

การศึกษากระบวนการเตรียมตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

The Study of Preparation Method For $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Support

สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์* (Supaporn Therdthianwong)

อภิชัย เทอดเทียนวงษ์* (Apichai Therdthianwong)

วราภรณ์ เมธาวิริยะศิลป์** (Waraphorn Methaviriyasil)

กรดา สุปัตน์*** (Korada Supat)

จักรกฤช รังสิมานพ**** (Jakrit Rungsimanop)

บทคัดย่อ

การศึกษากระบวนการเตรียมตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ จากวิธีฝังเปียก วิธีฝังแห้ง และวิธีเกาะฝาก พบว่า ปริมาณสูงสุดของซีเรีย (CeO_2) ที่ดูดซับบนอลูมินา (Al_2O_3) ที่เตรียมได้จากกระบวนการฝังเปียกจะมีค่าสูงสุดที่ค่า pH ~ 5 และ %Ce มีค่าสูงสุดที่ .45% ในกรณีที่ต้องการเตรียมให้ %Ce มีค่าสูงและมีค่าตามต้องการควรใช้วิธีการเตรียมแบบเกาะฝากหรือวิธีฝังแห้งแทน ในวิธีการเตรียมตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยวิธีเกาะฝาก พบว่าอิทธิพลของอุณหภูมิแคลซิเนชัน และปริมาณซีเรียจะมีผลต่อประเภทและขนาดผลึกของ CeO_2 บน Al_2O_3 จาก XRD pattern แสดงให้เห็นว่ารูปแบบของซีเรียที่ดูดซับอยู่ในรูปของ CeO_2 ทั้งปริมาณซีเรียและอุณหภูมิแคลซิเนชันจะส่งผลคล้ายคลึงกัน กล่าวคือ ขนาดของผลึก CeO_2 จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทั้งปริมาณซีเรียและอุณหภูมิแคลซิเนชันมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าตัวแปรของการเตรียมทั้งสองข้างต้นยังมีผลต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยที่อิทธิพลของอุณหภูมิจะเด่นชัดต่อพื้นที่ผิวมากกว่าอิทธิพลของปริมาณซีเรีย ยิ่งอุณหภูมิแคลซิเนชันมีค่าสูงเท่าใดค่าพื้นที่ผิวยังมีค่าลดลงเท่านั้น โดยเฉพาะเมื่ออุณหภูมิมีค่าสูงกว่า 800°C

Abstract

The $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ support prepared by wet impregnation, dry impregnation, and deposition methods were studied. In wet impregnation process, the maximum ceria loading on alumina is obtained at pH ~ 5.0 with % Ce of 0.45%. When both exact and high loading of ceria on alumina are required, the dry impregnation and deposition methods should be selected.

For deposition method, both calcination temperature and ceria loading influence the form and crystal size of ceria on alumina. XRD patterns also confirm that cerium is in the form of CeO_2 . Calcination temperature shows similar results to ceria loading. It was observed in all experiments that the crystal size of CeO_2 becomes larger when either ceria loading or calcination temperature increases. Consequently BET surface area of composite oxides are decreased. The effect of calcination temperature, however, dominates, especially when it is higher than 800°C .

คำสำคัญ : ซีเรีย การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แคลซิเนชัน

Keywords : Ceria ; Catalyst preparation ; Calcination

*ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

**นักวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

***นักศึกษา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

ซีเรียได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่ง (additive) ในตัวเร่งปฏิกิริยามากมายหลายชนิด อาทิเช่น การใช้เป็นตัวส่งเสริม (promoter) ในตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปรับสภาพไอเสียรถยนต์ (automotive catalyst, $\text{Rh}/\text{Pt}/\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) และในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการปฏิรูปสารไฮโดรคาร์บอน (steam-reforming catalyst, $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) เป็นต้น (Satterfield, 1991) อิทธิพลของการเติมซีเรียที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการศึกษาจากนักวิจัยหลาย ๆ ท่าน แต่กระบวนการเตรียมตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ จากกรรมวิธีต่าง ๆ ยังไม่ได้รับการศึกษามากนัก โดยเฉพาะการเตรียมจากกระบวนการฝังเปียก (wet impregnation) การฝังแห้ง (dry impregnation) และการเกาะฝาก (deposition)

จากการศึกษาอิทธิพลของตัวส่งเสริม CeO_2 ที่มีผลต่อการดูดซับของอ็อกไซด์โลหะตระกูลสูงโดย Manarungson (1995) พบว่าการดูดซับอ็อกไซด์ของ Pd บนซีเรีย (CeO_2) เกิดจากการดูดซับแบบพิเศษ (specific adsorption) โดยมีแรงดึงดูดทางเคมีเข้ามาเกี่ยวข้อง ในขณะที่การดูดซับอ็อกไซด์ของ Pd บนอลูมินา (Al_2O_3) นั้นเกิดจากแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic) เพียงอย่างเดียว ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับอ็อกไซด์ของ Pd โดย CeO_2 มีค่ามากกว่า Al_2O_3 ถึงประมาณ 5 เท่า ดังนั้นจึงมีแนวความคิดที่จะเพิ่มความไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำให้ CeO_2 มีการกระจายตัวบน Al_2O_3 ให้ได้มากที่สุด แต่ยังคงอยู่ในรูปของผลึก CeO_2 มากที่สุด และเนื่องจากตัวแปรของกระบวนการเตรียมจะมีผลต่อขนาดของอนุภาคและสมบัติในการเกิดเป็นประจุบนพื้นผิวของ

