



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการกำจัดแก๊ส NO_x และ SO_x โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
(ขั้นที่ 1 การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา)

โดย ดร. วิษณุ มีอยู่

30 มิถุนายน พ.ศ. 2543

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการกำจัดแก๊ส NO_x และ SO_x โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
(ขั้นที่ 1 การศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา)

ผู้วิจัย

ดร. วิษณุ มีอยู่

สังกัด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

ชุดโครงการทุนวิจัยหลังปริญญาเอก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลงไปได้ด้วยดีเนื่องด้วยความช่วยเหลือ คำแนะนำและความกรุณาให้
ข้อคิดแนวทางอันเป็นประโยชน์จาก ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ จึงขอขอบพระคุณท่านเป็นอย่างสูง
ขอขอบคุณทุกท่านที่อยู่ในคณะวิจัยทั้งที่กล่าวชื่อไว้ในวารสารเพื่อรอการตีพิมพ์และไม่ได้
กล่าวชื่อถึงที่มีส่วนให้งานวิจัยนี้สำเร็จลง

อนึ่ง ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่อนุเคราะห์เงินทุนในการวิจัยชิ้นนี้
ท้ายที่สุดนี้ขอขอบคุณทุกๆ ท่านที่มีส่วนช่วยเหลือให้งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี
จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ดร. วิษณุ มีอยู่

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : PDF/38/2541
ชื่อโครงการ : การกำจัดแก๊ส NO_x และ SO_x โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
ชื่อนักวิจัย : วิชาญ มีอยู่
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร
E-mail Address : vissanu@mut.ac.th
ระยะเวลาโครงการ : 1 กรกฎาคม 2541 - 30 มิถุนายน 2543

กระบวนการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงสามารถก่อให้เกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ซึ่งแก๊สไนโตรเจนออกไซด์นี้เป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดฝนกรด หมอกพิษ และทำลายชั้นโอโซน นอกจากนี้กำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงเมื่อถูกเผาไหม้สามารถรวมตัวเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นซัลเฟต (sulphate SO_3) ซึ่งเมื่อรวมตัวกับน้ำจะได้กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) เป็นสาเหตุของการกัดกร่อนเครื่องยนต์และเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยความตระหนักถึงผลกระทบที่มีต่อสิ่งแวดล้อมจึงมีความสำคัญในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการลดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และศึกษาผลกระทบของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการลดปริมาณแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ดังกล่าวเพื่อการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

จากผลการวิจัยในช่วงระยะเวลาที่ผ่านมาพบว่า คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำมีประสิทธิภาพต่ำ ดังนั้นจึงได้พิจารณาหาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่เหมาะสมต่อไป

โลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรีย (CeO_2) กับเซอร์โคเนีย (ZrO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง แสดงสมบัติรีดอกซ์และสามารถเก็บกักออกซิเจนได้ดี ทนต่ออุณหภูมิสูง และกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย (CeO_2) - เซอร์โคเนีย (ZrO_2) เตรียมโดยวิธีโซล-เจลโดยใช้ยูเรียเป็นตัวให้เกิดการไฮโดรไลซิสโดยใช้ปริมาณของเซอร์โคเนียต่างกัน เพื่อเป็นแนวทางขั้นต้นก่อนนำไปใช้กับปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์โดยวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีเอที, แบบแผน XRD (XRD pattern), FT Raman, ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และศึกษากัมมันตภาพ (activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้ภาวะออกซิเดชันและภาวะรีดักชัน จากการทดลองพบว่าอนุภาคมีความเป็นเอกพันธ์สูง มีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตร ให้พื้นที่ผิวบีเอทีสูงและแสดงสมบัติเป็นสารละลายของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ให้กัมมันตภาพสูงสุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งภาวะออกซิเดชันและภาวะรีดักชัน

คำหลัก : Ceria/Zirconia, mixed oxide, sol-gel,

Abstract

Project Code : PDF/38/2541
Project Title : NO_x and SO_x Removal by Catalytic Processes
Investigators : Vissanu Meeyoo
Faculty of Engineering, Mahanakorn University of Technology
E-mail Address : vissanu@mut.ac.th
Project Period: 1 July 1998 - 30 June 2000

At the early stage of this work, the attempt has been paid to the reaction between carbon and either NO_x or SO_x. However, the results were not satisfied since the activity of carbon was rather low. Thus, the new type of catalysts was investigated. A solid solution of Ce/Zr was prepared via sol-gel technique. This work presents the cooperative effects of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides prepared by urea hydrolysis on the CO conversion under oxidizing and reducing conditions. The ZrO₂ contents investigated were varied between 25 and 100 mol%. Noteworthy is that the versatility of the sol-gel technique allows for control of the composition, homogeneity of particles and higher BET surface areas compared with conventional methods. The homogeneous nanometer-sized particles were observed using a scanning electron microscope. From the results of X-ray diffraction and Raman spectroscopy, the solid solutions were observed even though the catalysts were prepared at low temperature (ca 100°C). Temperature-programmed reduction in a H₂/N₂ mixture of the solid solutions revealed that the incorporation of ZrO₂ into the CeO₂ lattice strongly promoted bulk reduction of the solid solutions. The Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ solid solution is favoured under oxidizing and reducing condition.

Keywords: ceria/zirconia, mixed oxides, sol-gel

Executive Summary

ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

สาเหตุของมลพิษทางอากาศส่วนหนึ่งมาจากกระบวนการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงจากภาคอุตสาหกรรมและรถยนต์ ตัวอย่างเช่น แก๊สไฮโดรคาร์บอน (HC) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) เป็นต้น มลพิษเหล่านี้ นอกจากจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมแล้วยังเป็นสาเหตุของโรคมะเร็ง และโรคทางเดินหายใจ

กระบวนการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งมีแก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจนสามารถก่อให้เกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ได้ แก๊สไนโตรเจนออกไซด์เป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดฝนกรด หมอกพิษ และทำลายชั้นโอโซน ด้วยความตระหนักถึงผลกระทบที่มีต่อสิ่งแวดล้อมทำให้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการลดปริมาณของแก๊สดังกล่าว

กำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงเมื่อถูกเผาไหม้สามารถรวมตัวเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นซัลเฟต (sulphate SO₃) ซึ่งเมื่อรวมตัวกับน้ำจะได้กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) เป็นสาเหตุของการกัดกร่อนเครื่องยนต์และเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากกระบวนการเผาไหม้โดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงโดยเฉพาะในเครื่องยนต์ดีเซลสามารถก่อให้เกิดทั้งแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีความสำคัญในการศึกษาผลกระทบของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการลดปริมาณแก๊สไนโตรเจนออกไซด์เพื่อการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

วัตถุประสงค์

ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ลดปริมาณแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเพิ่มคุณภาพของไอเสียที่เกิดจากเครื่องยนต์เบนซิน และดีเซลต่อไป

ระเบียบวิธีวิจัย

1. จัดสร้างเครื่องมือทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา
2. พัฒนาและทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 2.1 ศึกษาความน่าจะเป็นในการนำสารประเภทคาร์บอนมาใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์
 - 2.2 ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นมาใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยศึกษาสมบัติเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิวบีเอที, แบบแผน XRD, Temperature Programmed

Reduction (TPR), FT Raman, ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดลอง

จากผลการวิจัยศึกษาความน่าจะเป็นในการนำสารประเภทคาร์บอนมาใช้ในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์พบว่า คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำมีประสิทธิภาพต่ำ ดังนั้นจึงได้พิจารณาหาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่เหมาะสมต่อไป

โลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรีย (CeO_2) กับเซอร์โคเนีย (ZrO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง แสดงสมบัติรีดออกซ์และสามารถเก็บกักออกซิเจนได้ดี ทนต่ออุณหภูมิสูง และกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย (CeO_2) - เซอร์โคเนีย (ZrO_2) เตรียมโดยวิธีโซล-เจล โดยให้ยูเรียเป็นตัวให้เกิดการไฮโดรไลซิสโดยใช้ปริมาณของเซอร์โคเนียต่างกัน เพื่อเป็นแนวทางขั้นต้นก่อนนำไปใช้กับปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์โดยวิเคราะห์พื้นที่ผิวบีเอที, แบบแผน XRD (XRD pattern), FT Raman, ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และศึกษา กัมมันตภาพ (activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ภายใต้ภาวะออกซิเดชันและภาวะรีดักชัน จากการทดลองพบว่าอนุภาคมีความเป็นเอกพันธ์สูง มีขนาดอยู่ในช่วงนาโนเมตร ให้พื้นที่ผิวบีเอทีสูงกว่าวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมด้วยวิธีอื่นและแสดงสมบัติเป็นสารละลายของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ให้กัมมันตภาพสูงสุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งภาวะออกซิเดชันและภาวะรีดักชัน

