภาพและเป็นกลไกเริ่มต้นที่สำคัญของการเกิดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO<sub>2</sub>)
2. การเปลี่ยนแปลงสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะเกิดบนตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Acid site) ในขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO<sub>x</sub> conversion) ไม่ได้เกิดบนตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา (Site) เดียวกับตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้ทุนสำหรับงานวิจัยครั้งนี้

### เอกสารอ้างอิง

- Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki M., and Ito, T. 1991. Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Propane over Alumina and H-ZSM-5 Zeolite. *Appl. Catal.* **70** : L15.
- Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito, T. and Tabata, M. 1991. Transition Metal-Promoted Silica and Alumina Catalysts for the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Propane. *Appl. Catal.* **75** : L1.
- Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito T. and Tabata, M. 1990. Highly Selective Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons over H-from Zeolite Catalysts in Oxygen-Rich Atmospheres. *Appl. Catal.* **64** : L1.
- Inui, T. 1987. Mechanism of Rapid Zeolite Crystallizations and Its Applications to Catalyst Syntsis . ACS Symp. Series 398 : 479.
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Shundo, S., Yu-u Y. and Mizuno, M. 1991. Influence of Sulfur Dioxide on Catalytic Removal of Nitrogen Oxide over Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolite. *Appl. Catal.* **69** : L15.
- Kintaichi, Y., Hamada, H., Tabata, M., Sasaki M. and Ito, T. 1990. Selective Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons over Solid Acid Catalysts in Oxygen-Rich Atmospheres. *Catal. Lett.* **6** : 239.
- Petunchi J.O. and Hall, W.K. 1993. On the Role of  $\text{NO}_2$  in Mechanism of SCR of  $\text{NO}_x$  over Cu-ZSM-5 Zeolite. *Appl. Catal. B* **2** : L17.
- Sasaki, M., Hamada, H., Kintaichi Y. and Ito, T. 1992. Role of Oxygen in Selective Reduction of Nitrogen Monoxide by Propane over Zeolite and Alumina-based Catalysts. *Catal. Lett.* **15** : 297.
- Sato, S., Yu-u, Y., Yahiro, H., Mizuno N. and Iwamoto, M. 1991. Cu-ZSM-5 Zeolite as Highly Active Catalysts for Removal of Nitrogen Monoxide from Emission of Diesel Engines. *Appl. Catal.* **70** : L1.
- Tanabe, K., Misono, M., Ono Y. and Hattori, H. 1989. New Solid Acids and Bases : Their Catalytic Properties (Study in Surface Science and Catalysis, 51) Tokyo : Kodansha : 340.
- Valgon J. and Hall, W.K. 1993. *J. Phys. Chem.* **97** : 1204.
- Yoshida, K. 1990. Studies of the Surface Species formed from NO on Cu Zeolite. Symposium : Simultaneous Reduction of  $\text{NO}_x$  and Particulates, Tokyo : 27.