หาอิทธิพลของกระบวนการเตรียมข้างต้นที่มีผลต่อสมบัติของตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของกระบวนการเตรียมและสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อคุณสมบัติของตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยการศึกษาได้แบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ศึกษาวิธีการเตรียมตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ จากวิธีฝังเปียก วิธีฝังแห้ง และวิธีเกาะฝากที่มีผลต่อปริมาณการดูดซับของ CeO_2 บน Al_2O_3 และศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิแคลซิเนชันและปริมาณซีเรียที่มีผลต่อขนาดของผลึกบนตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมโดยวิธีเกาะฝาก

ในการศึกษากระบวนการเตรียมตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยนักวิจัยอื่น ๆ ที่ผ่านมาเป็นการเตรียมโดยวิธีเกาะฝากหรือฝังแห้ง โดยมีผู้ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการทำแคลซิเนชัน (calcination temperature) ที่มีต่อขนาดของอนุภาคผลึก CeO_2 และสถานะทางออกซิเดชัน (oxidation state) ของซีเรียบนตัวรองรับอลูมินา (Schmitz ; et. al., 1993) พบว่าขนาดของอนุภาคมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสาร (solid loading) และอุณหภูมิแคลซิเนชันมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของสารซีเรียที่ใส่ยังมีผลต่อรูปแบบของซีเรียที่ดูดซับบนอลูมินาสำหรับช่วงอุณหภูมิแคลซิเนชันระหว่าง $500-900^\circ\text{C}$ ในกรณีที่อุณหภูมิแคลซิเนชันมีค่าสูงขึ้น ซีเรียจะมีการเปลี่ยนรูปไปอยู่ในรูปแบบที่มีการกระจายตัวสูงหรือ CeAlO_3 มากขึ้น และมีการเติบโตของอนุภาค CeO_2 ใหญ่ขึ้น

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

การศึกษาวีธีการเตรียมตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

การเตรียมตัวรองรับ CeO_2/Al_2O_3 โดยวิธีฝั่กเป็ยก

เตรียมสารละลายของ $Ce(NO_3)_3$ ที่มีความเข้มข้นตามต้องการ ใช้ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ของบริษัท Sigma เป็น precursor จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ปริมาตร 200 ml แล้วเติม Al_2O_3 (JRC-ALO 6) ลงไป นำไปกวนด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วกรองเอาสารละลายออก และอบที่ $110^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในวิธีการนี้ตัวแปรที่ศึกษาคือ pH ของสารละลาย

การเตรียมตัวรองรับ CeO_2/Al_2O_3 โดยวิธีฝั่กแห้ง

เตรียมสารละลายของ $Ce(NO_3)_3$ ที่ pH ~ 5 ที่มีค่าความเข้มข้นของ Ce ตามที่ต้องการในปริมาตรที่เหมาะสมพอดีกับปริมาณของ Al_2O_3 ที่ใช้ โดยการค่อยๆ เติมลงบน Al_2O_3 และทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วอบที่ $110^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

การเตรียมตัวรองรับ CeO_2/Al_2O_3 โดยวิธีเกาะฝั่ก

เตรียมสารละลายของ $Ce(NO_3)_3$ ที่มีปริมาณของ Ce ตามต้องการที่ pH ~ 5 ปริมาตร 200 ml จากนั้นเติม Al_2O_3 ลงไป นำไปกวนด้วยเครื่องเขย่าเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วค่อยๆ ต้มระเหยน้ำออก เมื่อได้ลักษณะที่เริ่มหนืด แล้วนำไปอบที่ $110^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในขั้นนี้ทำการเปลี่ยน %Ce โดยค่าที่ศึกษาคือ 1%, 3%, 8% และ 13%

นำตัวอย่างที่เตรียมได้จากทั้ง 3 วิธีข้างต้นไปวิเคราะห์หาปริมาณของ Ce บน Al_2O_3 ด้วยเครื่อง X-ray fluorescence (XRF)

การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิแคลซิเนชันและปริมาณซีเรียที่มีผลต่อขนาดของผลึกบนตัวรองรับ CeO_2/Al_2O_3 ที่เตรียมโดยวิธีเกาะฝั่ก

เตรียมตัวรองรับ CeO_2/Al_2O_3 ที่มีปริมาณ CeO_2 ตามต้องการ (3% 8% และ 13%) จากนั้นนำตัวอย่างที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ $110^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วทำแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ $800^\circ C$ และ $1000^\circ C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตัวรองรับที่เตรียมได้จะนำไปทดสอบหาโครงสร้างและขนาดของอนุภาคผลึก โดยใช้เครื่อง X-ray diffraction (XRD) ของบริษัท PHILIPS รุ่น PW 1830 Generator และ anode ที่ใช้คือ α -Cu และนำไปหาพื้นที่ผิว (BET surface area) ของตัวรองรับ ด้วยเครื่อง Autosorb 2010 ของ Micromeritics โดยใช้ N_2 เป็นตัวถูกดูดซับ (adsorbate)

ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

อิทธิพลของค่า pH ที่มีผลต่อการเตรียม CeO_2/Al_2O_3 โดยวิธีฝั่กเป็ยก

ในการเตรียม CeO_2/Al_2O_3 ด้วยวิธีฝั่กเป็ยกนั้น ทำการเตรียมสารละลายที่ให้ค่าความเข้มข้นของ CeO_2 ประมาณ 15% และทำการเปลี่ยน pH ของสารละลายแตกต่างกัน 4 ค่า จาก pH 4 ถึง 10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณ Ce บน Al_2O_3 กับค่า pH ของสารละลายที่สภาวะสมดุลย์ได้แสดงในรูปที่ 1

จากผลการทดลองพบว่าที่ค่า pH ~ 5 จะให้ % CeO_2 ที่ดูดซับบน Al_2O_3 สูงที่สุด ทั้งนี้เป็นเพราะว่าค่า PZC ของ Al_2O_3 มีค่าประมาณ 7 - 9 (Brunelle, 1978 ; Manarungson, 1995) ดังนั้นที่ค่า pH > 7 ประจุบนผิวของ Al_2O_3 จะมีสภาพเป็นลบ และการที่ซีเรียมีในเตรตในสภาพที่เป็นต่าง