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองที่กล่าวมา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคโซล-เจลนี้ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีพื้นที่ผิวบีเอทีสูง แสดงสมบัติเป็นสารละลายของแข็ง เมื่อเติม Zr ลงใน CeO_2 ช่วยให้เกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าและเพิ่มความเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ CeO_2 ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ให้กัมมันตภาพสูงสุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งภาวะออกซิเดชันและภาวะรีดักชัน แต่เนื่องจากระยะเวลาในการวิจัยจำกัด จึงทำได้เพียงการศึกษาขั้นต้นกับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นงานวิจัยในขั้นต่อไปจึงควรได้ศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้กับปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อไป

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)

บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)

Executive Summary

สารบัญ

เนื้อหางานวิจัย

1. วรรณกรรมทบทวน	1
2. การทดลอง	16
3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	18
4. บทสรุป	28
5. เอกสารอ้างอิง	28

ผลงาน (OUTPUT) ของโครงการ 30

ภาคผนวก 31

- manuscript ของวารสารเพื่อรอการตีพิมพ์
- รายงานการเงินพร้อมสำเนาสมุดบัญชีเงินฝาก

1. วรรณกรรมทบทวน (Literature Review)

1.1 บทนำ (Introduction)

สาเหตุสำคัญของมลพิษทางอากาศส่วนหนึ่งมาจากกระบวนการเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงจากภาคอุตสาหกรรมและรถยนต์ ตัวอย่างเช่น ไอเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลประกอบด้วยทั้งของแข็งของเหลว และแก๊ส ของแข็งและของเหลวรวมเรียกว่า อนุภาค (particulates) หรือ สารอนุภาครวม (Total Particulate Matter, TPM) ประกอบด้วย คาร์บอนแห้ง (Dry carbon (soot)), ออกไซด์ของสารอินทรีย์ (inorganic oxides) และของเหลว ของเหลวที่ได้จากน้ำมันดีเซลที่ไม่เผาไหม้กับน้ำมันหล่อลื่น เรียกว่า สารอินทรีย์ที่สามารถละลายได้ (soluble organic fractions, SOF) หรือ สารอินทรีย์ระเหยได้ (volatile organic fractions, VOF) ส่วนวัฏภาคแก๊ส ได้แก่ แก๊สไฮโดรคาร์บอน (HC) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) [1] มลพิษเหล่านี้นอกจากจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมแล้วยังเป็นสาเหตุของโรคมะเร็ง และโรคทางเดินหายใจ

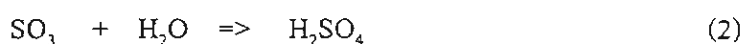
กระบวนการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งมีแก๊สออกซิเจนและแก๊สไนโตรเจนสามารถก่อให้เกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ได้ แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาไหม้เกิดจากการออกซิเดชันด้วยความร้อน (thermal oxidation) ที่อุณหภูมิสูงของไนโตรเจนในอากาศ เรียกว่า แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ความร้อน (thermal NO_x) และเกิดจากการออกซิเดชันของไนโตรเจนอินทรีย์ (organic nitrogen) ในเชื้อเพลิงซึ่งเกิดที่อุณหภูมิต่ำ เรียกว่า แก๊สไนโตรเจนออกไซด์เชื้อเพลิง (fuel NO_x) ปริมาณที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ระยะเวลาที่แก๊สอยู่ที่อุณหภูมินั้น ชนิดของเชื้อเพลิง [2] โดยพบว่า

- 1) การเกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์เกิดได้ดีที่สุดในช่วงส่วนผสมใกล้เคียงกับส่วนผสมที่เชื้อเพลิงพอดีกับอากาศ (stoichiometric)
- 2) การเกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาไหม้ลดลง
- 3) การเกิดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ลดลงเมื่อเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา (residence time) ของแก๊สในอุณหภูมิสูงที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา (peak temperature zone) ลดลง
- 4) ถ้านำฟลูแก๊ส (flue gas) มาทำให้เย็นลงช้าๆ แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ที่เกิดจะสลายเป็นแก๊สไนโตรเจน (N_2) และแก๊สออกซิเจน (O_2)

แก๊สไนโตรเจนออกไซด์เป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดฝนกรด หมอกพิษ และทำลายชั้นโอโซน ด้วยความตระหนักถึงผลกระทบที่มีต่อสิ่งแวดล้อมทำให้มีการพัฒนาเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพในการลดปริมาณของแก๊สดังกล่าว เช่น ในโรงไฟฟ้ามีการใช้กระบวนการรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction, SCR Process) โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์ (reducing agent), การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดปริมาณไอเสียจากเครื่องยนต์ เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการลดปริมาณแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ได้แก่ แพลททินัม (Pt), วานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5), ทองแดง (Cu), โรเดียม (Rh) และ นิกเกิล (Ni) เป็นต้น [3-16] ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีราคาแพงจึงหันมาให้ความสนใจในการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพทัดเทียมกันแต่มีราคาถูกกว่า คาร์บอนเป็นอีกตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งซึ่งหาได้ง่ายและราคาถูก จึงได้รับความสนใจในขณะนี้ โดยมีการพัฒนางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยใช้คาร์บอนในรูปแบบต่างๆ เช่น ถ่านชาร์, ถ่านกัมมันต์, เส้นใยถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon Fiber, ACF) เป็นต้น เป็นทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวพุง (support) ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

ถ้าจะถนบน้ำมันเชื้อเพลิงเมื่อถูกเผาไหม้สามารถรวมตัวเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสามารถถูกออกซิไดซ์เป็นซัลเฟต ($sulphate SO_3$) ซึ่งเมื่อรวมตัวกับน้ำจะได้กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) เป็นสาเหตุของการกัดกร่อนเครื่องยนต์ และเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา [1-3] ดังปฏิกิริยา

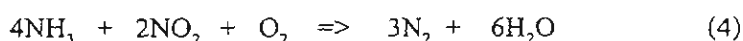
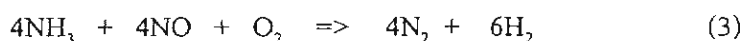


เนื่องจากกระบวนการเผาไหม้โดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงโดยเฉพาะในเครื่องยนต์ดีเซลสามารถก่อให้เกิดทั้งแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จากเหตุผลดังกล่าวจึงมีความสำคัญในการศึกษาผลกระทบของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนที่ใช้ในการลดปริมาณแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

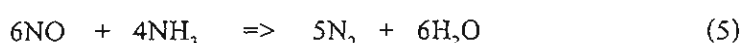
1.2. การกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้คาร์บอน (NO_x reduction by Carbon)

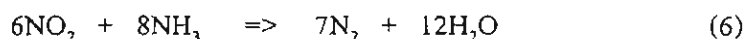
1.2.1 กระบวนการรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction Process, SCR)

ปัจจุบันกระบวนการรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์ในบรรยากาศออกซิเจนเกินพอ เป็นวิธีที่นิยมใช้กำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์อย่างกว้างขวาง เช่น ในโรงไฟฟ้า [1-8] ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

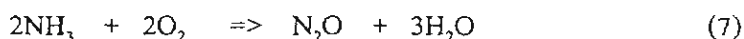


ในกรณีที่ไม่มีออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

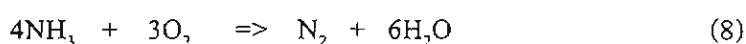




นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ คือ เกิดแก๊สไดไนโตรเจนออกไซด์ (N_2O) ซึ่งเป็นแก๊สที่ก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse gas) ดังปฏิกิริยา



นอกจากนี้แอมโมเนียเกิดออกซิเดชันได้แก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ



และสามารถออกซิไดซ์ได้แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ดังปฏิกิริยา



ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100-200 °ซ แอมโมเนียสามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการคือ แอมโมเนียมไนเตรด (NH_4NO_3) [1,7] ดังปฏิกิริยา

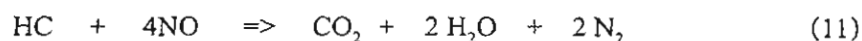


สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ลดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ในกระบวนการรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ทำงาน กล่าวคือ

1) กระบวนการรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (Low-Temperature SCR) โดยใช้ อุณหภูมิประมาณ 175-250 °ซ เช่น ในโรงงานผลิตกรดไนตริกนิยมใช้แพลททินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิของกระบวนการให้มักสูงกว่า 200 °ซ เพื่อลดการเกิดแอมโมเนียมไนเตรด แต่ต้องไม่เกิน 225 °ซเพื่อไม่ให้แพลททินัมสูญเสียความสามารถในการเลือก(selectivity)ในการลดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ เนื่องจากยากในการควบคุมช่วงอุณหภูมิจึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ 4 เบด (four beds) โดย 2 เบดแรกประกอบด้วยทองแดง และ นิเกิล บนอลูมินา (Al_2O_3)และอีก 2 เบดที่เหลือประกอบด้วยแพลททินัมบนอลูมินาทำงานที่อุณหภูมิ 180-200 °ซ นอกจากนี้ยังใช้แพลททินัมบนเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ในการลดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้แอมโมเนียในกังหันแก๊ส (gas turbine) โดยมี อุณหภูมิเข้า 280 °ซ

2) กระบวนการรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิปานกลาง (Medium-Temperature SCR) โดยใช้อุณหภูมิประมาณ 300-450 °C นิยมใช้ V_2O_5 แทนแพลททินัม เริ่มแรกใช้ V_2O_5 บนอลูมินา แต่เนื่องจากทำปฏิกิริยากับซัลเฟตได้ $Al_2(SO_4)_3$ และลดกัมมันตภาพ (deactivated) ของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมีการพัฒนาใช้ TiO_2 เป็นตัวพองแทน

3) กระบวนการรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (High-Temperature SCR) โดยใช้อุณหภูมิสูงกว่า 450 °C นิยมใช้ซีโอไลต์ (zeolite) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C กระบวนการที่มีน้ำมากจะเกิดการดีอลูมินเนต (de-alumination) ซึ่งทำให้ซีโอไลต์ถูกกลดความสามารถในการกระตุ้นได้อย่างถาวร การใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการรีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ โดยใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน [4] ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ

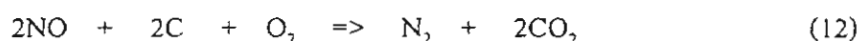


กระบวนการรีดักชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ได้ถึงร้อยละ 80 ถึงร้อยละ 90 แต่เนื่องจากแอมโมเนียมีปัญหาในการรั่วไหล (slip) ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จึงมีการวิจัยศึกษาใช้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น โพรเพน โพรพีน มีเทน เมทานอล เป็นต้น เป็นตัวรีดิวซ์แทนแอมโมเนีย [5,8,9]

1.2.2 การใช้คาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวพอง (Carbon as catalyst and support)

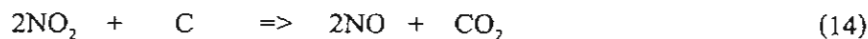
คาร์บอนถูกนำมาใช้เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogenous catalysts) ทั้งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวพองเนื่องจากทนต่อกรดและเบสได้ดี สามารถกำจัดได้โดยการเผาทำให้ไม่มีของเสีย และมีราคาถูก คาร์บอนที่นิยมใช้มีอยู่ 3 รูปคือ ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) , เขม่า (carbon black) และ แกรไฟต์ (graphite) [10,11] ตัวอย่างเช่น ถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ได้ร้อยละ 0 ถึงร้อยละ 15 ขึ้นกับการเตรียมและสถานะของฟลูแกส และยังสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ และ แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 20 ถึง 200 °C ให้ แก๊สไนโตรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [12] ดังปฏิกิริยา

การรีดักชันของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์



การรีดักชันของแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์



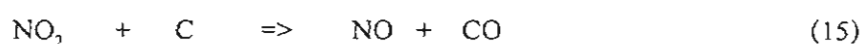


1.2.2.1 การใช้คาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon as catalyst)

มีการนำคาร์บอนในหลายรูปมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์แต่ให้ประสิทธิภาพต่ำและคาร์บอนสามารถถูกเผาไหม้ได้ [4,5]

S.C. Tsang และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้อาร์กเวปอไรซ์คาร์บอน (arc vaporized carbons, AVC) , เขม่าฟูลเลอรีน (fullerene soot) และ คาร์บอนนาโนทิวส์(carbon nanotubes) ซึ่งได้จากขั้วไฟฟ้าอาร์กเวปอไรซ์แกรไฟต์ (arc vaporized graphite electrodes) พบว่าให้การเปลี่ยนของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO conversion) ในสภาวะที่มีแก๊สออกซิเจนสูงกว่าคาร์บอนชนิดอื่น เช่น แกรไฟต์, คาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (microporous carbons) ที่อุณหภูมิ 400-500 °ซ โดยเขม่าฟูลเลอรีนให้ร้อยละการเปลี่ยนของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (% NO conversion) สูงสุด และเมื่อเติมทองแดงหรือ โคบอลต์ (Co)ในเขม่าฟูลเลอรีนสามารถเพิ่มการเปลี่ยนของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300 °ซ ได้ถึงร้อยละ 82.3

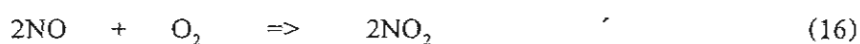
คาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวมากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO oxidation) ในบรรยากาศที่ไม่มีไอน้ำการเปลี่ยนแปลงสามารถเกิดได้สูงที่อุณหภูมิห้องเมื่อเพิ่มอุณหภูมิกับมันตภาพ (activity) จะเพิ่มขึ้นจนสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 80 °ซ และจะเริ่มลดลงเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 °ซ จะเกิดการออกซิเดชันของคาร์บอน ดังสมการ



แก๊สออกซิเจนมีความสำคัญต่อปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยคาร์บอน

Ben W. –L. Jang และคณะ [13]ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวต่างกัน 4 ชนิด และ เส้นใยถ่านกัมมันต์ 1 ชนิด ที่อุณหภูมิประมาณ 150 °ซ พบว่า แก๊สออกซิเจนเป็นตัวสนับสนุนปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยมีอะซิโตน (acetone) เป็น ตัวรีดิวซ์ โดยเมื่อไม่มีแก๊สออกซิเจนปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ต่ำและเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแก๊สออกซิเจนเพิ่มขึ้น

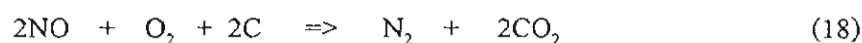
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยออกซิเจน



ปฏิกิริยานี้ถ้ามีคาร์บอน (carbonaceous matter) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีช่วงอุณหภูมิประมาณ 120 °C จะมีการดูดซับ (adsorption) ถ้าไม่มีแก๊สออกซิเจน แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์จะเกิดการดูดซับเพียงทางกายภาพ และการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์จะต่ำมาก แต่ถ้ามีแก๊สออกซิเจนจะเกิดการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์และตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวกับแก๊สออกซิเจนเกิดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ที่สถานะทรงตัว (steady state) มีชั้นปฏิกิริยาที่พื้นผิวเป็นชั้นควบคุมอัตราเร็ว การดูดซับแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์และการคาย (desorption) แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์เข้าสู่สมดุล สามารถแสดงสมการอัตราเร็วได้เป็น

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{k_1 C_{NO}^2 C_{O_2}}{1 + k_2 C_{NO} + k_3 C_{O_2} + k_4 C_{H_2O}} \quad (17)$$

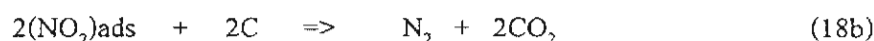
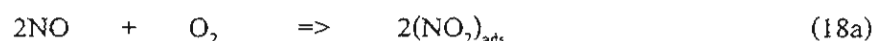
แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์สามารถเปลี่ยนเป็นแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ได้ประมาณร้อยละ 90 และร้อยละ 10 ของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่ป้อนเข้าสามารถรีดิวซ์เป็นแก๊สไนโตรเจน ดังปฏิกิริยา