จะมีสภาพเป็นลบด้วย ในทำนองเดียวกันที่ค่า $pH < 7$ (หรือสภาพที่เป็นกรด) ทั้งประจุบนผิว Al_2O_3 และอ็อกไซด์ของซีเรียมไนเตรตมีสภาพเป็นบวกด้วยกันทั้งคู่ จึงทำให้เกิดการผลักกันส่งผลให้การดูดซับของซีเรียมไนเตรตบน Al_2O_3 เกิดขึ้นได้น้อย

จากรูปที่ 1 จะเห็นว่า %Ce สูงสุดที่สามารถดูดซับโดย Al_2O_3 ได้มีเพียง $\sim 0.45\%$ ที่ $pH \sim 5$ ส่วนที่ pH ค่าอื่นจะให้การดูดซับของซีเรียมไนเตรตบน Al_2O_3 ต่ำ (ประมาณ 0.01-0.15%) ที่เป็นเช่นนั้นเพราะการดูดซับมีเฉพาะแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างอ็อกไซด์ของซีเรียมไนเตรตกับ Al_2O_3 เกิดขึ้น และเกิดได้น้อยนั่นเอง

อิทธิพลของวิธีการเตรียม CeO_2/Al_2O_3 ต่อ %Ce ที่ดูดซับบน Al_2O_3

ในการเตรียมตัวรองรับ CeO_2/Al_2O_3 โดยวิธีผึ่งเปียก ผึ่งแห้ง และวิธีเกาะฝากที่ pH ของสารละลายเดียวกัน และในวิธีผึ่งแห้งกับวิธีเกาะฝากซึ่งมีปริมาณของ $Ce(NO_3)_3$ ในสารละลายที่เท่ากันนั้น จากการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ที่ได้ในรูปที่ 2 พบว่า %Ce ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีผึ่งแห้ง และวิธีเกาะฝากมีค่าใกล้เคียงกัน โดยที่การเตรียมแบบเกาะฝากจะให้ค่า %Ce ที่สูงกว่าวิธีผึ่งแห้งเล็กน้อย

สำหรับการเตรียมแบบผึ่งเปียกจะให้ค่า %Ce ที่ต่ำกว่าวิธีผึ่งแห้งและวิธีเกาะฝากมาก ถึงแม้ว่าค่าความเข้มข้นของ $Ce(NO_3)_3$ ในสารละลายที่ใช้ในการเตรียมจะมีค่าสูงถึง 15% ก็ตาม ที่เป็นเช่นนั้นเพราะความสามารถในการดูดซับ $Ce(NO_3)_3$ ของ Al_2O_3 มีค่าต่ำ

อิทธิพลของสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อโครงสร้างและขนาดของผลึก

ในการศึกษาขนาดของผลึกและรูปแบบของซีเรียมที่ดูดซับบน Al_2O_3 โดยการเปรียบเทียบ XRD pattern ของ CeO_2/Al_2O_3 ที่ % CeO_2 ต่าง ๆ กันของ CeO_2 และ Al_2O_3 บริสุทธิ์ (ดังแสดงตัวอย่างในภาคผนวก ก) ได้พบว่าขนาดของสารประกอบซีเรียมที่ดูดซับบน Al_2O_3 จะอยู่ในรูปผลึกของ CeO_2 และมีขนาดใหญ่กว่า 50 \AA ขึ้นไป แต่ไม่ได้หมายความว่าซีเรียมจะอยู่ในรูปแบบ CeO_2 เพียงอย่างเดียว เพราะซีเรียมอาจอยู่ในรูปของ $CeAlO_3$ ซึ่งส่วนใหญ่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 50 \AA จึงไม่สามารถตรวจวัดได้โดย XRD

อิทธิพลของปริมาณซีเรียมต่อขนาดของผลึก CeO_2 ที่ดูดซับบน Al_2O_3

อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณซีเรียมและอุณหภูมิการทำแคลซิเนชันต่อขนาดของผลึก CeO_2 บน Al_2O_3 ที่คำนวณได้ตามสูตรความสัมพันธ์ (Brundle, Evans and Wilson, 1994) ดังแสดงค่าขนาดของผลึกในรูปที่ 3 นั้น พบว่าที่อุณหภูมิการเผาเดียวกันนั้นเมื่อปริมาณซีเรียมสูงขึ้น ขนาดของผลึก CeO_2 ที่ดูดซับบน Al_2O_3 จะใหญ่ขึ้น ดังจะเห็นได้ชัดที่ 13% CeO_2 ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับของ Schmitz ; et al. (1993) ที่ทำการทดสอบที่สภาวะปริมาณ CeO_2 และอุณหภูมิแคลซิเนชันที่แตกต่างไปจากการศึกษาวิจัยครั้งนี้

อิทธิพลของอุณหภูมิการทำแคลซิเนชันต่อขนาดของผลึก CeO_2 ที่ดูดซับบน Al_2O_3

เมื่อทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำแคลซิเนชันระหว่าง $600-1000^\circ C$ ที่ % CeO_2 เดียวกัน พบว่าขนาดของผลึก CeO_2 ที่ดูด

ซึบบน Al_2O_3 จะใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิการทำแคลซิเนชันสูงขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึก CeO_2 นี้ อาจเกิดจากการที่ซีเรียหลอมรวมตัวกัน (sintering) เป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และการเพิ่มขึ้นของขนาดผลึกไม่ควรจะเกิดจากการเปลี่ยนรูปแบบของซีเรียจากรูป $CeAlO_3$ มาเป็น CeO_2 เพราะจากการทดลองของ Schmitz; et al. (1993) ได้พบว่า ซีเรียจะมีการเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ $CeAlO_3$ มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิแคลซิเนชันมีค่าเพิ่มขึ้น