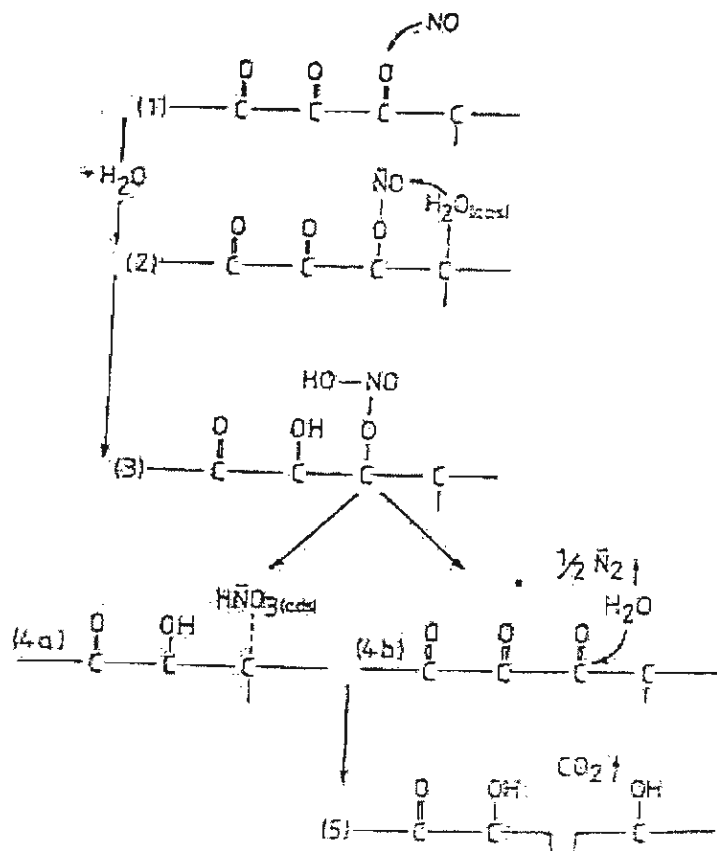
พบว่าอัตราการรีดักชัน (reduction rate) เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน

จากสมการปฏิกิริยา (9) เป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันแอมโมเนียโดยออกซิเจน ถ้ามีคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้ามากที่อุณหภูมิต่ำกว่า 190 °C [7]

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ตามสมการ (18) ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยา คือ



อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยานี้อยู่ระหว่าง 90-150 °C ผลได้ (yield) ของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์เพิ่มตามปริมาณไอน้ำและเกิดเป็นกรดไนตริกอย่างรวดเร็วซึ่งจะถูกดูดซับบางส่วน ส่วนใหญ่จะเกิดแก๊สไนโตรเจน และพื้นผิวคาร์บอนออกไซด์ (carbon surface oxide) ซึ่งจะหลุดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงปฏิกิริยารีดักชันแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 °ซ [7]

สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์โดยคาร์บอน สามารถแสดงได้เป็น

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{k_1 C_{NO}^2 C_{O_2} C_{H_2O}}{1 + k_2 C_{NO}^2 C_{O_2} + k_3 C_{NO}^2} \quad (19)$$

1.2.2.2 การใช้คาร์บอนเป็นตัวพุงตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon as catalyst support)

ที่อุณหภูมิต่ำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนเป็นตัวพุงมีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิลิกา หรือ อลูมินา หรือ ไททาเนีย (Titania) เป็นตัวพุง [4,6]

ในปฏิกิริยารีดักชันแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนเป็นตัวพุงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญ

Krzysztof Jurczyk และ Russell S. Drago [5] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์ใช้คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และนอัมัลเฮกเซน (n-hexane) เป็นตัวรีดิวซ์ มีโลหะออกไซด์บนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (120-220 °ซ) พบว่า 5% CuO/1%CeO₂ บนคาร์บอนเอ-572 (A-572) ซึ่งได้จากการไพโรไลส์ sulfonated poly (styrene-divinyl benzene) resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการรีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ในฮีเลียม (He) ให้แก๊สไนโตรเจนร้อยละ 99 และแก๊สไดไนโตรเจนออกไซด์ร้อยละ 1 ที่อุณหภูมิ 180 °ซ, 5% CuO/5% Fe₂O₃ , บนคาร์บอนเอ-572 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในการรีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในบรรยากาศแก๊สออกซิเจนร้อยละ 5 ในแก๊สฮีเลียมให้แก๊สไนโตรเจนร้อยละ 100 ที่อุณหภูมิ 220 °ซ, การรีดิวซ์แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ด้วยนอัมัลเฮกเซนในฮีเลียมให้ผลต่ำ แต่ถ้านำแก๊สออกซิเจนร้อยละ 20 ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าโดยเฉพาะ 5%CuO/1%CeO₂บนคาร์บอนเอ-572 และ 5% CoO บนคาร์บอนเอ-572 ที่อุณหภูมิ 180 °ซ

Lydia Singoredjo และคณะ [6] ได้ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์มีทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและคาร์บอนเป็นตัวพองที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 °ซ พบว่าที่อุณหภูมิ 110 °ซ มีประสิทธิภาพสูงสุดในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ โดยประสิทธิภาพของ CuO > CuSO₄ ~ CuBr₂ > CuCl₂ ตามลำดับ

ปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยปกติมีตัวรีดิวซ์ เช่น แอมโมเนีย สารไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น M.J. Illan-Gomez และคณะ[14] พบว่า เมื่อมีคาร์บอนเป็นตัวพองไม่จำเป็นต้องมีตัวรีดิวซ์เนื่องจากคาร์บอนสามารถเป็นตัวรีดิวซ์ได้เอง

1.2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

E. Richter. [7] ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์บนถ่านกัมมันต์ สามารถอธิบายขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

- 1) แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ถูกดูดซับบนออกซิเจนอะตอมของพื้นผิวคาร์บอนออกไซด์ หลังจากนั้น ประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยาดังกล่าว 3 ปฏิกิริยา คือ

กลไก a) :

(2a) ให้น้ำถูกดูดซับถัดจากแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ซึ่งอยู่ในรูป <CNO₂>-complex กับพื้นผิวออกไซด์

(3a) ปฏิกิริยา <CNO₂> กับน้ำเกิด <CHNO₃>-complex ที่ไม่เสถียร

(4a') แอมโมเนียถูกดูดซับถัดจาก <CHNO₃>

(4a'') <CHNO₃>-complex แตกตัวและให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ แก๊สไนโตรเจน

(5a) เกิดแอมโมเนียในเตาจากปฏิกิริยาระหว่าง <CHNO₃> กับแอมโมเนีย

กลไก b) :

(2b) ที่อุณหภูมิสูง ปริมาณไอน้ำต่ำ ไอน้ำที่ถูกดูดซับน้อย แอมโมเนียถูกดูดซับถัดจาก $\langle \text{CNO}_2 \rangle$ -complex

(3b) แอมโมเนียทำปฏิกิริยากับ $\langle \text{CNO}_2 \rangle$ เกิดแก๊สไนโตรเจน ไอน้ำ และ $\langle \text{C-OH} \rangle$ -surface complex

(4b) แก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ถูกดูดซับอีกครั้งบน $\langle \text{CO} \rangle$ -complex แอมโมเนียถูกดูดซับถัดมา

(5b) เกิดปฏิกิริยาระหว่าง $\langle \text{COH} \rangle$, $\langle \text{CNO}_2 \rangle$ และแอมโมเนียปล่อยแก๊สไนโตรเจนและน้ำ 2 โมเลกุล

เกิดพื้นผิวออกไซด์อีกครั้งจากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน

กลไก c) :

(2c) ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณน้ำที่ดูดซับน้อยมาก

(3c) $\langle \text{CNO}_2 \rangle$ -complex แตกตัว ให้แก๊สไนโตรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดพื้นผิวออกไซด์อีกครั้งจากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน

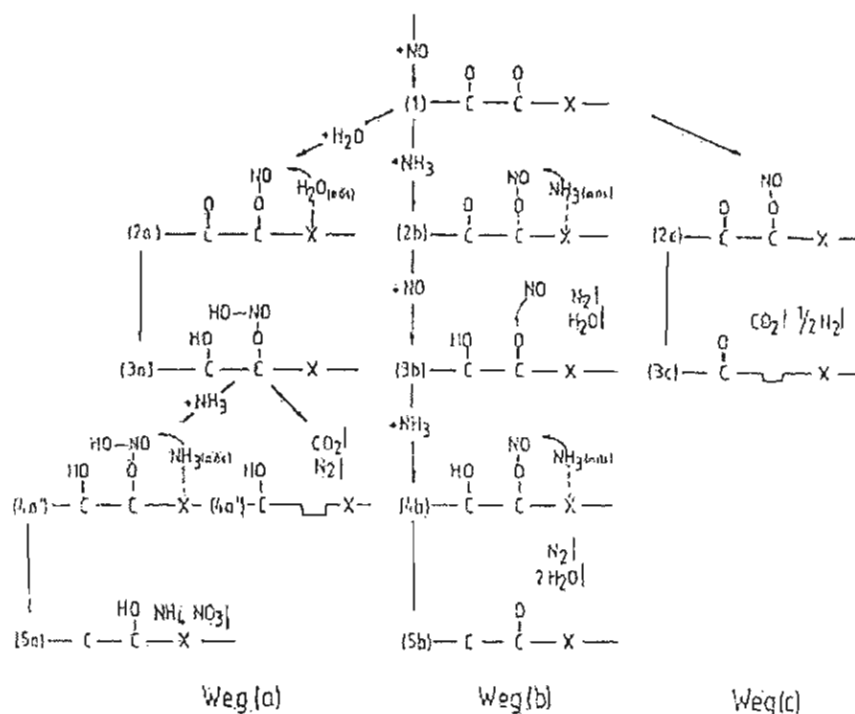
จากกลไกที่กล่าวมาข้างต้น แสดงไว้ในรูปที่ 2

ออกซิเจนและไอน้ำมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา การเปลี่ยนรูป (reformate) ของพื้นผิวออกไซด์ หลังจากขั้น (5b) และ (3c) จะเกิดได้อย่างรวดเร็วเมื่อมีความเข้มข้นของออกซิเจนสูง ผลที่ได้ของปฏิกิริยาดำเมื่อมีปริมาณไอน้ำสูงเนื่องมาจากการแทนที่ของสารตั้งต้นแอมโมเนียด้วยน้ำ

พบว่าสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยารีดักชันแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยคาร์บอนที่อธิบายได้ดีที่สุด สามารถแสดงได้ เป็น

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{k_4 C_{NO}^2 C_{O_2} C_{NH_3}^{0.1}}{(1 + k_5 C_{NO}^2 C_{O_2} + k_6 C_{H_2O})^2} \quad (20)$$

ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งมีผลเพียงเล็กน้อยต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นคาร์บอน ยิ่งกว่านั้นยังพบว่ากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับพื้นที่ผิวภายใน (internal surface area) สำหรับถ่านกัมมันต์แล้ว กัมมันตภาพขึ้นกับสถานะที่นำไปใช้มากกว่าวิธีการผลิต อย่างไรก็ตามปริมาณเถ้าในคาร์บอนให้ผลลบเนื่องจากการรวมตัวของไนเตรตที่ได้จากปฏิกิริยา NO/NO_2 กับเถ้า



รูปที่ 2 แสดงแผนผังปฏิกิริยารีดักชันแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้แอมโมเนียบนถ่านกัมมันต์ [7]

1.3. SO₂ removal by Carbon

มีการนำคาร์บอนมาใช้ในการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหิน ช่วงอุณหภูมิ 20 ถึง 180 °C คาร์บอนที่นำมาใช้มีทั้งถ่านกัมมันต์และถ่านหินดิบ ค่าพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยคาร์บอน ได้แก่ อุณหภูมิของฟลูแก๊ส, ความเข้มข้นของมลพิษ, ขนาดของอนุภาค, องค์ประกอบในฟลูแก๊ส และสมบัติของคาร์บอนที่นำมาใช้ คาร์บอนที่มีคุณภาพในการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต้องมีคุณสมบัติคือ สามารถดูดซับแก๊สได้มากและรวดเร็ว, ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่ำ, มีความแข็งแรง และราคาถูก [12]

Joseph A. DeBarr และ Anthony A. Lizzio [15] ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์บน ถ่านชาร์ที่ได้จากถ่านหินบิทูมินัสและเส้นใยถ่านกัมมันต์ พบว่าการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไม่มีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของถ่านชาร์ ในขณะที่การดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์บนเส้นใยถ่านกัมมันต์เป็นสัดส่วนผกผันกับพื้นที่ผิวแบบบีเอทีโดยไนโตรเจน (N₂, BET surface area) ขนาดของรูพรุนเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ของเส้นใยถ่านกัมมันต์ ในช่วงเวลา 18 ชั่วโมง ปริมาณการดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นสัดส่วนผกผันกับปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก (micropore volume) แต่เมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้น เส้นใยถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาตรของ

รูปทรงขนาดเล็กมากกว่าจะดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้มากกว่า เนื่องจากเกิดผลของการครอสโอเวอร์ (crossover effect)

Anthony A. Lizzio และคณะ [16] ได้เสนอกลไกของปฏิกิริยาการกำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยใช้คาร์บอนและม็อกซิเจนและน้ำร่วมด้วยที่อุณหภูมิ 20-150 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยานี้มีกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย มีปฏิกิริยารวมคือ



ปฏิกิริยาย่อยประกอบด้วย

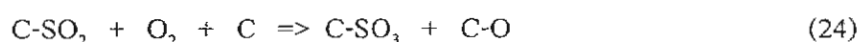
ปฏิกิริยาแก๊สออกซิเจนกับคาร์บอน :



การดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ :



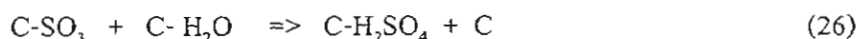
ปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ :



การดูดซับน้ำ :



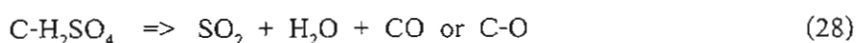
การรวมตัว (formation) เป็นกรดซัลฟูริก :



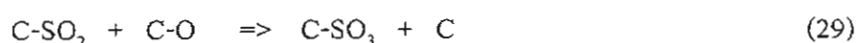
การรีเจนเนอเรต (Regeneration) โดยน้ำ (water wash) :

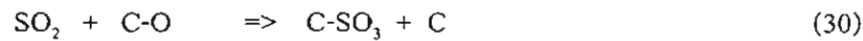


การรีเจนเนอเรตโดยความร้อน :



การดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และแก๊สออกซิเจนบนแหล่งกัมมันต์คาร์บอนเสรี (free carbon active sites, C) จะเกิดควบคู่กันไป ปฏิกิริยาของแก๊สออกซิเจนกับ C เกิดเป็น C-O complex ที่เสถียรซึ่งจะไปขัดขวางการดูดซึมแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ขั้นตอนต่อมาเป็นการออกซิเดชันของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นซัลเฟต ปฏิกิริยาที่น่าเป็นไปได้ คือ C-SO₂ complex ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับแก๊สออกซิเจนที่ บริเวณแหล่งกัมมันต์คาร์บอนเสรีได้ C-SO₃ ดังสมการ (24) นอกจากนี้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์น่าจะเกิดจาก C-SO₂ complex หรือแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับ C-O complex ได้ C-SO₃ และ 1 แหล่งกัมมันต์คาร์บอนเสรี ดังสมการ





อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาดังสมการ (29) และ (30) เกิดได้น้อยมาก ในกรณีที่ไม่มีแก๊สออกซิเจนคาร์บอนสามารถดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์แต่ไม่สามารถเปลี่ยน C-SO_2 ไปเป็นกรดซัลฟูริก

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากำจัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยคาร์บอนโดยมีปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นซัลเฟตโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic oxidation of SO_2 to SO_3) เป็นขั้นควบคุมอัตราเร็วและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ดังสมการ(24) สามารถแสดงได้เป็น

$$\text{rate} = k_2 [\text{C}][\text{C-SO}_2][\text{O}_2] \quad (31)$$

โดย k_2 คือ fundamental rate constant.

จากสมการที่(31) เรามีตัวที่ไม่ทราบค่า 2 ตัว คือ k_2 และความเข้มข้นของ C-SO_2 complex ที่สภาวะคงตัว ความเข้มข้นของ intermediate species จะไม่ขึ้นกับเวลา ดังนั้น

$$\frac{d[\text{C-SO}_2]}{dt} = 0 = k_1 [\text{C}][\text{SO}_2] - k_2 [\text{C}][\text{C-SO}_2][\text{O}_2] \quad (32)$$

หาค่า $[\text{C-SO}_2]$ ได้

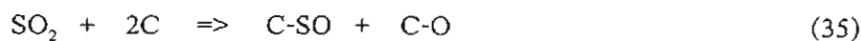
$$[\text{C-SO}_2] = \frac{k_1 [\text{C}][\text{SO}_2]}{k_2 [\text{C}][\text{O}_2]} = \frac{k_1 [\text{SO}_2]}{k_2 [\text{O}_2]} \quad (33)$$

แทนสมการ (33) ใน สมการ (31) จะได้

$$\text{rate} = k_1 [\text{C}][\text{SO}_2]^n \quad (34)$$

โดยที่ n เป็นอันดับ (order) ของปฏิกิริยาขึ้นกับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ปฏิกิริยาอื่นได้แก่ การดูดซับทางเคมีของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์บน 2 แหล่งกัมมันต์คาร์บอนเสรี ได้ C-SO complex และทำปฏิกิริยากับแก๊สออกซิเจนเกิด C-SO_2 ดังสมการ