ข้อสังเกตอีกประการหนึ่งของอิทธิพลการแปรเปลี่ยนอุณหภูมิในการเผาที่ $%CeO_2$ เดียวกัน ต่อขนาดของผลึก CeO_2 บน Al_2O_3 คือ ที่อุณหภูมิในการเผาต่ำ (600 และ 800 °C) การเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึก CeO_2 มีน้อยกว่ากรณีที่อุณหภูมิในการเผาสูงมาก (1000 °) สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากการหลอมรวมตัวกันของอนุภาค CeO_2 จะมีมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800 °C นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิแคลซิเนชันยิ่งสูงขึ้น (เช่น สูงกว่า 800 °C) นี้อิทธิพลของอุณหภูมิ แคลซิเนชัน ต่อขนาดของผลึก CeO_2 บน Al_2O_3 จะส่งผลที่ชัดเจนมากกว่าอิทธิพลของปริมาณซีเรีย

อิทธิพลของสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อพื้นที่ผิว BET ของตัวรองรับ

อิทธิพลของปริมาณ CeO_2 ต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

จากกราฟรูปที่ 4 ซึ่งเป็นการพล็อตระหว่างพื้นที่ผิว BET ของ CeO_2 และ Al_2O_3 กับอุณหภูมิแคลซิเนชัน จะเห็นได้ว่าพื้นที่ผิว BET ของ CeO_2 และ Al_2O_3 ลดลงเมื่ออุณหภูมิแคลซิเนชันเพิ่มขึ้น และพื้นที่ผิวของ CeO_2 มีค่าน้อยกว่าของ Al_2O_3 ถึง 10-15 เท่า

กันได้แสดงในรูปที่ 5 ซึ่งเห็นได้ชัดว่าที่อุณหภูมิแคลซิเนชันเดียวกัน พื้นที่ผิวของ CeO_2/Al_2O_3 มีค่าลดลงเมื่อ $%CeO_2$ เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากพื้นที่ผิวของ CeO_2 มีค่าน้อยกว่าของ Al_2O_3 ดังนั้นเมื่อปริมาณของ CeO_2 บน Al_2O_3 มากขึ้น พื้นที่ผิวของ CeO_2/Al_2O_3 จึงลดลง

อิทธิพลของอุณหภูมิแคลซิเนชันต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับ CeO_2/Al_2O_3

ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลซิเนชัน พื้นที่ผิวของ CeO_2 และ Al_2O_3 จะลดลง โดยในกรณีของ Al_2O_3 การลดลงของพื้นที่ผิวจะมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มเป็น 1000 °C (ลดจาก 138 m^2/g ที่ 800 °C เป็น 102 m^2/g ที่ 1000 °C) แต่สำหรับ CeO_2 พื้นที่ผิวลดลงประมาณครึ่งหนึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 600 °C เป็น 800 °C (ลดจาก 10 m^2/g เป็น 4 m^2/g) และมีค่าเกือบคงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มเป็น 1000 °C (ดูกราฟรูปที่ 5)

ในทำนองเดียวกันอิทธิพลของการเปลี่ยนอุณหภูมิแคลซิเนชันที่มีต่อพื้นที่ผิวของ CeO_2/Al_2O_3 จะคล้ายคลึงกับอิทธิพลต่อขนาดของผลึก CeO_2 บน Al_2O_3 คือ ที่อุณหภูมิแคลซิเนชันต่ำ (600 °C และ 800 °C) และ ปริมาณ CeO_2 เดียวกันจะได้พื้นที่ผิวต่างจากกันน้อยกว่าค่าที่อุณหภูมิสูง (1000 °C) ซึ่งสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกัน คือ การหลอมรวมตัวกันของ CeO_2 , Al_2O_3 และ ของ CeO_2 กับ Al_2O_3 ที่อุณหภูมิสูงมีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่าการทำแคลซิเนชันที่อุณหภูมิสูง (1000 °C) มีอิทธิพลต่อพื้นที่ผิวมากกว่าอิทธิพลของปริมาณ CeO_2 และเริ่มมีการเปลี่ยนเฟสของ Al_2O_3 อีกด้วย

ตารางที่ 1 เป็นการเปรียบเทียบค่าพื้นที่ผิวของ CeO_2/Al_2O_3 ที่ได้ออกมาจากการคำนวณด้วยวิธี

บริสุทธิ์ที่วัดได้ โดยในการคำนวณหาพื้นที่ผิวของออกไซด์ผสมนี้ได้คำนวณในเชิงค่าเฉลี่ยตามน้ำหนักดังนี้

$$(S.A.)_{CeO_2/Al_2O_3} = (S.A.)_{CeO_2} X_{CeO_2} + (S.A.)_{Al_2O_3} X_{Al_2O_3}$$

เมื่อ X_{CeO_2} และ $X_{Al_2O_3}$ คือ สัดส่วนโดยน้ำหนักของ CeO_2 และ Al_2O_3 บนออกไซด์ผสมตามลำดับ ส่วน $(S.A.)_{CeO_2}$ และ $(S.A.)_{Al_2O_3}$ คือค่าพื้นที่ผิวของ CeO_2 และ Al_2O_3 บริสุทธิ์ ตามลำดับ

ซึ่งจะเห็นได้ว่าพื้นที่ผิวที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองมาก โดยส่วนมากค่าที่ได้จากการคำนวณจะมีค่าสูงกว่าการทดลองเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นสาเหตุมาจากการที่ซีเรียมีส่วนใหญ่อยู่ในรูปของผลึกซีเรีย และมีซีเรียบางส่วนอยู่ในรูปของเฟสกระจาย (dispersed phase) คือ $CeAlO_3$ (Hicks and Pang, 1990)

สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาวิจัยนี้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ในการเตรียม CeO_2/Al_2O_3 โดยวิธีฝังเปียกพบว่า ค่า pH มีผลต่อปริมาณการดูดซับของ CeO_2 บน Al_2O_3 และพบว่าค่า pH ~ 5 จะให้ผลการดูดซับที่ดีที่สุด และ %Ce มีค่าสูงสุดแค่ 0.45% ทั้งนี้เนื่องมาจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ ดังนั้นวิธีนี้จะไม่เหมาะสมที่จะใช้เตรียมตัวรองรับที่มีปริมาณ Ce สูงและควรใช้วิธีการเตรียมแบบเกาะฝากแทน

2. อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณซีเรียและอุณหภูมิในการทำแคลซิเนชันต่อขนาดของผลึก CeO_2 บน Al_2O_3 พบว่าที่อุณหภูมิการเผา

CeO_2 ที่ดูดซับบน Al_2O_3 จะใหญ่ขึ้น ส่วนอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำแคลซิเนชัน ($600-1000^\circ C$) ที่ %CeO₂ เดียวกัน พบว่าขนาดของผลึก CeO_2 ที่ดูดซับบน Al_2O_3 จะใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิการทำแคลซิเนชันเพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึก CeO_2 นี้ อาจเกิดจากการที่ซีเรียหลอมรวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ แต่ที่อุณหภูมิในการเผาต่ำ ($600^\circ C$ และ $800^\circ C$) การเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึก CeO_2 มีน้อยกว่ากรณีที่อุณหภูมิในการเผาสูงมาก ($1000^\circ C$) และที่อุณหภูมิแคลซิเนชันยิ่งสูงขึ้น (สูงกว่า $800^\circ C$) อิทธิพลของอุณหภูมิแคลซิเนชันต่อขนาดของผลึก CeO_2 บน Al_2O_3 จะส่งผลที่ชัดเจนมากกว่าอิทธิพลของปริมาณซีเรีย

3. อิทธิพลของปริมาณซีเรียและอุณหภูมิแคลซิเนชันต่อพื้นที่ผิว BET ของ CeO_2/Al_2O_3 คือที่อุณหภูมิแคลซิเนชันเดียวกัน พื้นที่ผิวของ CeO_2/Al_2O_3 มีค่าลดลงเมื่อ %CeO₂ เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากพื้นที่ผิวของ CeO_2 มีค่าน้อยกว่าของ Al_2O_3 ดังนั้นเมื่อปริมาณของ CeO_2 บน Al_2O_3 มากขึ้น พื้นที่ผิวของ CeO_2/Al_2O_3 จึงลดลง

ในทำนองเดียวกันอิทธิพลของการเปลี่ยนอุณหภูมิแคลซิเนชันที่มีต่อพื้นที่ผิวของ CeO_2/Al_2O_3 จะคล้ายคลึงกับอิทธิพลต่อขนาดของผลึก CeO_2 บน Al_2O_3 คือ ที่อุณหภูมิแคลซิเนชันต่ำ ($600^\circ C$ และ $800^\circ C$) และปริมาณ CeO_2 เดียวกันจะได้พื้นที่ผิวต่างจากกันน้อยกว่าค่าที่อุณหภูมิสูง ($1000^\circ C$) ซึ่งการทำแคลซิเนชันที่อุณหภูมิสูงมีอิทธิพลต่อพื้นที่ผิวมากกว่าอิทธิพลของปริมาณ CeO_2 และเริ่มมีการเปลี่ยนเฟสของ Al_2O_3 อีกด้วย

นอกจากนี้พบว่าพื้นที่ผิวของ CeO_2/Al_2O_3 ที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณตามสัดส่วนน้ำหนักโดยใช้พื้นที่ผิวของออกไซด์

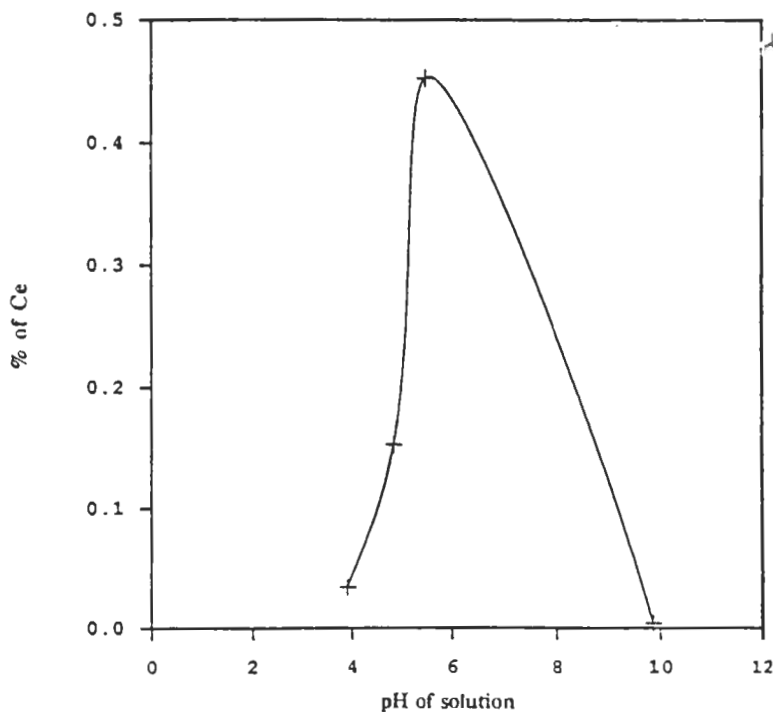
กิตติกรรมประกาศ

ทางคณะผู้ศึกษาวิจัยใคร่ขอขอบคุณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ให้ทุนอุดหนุนในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณภาควิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ในการให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่อง X-ray fluorescence และขอขอบคุณ ผศ.ดร.วิทยา อมรกิจบำรุง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง X-ray diffraction

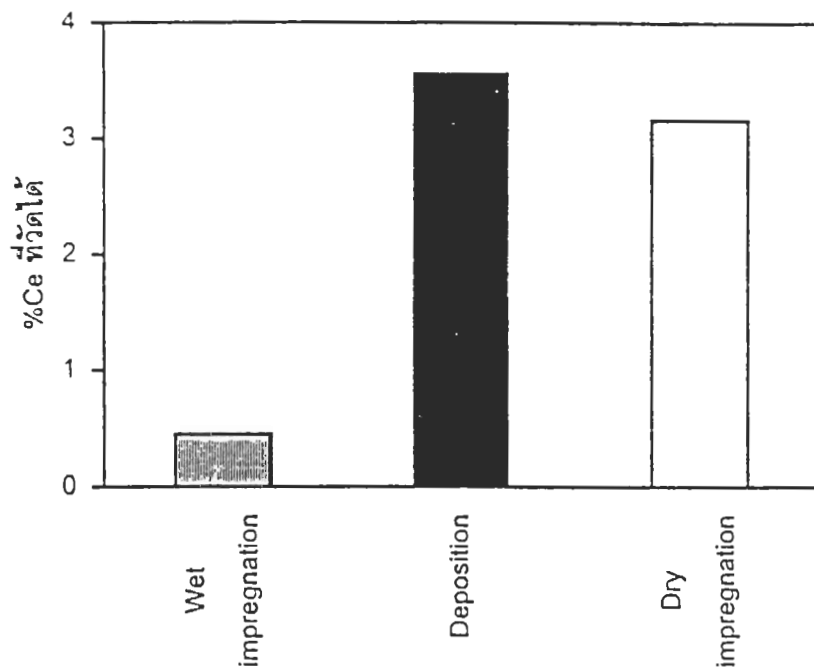
เอกสารอ้างอิง

สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงษ์, อภิชัย เทอดเทียนวงษ์, วราภรณ์ เมธาวิริยะศิลป์. 2540. รายงานความก้าวหน้าฉบับที่ 1 เรื่อง การศึกษาอิทธิพลของตัวส่งเสริม CeO_2 ต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al_2O_3 . ขอนแก่น : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

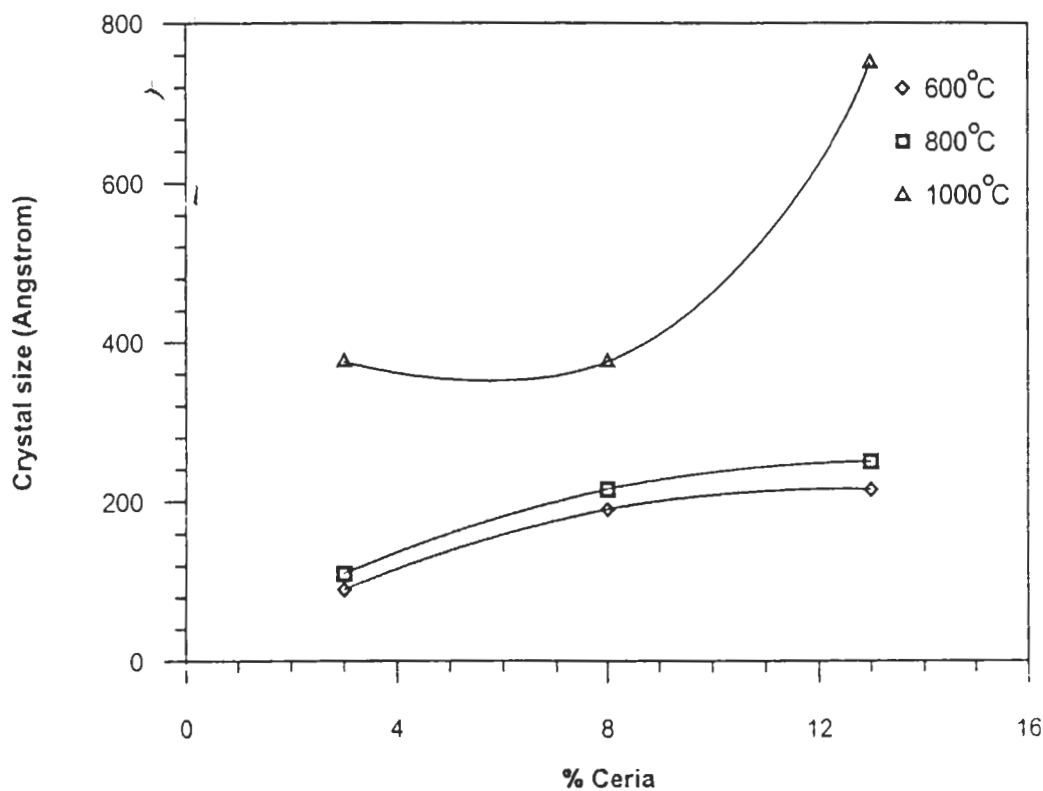
- . 2541. รายงานความก้าวหน้าฉบับที่ 2 เรื่อง การศึกษาอิทธิพลของตัวส่งเสริม CeO_2 ต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al_2O_3 . ขอนแก่น : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- Brundle, C. R., Evans, C. A., Jr., and Wilson, S. 1994. **Physical and Chemical Adsorption, Encyclopedia of Material Characterization.** Butterworth-Heinemann.
- Brunelle, J.P. 1978. **Studies in surface science and catalysis.** In: Preparation of Catalyst II, Delmon, B., Grange, P.J. and Ponchet, G., eds. Proceedings of the Second International Symposium, Louvain-la-Neuve.
- Hicks, F. and Pang, B. 1990. *Catalysis Letters.* 6, pp 271-280.
- Manarungson, S. 1995. **Selective adsorption of Pd on CeO_2/Al_2O_3 .** Dissertation. University of Illinois at Chicago.
- Satterfield, C. N.. 1991. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice,** 2nd ed. New York : McGraw-Hill.
- Schmitz, P.J. ; et. al. 1993. *Applied Surface Science.* 72, pp 181-187.