สามารถแสดงสมการอัตราเร็วได้เป็น

$$\text{rate} = k_1[\text{C}]^2[\text{SO}_2]^n \quad (37)$$

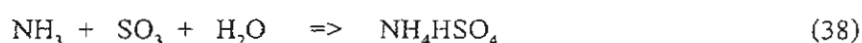
พบว่า ความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์น้อยกว่า 1500 ล้านส่วน (ppm) ค่า n มีค่าระหว่าง 0.5-1 และที่ความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์มากกว่า 1500 ล้านส่วน ค่า n มีค่าใกล้เคียงศูนย์

1.4 ผลของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อปฏิกิริยารีดักชันแก๊สไนโตรเจนออกไซด์

(NO_x reduction in the presence of SO_x)

กำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงจะเกิดการออกซิไดซ์และออกมาเป็นไอเสียจากระบวนการเผาไหม้ในรูปของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ดังนั้นจึงมีความสำคัญในการศึกษาผลของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการลดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์

ในกระบวนการ SCR โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวรีดิวซ์เมื่อมีกำมะถันในฟลูแก๊สจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นซัลเฟตและทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียเกิดเป็นตะกอนของ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ และ NH_4HSO_4



ซึ่งลดต้นทุนอุปกรณ์ เช่น เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ทำให้ประสิทธิภาพทางความร้อน (Thermal efficiency) ลดลง

แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวพวย และยังพบว่า การลดกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วย โดยกำมะถันจะสะสมอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของซัลเฟต [17]

Ben W. –L. Jang และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ที่อุณหภูมิ 150 °ซ โดยใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา PCB คาร์บอนเป็นตัวพวยและมีอะซิโตนเป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าเมื่อป้อนแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ร้อยละ 0.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาลดกัมมันตภาพอย่างรวดเร็ว

ซึ่งคาดว่าเนื่องจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นพิษกับโลหะโดยเกิดเป็นโลหะซัลเฟตซึ่งติดกับมันดภาพปฏิกิริยารีดักชันแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 120 และ 75 °ซ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไม่มีผลกับปฏิกิริยา

การลดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ γ -อลูมินาซึ่งผ่านแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ 200 ล้านส่วนและแก๊สออกซิเจนร้อยละ 12 ในแก๊สไนโตรเจนบน Pt/SiO_2 เพื่อให้เกิดซัลเฟตแล้วจึงผ่านอลูมินาและมีเมทานอล (CH_3OH) เป็นตัวรีดิวซ์เป็นสาเหตุทำให้ปริมาณผลได้แก๊สไนโตรเจนลดลงเพียงเล็กน้อย [9]

Evangelos A. Efthimiadis และคณะ[8] ได้ทำการศึกษาผลกระทบของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อปฏิกิริยาการลดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ และมีโพพิน (C_3H_8) เป็นตัวรีดิวซ์สามารถจำแนกประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาตามความทนทานต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้เป็น

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทนต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลททินัมบนอลูมินา (Pt/alumina)
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถถูกลดกับมันดภาพโดยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้แก่ Co/ , Cu/ , Sn/ และ In/alumina
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเพิ่มกับมันดภาพโดยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้แก่ โรดียมบนอลูมินา (Rh/alumina)

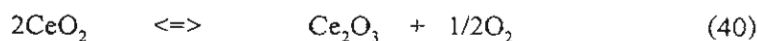
จากผลการทดลองในช่วงระยะเวลาที่ผ่านมาพบว่า คาร์บอนที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำมีประสิทธิภาพต่ำ ดังนั้นจึงได้พิจารณาหาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นที่เหมาะสมต่อไป

1.5. การใช้ซีเรีย/เซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ซีเรีย หรือ ซีเรียมออกไซด์ (CeO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ได้รับความนิยมในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การกำจัดเขม่าจากไอเสียเครื่องยนต์ดีเซล, กำจัดสารอินทรีย์จากน้ำเสีย (catalytic wet oxidation), เป็นตัวเติม(additive)สำหรับกระบวนการเผาไหม้โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา, เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell technology) [18] นอกจากนี้ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากมีสมบัติรีดิวซ์ที่เหมาะสมและความสามารถเก็บกักออกซิเจน (oxygen storage capacity) สูง [19,20]

โครงสร้างตาข่ายของออกซิเจนในซีเรียมีความสำคัญต่อความสามารถในการเลือกของปฏิกิริยา แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 °ซ พื้นผิวของซีเรียจะไม่เสถียรเมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนและเกิดการยุบตัวของพื้น

ผิวทำให้ดูดตันรูพรุนซึ่งเกิดพร้อมกับการรีดักชันของซีเรีย เนื่องจากสมบัติรีดออกซ์ของซีเรียมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวจึงส่งผลให้กระบวนการรีดออกซ์ของ Ce^{3+}/Ce^{4+} แสดงดังสมการที่ (40) ซึ่งเกิดที่พื้นผิวถูกจำกัด [20]



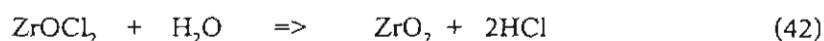
เพื่อแก้ปัญหาข้างต้นและเพิ่มประสิทธิภาพของซีเรียจึงมีการพัฒนาโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับโลหะออกไซด์อื่นๆ เช่น La_2O_3 , Ga_2O_3 เป็นต้น อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพและสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไม่ดีขึ้น [21] มีการศึกษาสมบัติของโลหะออกไซด์ผสมระหว่างซีเรียกับเซอร์โคเนีย (ZrO_2) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นกว่าการใช้ซีเรียอย่างเดียวหลายประการ ได้แก่ สมบัติรีดออกซ์และความสามารถเก็บกักออกซิเจนสูงขึ้น ปรับปรุงความต้านทานอุณหภูมิสูง ทนทานภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ [22,23]

1.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมโดยใช้เทคนิคโซล-เจล (sol-gel technique)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย-เซอร์โคเนียสามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ การหลอมที่อุณหภูมิสูง (high-temperature firing) การตกตะกอนร่วม และเทคนิคโซล-เจล เป็นต้น การเลือกวิธีการเตรียมที่เหมาะสมและองค์ประกอบ คือ อัตราส่วนระหว่างซีเรียต่อเซอร์โคเนีย (Ce/Zr ratio) มีผลต่อสมบัติความเป็นเอกพันธ์ (homogeneity) และสมบัติเนื้อโลหะ/สัณฐาน (textural/morphological properties) ซึ่งสมบัติเหล่านี้มีผลต่อประสิทธิภาพที่ดีขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา [23]

เทคนิคโซล-เจลเป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และการเกิดเจล สารเริ่มต้นสามารถเป็นได้ทั้งเกลืออนินทรีย์หรือสารละลายโลหะอัลคอกไซด์ (metal alkoxide solution) ผ่านกระบวนการเกิดเป็นคอลลอยด์ของไฮดรอกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของโลหะออกไซด์เรียกว่า โซล เมื่อผ่านการดีไฮเดรชัน (dehydration) หรือการควบคุม pH จะเกิดเจล และเมื่อนำไปแคลไซน์ (calcine) จะได้ผลิตภัณฑ์ออกไซด์ที่เสถียร ผลิตภัณฑ์สุดท้ายขึ้นกับพารามิเตอร์ที่สำคัญ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและอุณหภูมิที่ใช้ [24] เทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีโซล-เจลนี้มีข้อดีหลายประการ คือ สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ ให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สูง ให้รูพรุนสูงทั้งในระดับขนาดกลาง (mesopore) และขนาดใหญ่ (macropore) มีความบริสุทธิ์และมีความเป็นเอกพันธ์สูง อีกทั้งยังแสดงสมบัติรีดออกซ์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย [25,26]

Yue-Xiang และ Cun-Ji [27] ได้ศึกษาการใช้เทคนิคโซล-เจลในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียโดยใช้ยูเรียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุภาคเซอร์โคเนียที่มีขนาดนาโนและไม่มีการรวมตัว (non-agglomerated) การเกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ (41) และ (42)



จากสมการที่ (41) สังเกตได้ว่าค่า pH จะเพิ่มขึ้นในขณะที่สมการที่ (42) มีค่า pH ต่ำกว่า โดยปกติสมการที่ (42) จะถึงสมดุลโดย ZrO_2 ที่เกิดขึ้นแต่เมื่อมีสมการที่ (41) ร่วมด้วย OH^- จาก (41) จะทำปฏิกิริยากับ H^+ ที่เกิดจาก (42) ทำให้ปฏิกิริยาไม่เข้าสู่สมดุลดังนั้นจึงได้อนุภาค ZrO_2 มีมวลสูงขึ้น