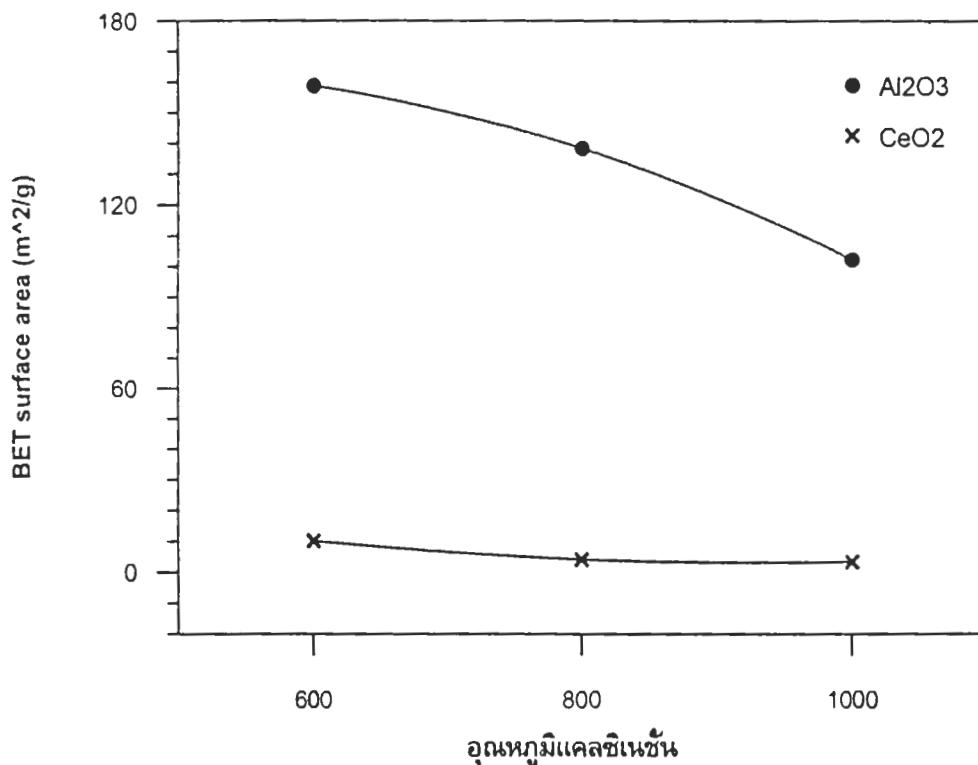
รูปที่ 1 อิทธิพลของ pH ของสารละลาย ต่อปริมาณการดูดซับของซีเรียมในเดรดอออนบน Al_2O_3 ซึ่งเตรียมโดยวิธีฝังเปียก (สุภาภรณ์, อภิชัย และ วราภรณ์ 2540)



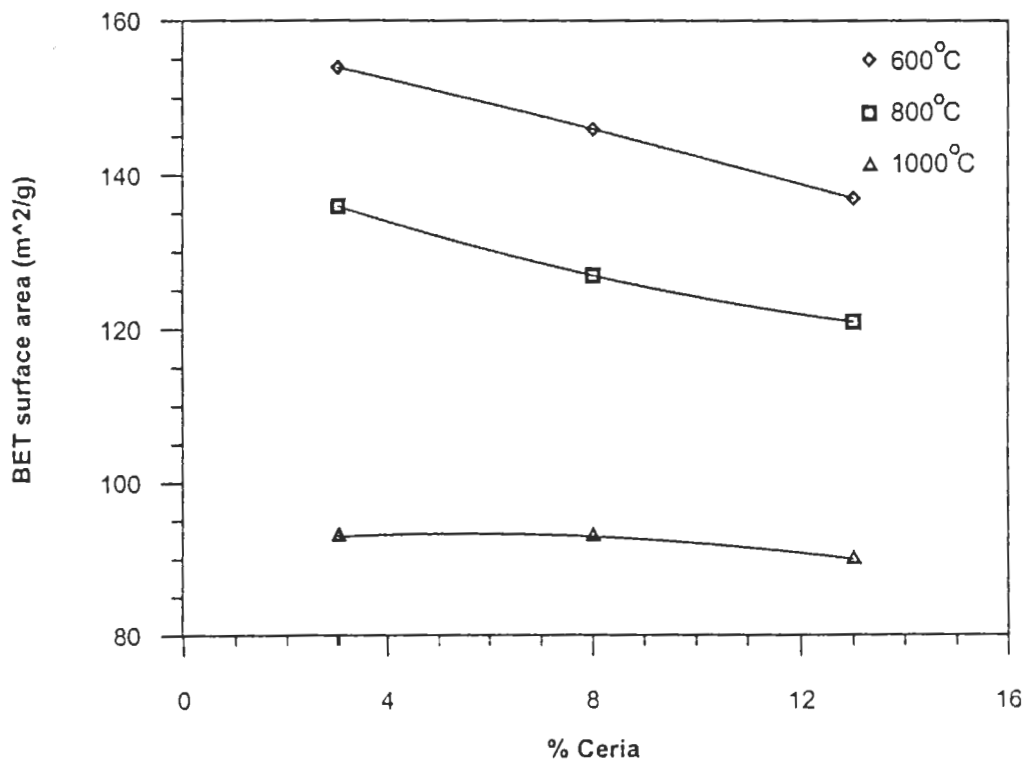
รูปที่ 2 เปรียบเทียบ %Ce บน Al_2O_3 ที่เตรียมได้จากวิธี ผังเปียก วิธีผังแห้ง และวิธีเกาะฝาก (สุภาภรณ์, อภิชัย และวารภรณ์, 2540)



รูปที่ 3 อิทธิพลของอุณหภูมิการทำแคลซิเนชันและปริมาณของ CeO_2 ต่อขนาดของผลึก CeO_2 (สุภาภรณ์, เทอดเกียรติพงษ์ และคณะ 2541)



รูปที่ 4 พื้นที่ผิว BET ของ CeO_2 และ Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ แคลซิเนชันต่าง ๆ กัน (สุภาภรณ์, อภิชัย และ วราภรณ์, 2541)

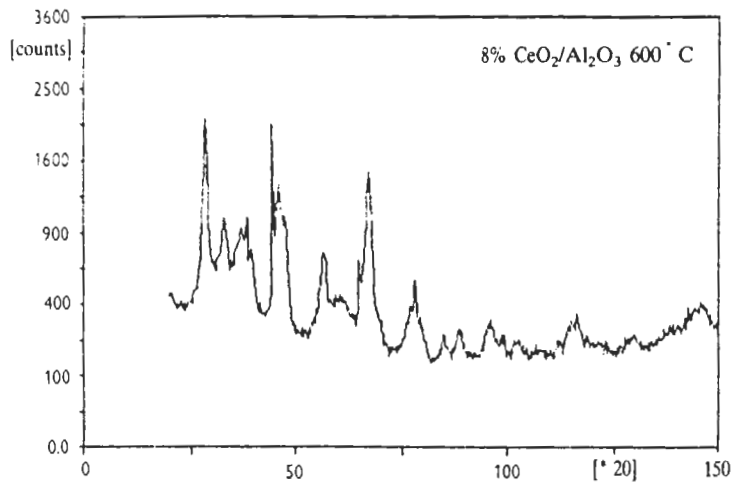


รูปที่ 5 พื้นที่ผิว BET ของ CeO_2/Al_2O_3 ที่ % CeO_2 และ อุณหภูมิแคลซิเนชันต่าง ๆ กัน (สุภาภรณ์, อภิชัย และ วราภรณ์, 2541)

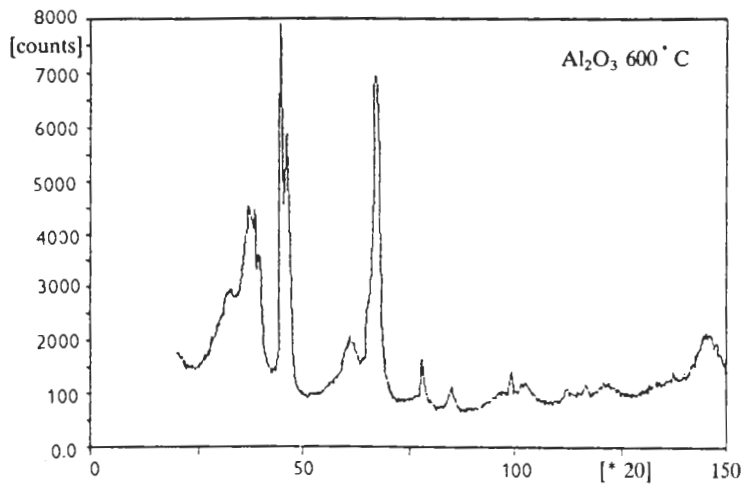
ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวของตัวรองรับ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 และ CeO_2 ที่สภาวะต่างๆ กัน (สุภาภรณ์, อภิชัย และวราภรณ์, 2541)

ประเภทของออกไซด์	BET surface area (m^2/g) จากการทดลอง	BET surface area (m^2/g) จากการคำนวณ
3% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 600 °C	153	154
3% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 800 °C	136	134
3% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 1000 °C	92	99
8% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 600 °C	146	147
8% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 800 °C	127	128
8% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 1000 °C	92	94
13% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 600 °C	137	139
13% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 800 °C	120	121
13% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 1000 °C	90	90

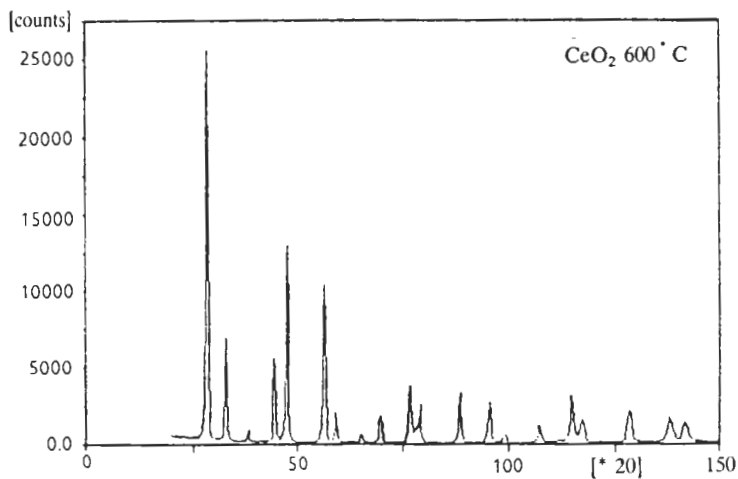
ภาคผนวก ก
XRD Pattern ของออกไซด์



รูปที่ ก-1 XRD pattern ของ $8\% \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ผ่านกระบวนการแคลซิเนชันที่ 600°C



รูปที่ ก-2 XRD pattern ของ Al_2O_3 ที่ผ่านกระบวนการแคลซิเนชันที่ 600°C



รูปที่ ก-3 XRD pattern ของ CeO_2 ที่ผ่านกระบวนการแคลซิเนชันที่ 600°C