จากปัญหาและความสำคัญที่กล่าวมาข้างต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมซีเรีย/เซอร์โคเนียซึ่งเตรียมโดยเทคนิคโซล-เจล (sol-gel) ที่มียูเรียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแทนเทคนิคดั้งเดิมเซอร์โคเนียมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ก่อให้เกิดมลพิษจากไอเสียรถยนต์ได้อีกด้วย

2. การทดลอง (Experimental)

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีเรียออกไซด์-เซอร์โคเนียออกไซด์โดยใช้เทคนิคโซล-เจล

2.1.1 สารเคมีที่ใช้

- เกลือโลหะที่ใช้ ได้แก่ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- ยูเรีย ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)

2.1.2 วิธีการเตรียม

ละลายเกลือโลหะและยูเรียด้วยน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์(M) และ 0.4 M ตามลำดับ โดยอัตราส่วนโมลระหว่างเกลือโลหะแต่ละตัวขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายของแข็งที่ต้องการซึ่งในการทดลองนี้ได้เตรียมสารละลายของแข็ง $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ โดย $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ และ 1.0 จากนั้นนำสารละลายเกลือโลหะผสมกับยูเรียในอัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร ทิ้งไว้ให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 50 ชั่วโมงและ 120 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงนำไปหมุนเหวี่ยง (centrifuged) เพื่อแยกกระหว่างของแข็งกับสารละลาย นำผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้ล้างด้วยเอทานอลแล้วนำไปอบให้แห้งข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 °ซ แล้วจึงนำไปแคลไซน์ที่ 500 และ 900 °ซ นาน 4 ชั่วโมง

2.2 ศึกษาคุณลักษณะ (characterize) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

2.2.1 พื้นที่ผิวบีอีที (BET surface area)

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้วิเคราะห์โดยวิธีบีอีทีแบบ 5 จุด (five-point BET method) โดยใช้เครื่อง Quantachrome Corporation Autosorb I. โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวดูดซับที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

2.2.2 X-ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์ XRD ของสารตัวอย่างในการทดลองนี้ใช้เครื่อง Rigaku X-ray diffractometer ประกอบด้วย RINT 2000 wide angle goniometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.5406 Å) ใช้เครื่องกำเนิดความต่างศักย์ (generator voltage) 40 กิโลโวลต์ (kV) และเครื่องกำเนิดกระแส (generator current) 30 มิลลิแอมป์ (mA) และใช้ตัวกรองนิกเกิลสำหรับกรอง $\text{K}\beta$

2.2.3 Temperature Programmed Reduction (TPR)

การทดลองนี้ใช้เครื่องมือ Micromeritics TPD/TPR 2900 equipped with thermal conductivity detector. ปฏิกริยารีดักชันเกิดขึ้นโดยใช้แก๊สไฮโดรเจนความเข้มข้น ร้อยละ 5 โดยปริมาตร โดยมีแก๊สไนโตรเจนเป็นตัวเจือจาง อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

2.2.4 FT Raman Spectroscopy

สเปกตรัม (spectra) ของ FT Raman วิเคราะห์โดยเครื่อง Perkin Elmer 2000 FT Raman spectrometer 64 scans at resolution of 4 cm^{-1} ใช้ YAG laser กำลังของเลเซอร์ 460 มิลลิวัตต์ ช่วงความถี่ที่ใช้ $100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$

2.2.5 การใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

กล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ คือ JOEL 5200, magnification: 35-200,000 ตัวอย่างถูกให้ความร้อนที่ 100 องศาเซลเซียสเพื่อกำจัดความชื้นก่อนนำไปวิเคราะห์ โดยค่ากำลังการขยายที่ใช้อยู่ในช่วง 750-2,000 เท่า

2.3 ทดสอบกัมมันตภาพ (activity test)

ในการทดลองขั้นต้นนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ก่อนนำไปใช้กับปฏิกริยารีดักชันแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ เราได้ทดสอบกับปฏิกริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO oxidation) ที่ความดันบรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) โดยใช้วิธีการดังต่อไปนี้

สารตั้งต้นประกอบด้วยส่วนผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ต่อแก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 สำหรับภาวะออกซิเดชัน และส่วนผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 1 ต่อแก๊สออกซิเจนร้อยละ 1 และแก๊สไฮโดรเจนร้อยละ 40 สำหรับภาวะรีดักชัน โดยมีอัตราการไหลรวม (total

flow rate) 50 มิลลิลิตรต่อนาที่และมีแก๊สฮีเลียมเป็นตัวเจือจาง ผ่านเข้าท่อควอทซ์ (quartz) ขนาด 3/8 นิ้ว ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 กรัมแบบเบดนิ่ง ซึ่งท่อนี้อยู่ในเตาเผาโดยให้ความร้อนช่วงอุณหภูมิ 200 – 400 °ซ

ทำการทดสอบกับมันคงภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Light-off temperature โดยวิเคราะห์ปริมาณแก๊สที่ออกมา ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography , GC) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่คิดจะให้ร้อยละการเปลี่ยน (% conversion) ร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิต่ำ [28]

3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ผลของพื้นที่ผิวบีอีที

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง

Calcined Temperature (°C)	N_2 BET surface area (m^2/g)				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
500	101.60	108.42	116.00	120.14	79.03
900	4.638	9.20	12.54	21.30	12.24

ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยา 120 ชั่วโมง

Calcined Temperature (°C)	N_2 BET surface area (m^2/g)				
	Ce / Zr Ratio				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
500	105.1	115.1	125.3	133.7	86.28
900	6.719	9.589	28.60	34.13	33.51

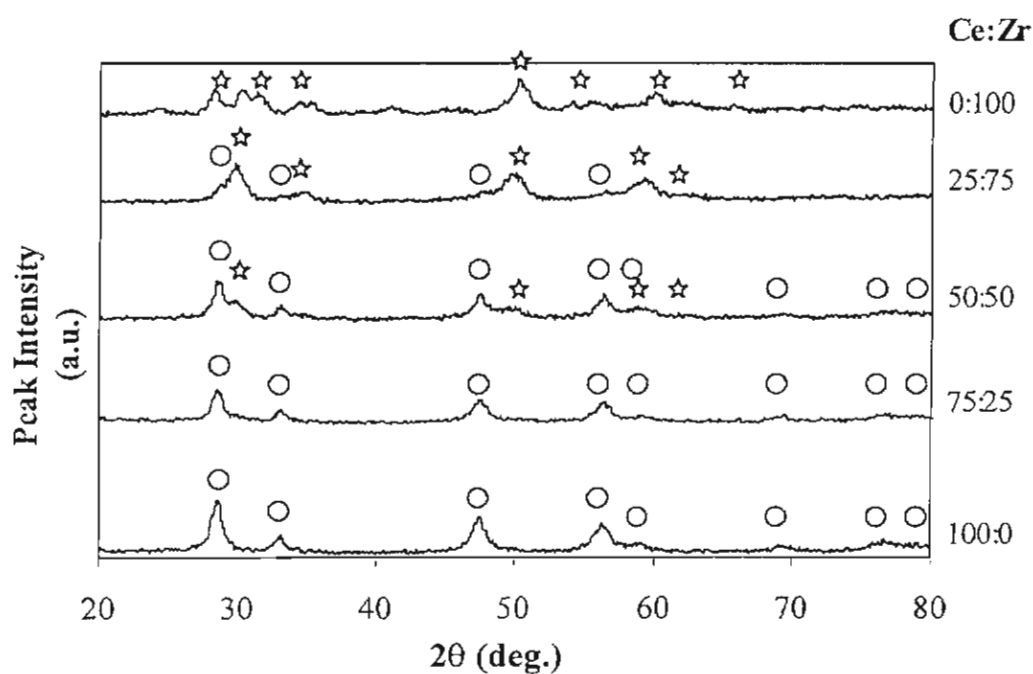
จากตารางที่ 1 และ 2 พบว่า พื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CeO_2-ZrO_2 สูงกว่าของ CeO_2 เนื่องจากรูปร่างของอนุภาคซึ่งดูได้จากภาพถ่าย SEM อนุภาคของซีเรียมีลักษณะเป็นเข็ม ในขณะที่อนุภาคของซีเรียผสมกับเซอร์โคเนียมีลักษณะเป็นเข็มเช่นกันแต่มีการจัดตัวเป็นลักษณะทรงกลม จึงทำให้มีพื้นที่ผิวสูงกว่าซีเรียอย่างเห็นได้ชัด

เมื่อปริมาณของเซอร์โคเนียมากขึ้น พบว่าพื้นที่ผิวบีอีทีของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CeO_2-ZrO_2 เพิ่มขึ้นด้วยเนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนียเข้าไปในซีเรียในรูปของออกไซด์ผสม

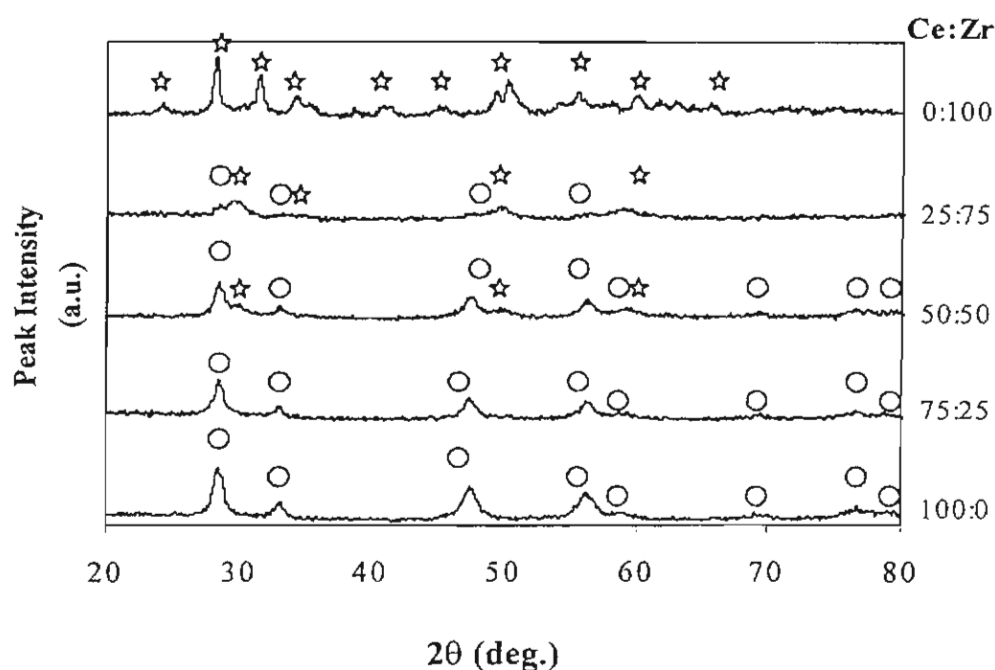
ทำให้ความเสถียรต่อความร้อน (thermal stability) ของซีเรียเพิ่มขึ้นทำให้ทนต่อการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง(sintering)ได้ดีขึ้น ดังนั้นเซอร์โคเนียที่เข้าไปในเนื้อของซีเรียมีส่วนช่วยให้การหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงเกิดได้ยากขึ้น

นอกจากนี้ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยามีผลต่อพื้นที่ผิวบิอิตีเช่นกัน จากตารางที่ 1 และ 2 เห็นได้ว่า เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 120 ชั่วโมงให้พื้นที่ผิวบิอิตีสูงกว่า 50 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าการจัดเรียงตัวเป็นทรงกลมของอนุภาคขึ้นกับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา

3.2 ผล X-ray Diffraction (XRD)



รูปที่ 1 แสดงแบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง
 แคลไลซ์ที่ 500 องศาเซลเซียส: (O) cubic phase; (☆) tetragonal phase.

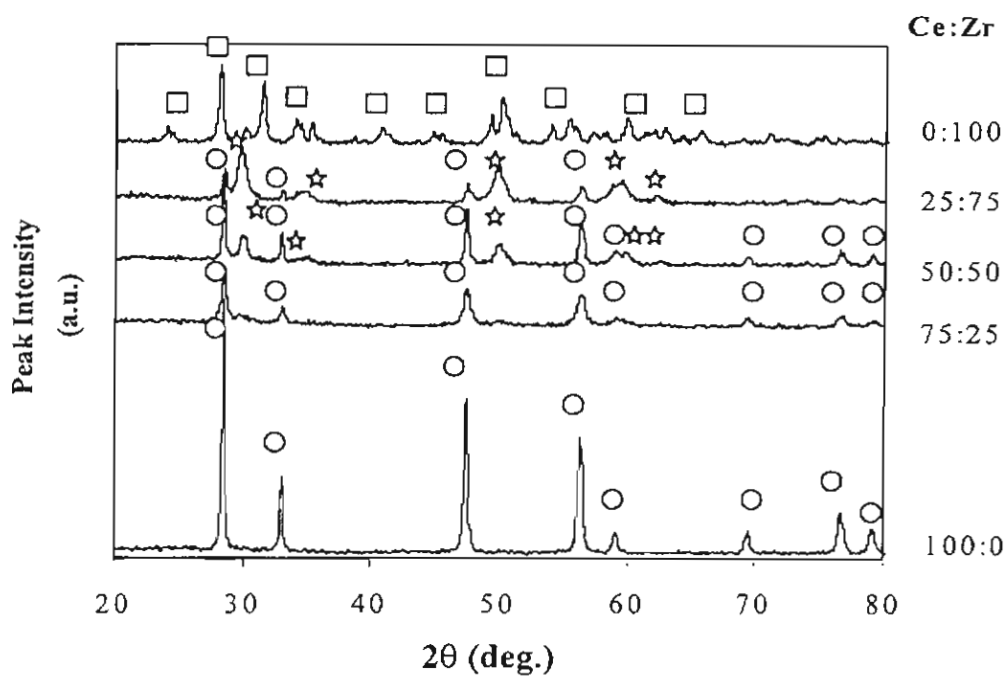


รูปที่ 2 แสดงแบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 120 ชั่วโมง
 แคลไลซ์ที่ 500 องศาเซลเซียส: (○) cubic phase; (☆) tetragonal phase.

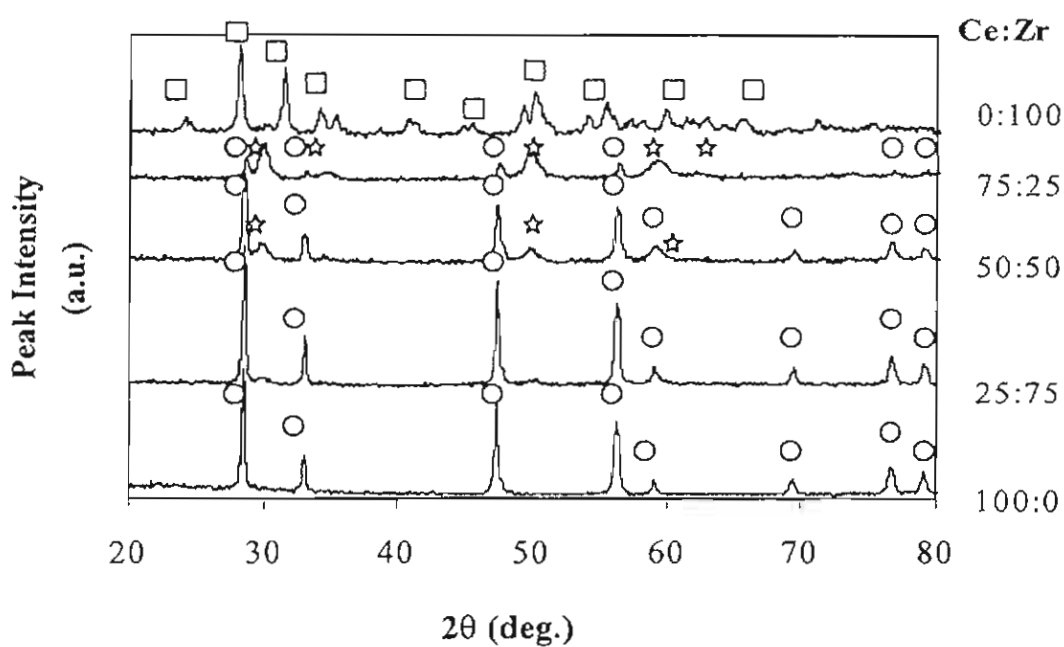
รูปที่ 1 และ รูปที่ 2 แสดงแบบแผน XRD (XRD pattern) ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ในปริมาณ Ce: Zr ต่างๆกัน ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ และ 1.0) แคลไลซ์ที่ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 และ 120 ชั่วโมง ตามลำดับ แบบแผน XRD ของ CeO_2 ทั้งสองรูปแสดงให้เห็นว่ามีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ (fluorite-structure) ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของผลึกแบบ FCC เนื่องจากปรากฏ 6 peak หลักที่ $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 48^\circ, 56^\circ, 60^\circ$ และ 70° ซึ่งแสดงระนาบ (111), (200), (220), (311), (222) และ (400) ตามลำดับ [29] พบว่ารูปแบบของแบบแผน XRD ของตัวอย่างซึ่งมี $x \leq 0.75$ มีลักษณะคล้ายคลึงกับของ CeO_2 การที่ไม่สามารถสังเกตเห็น peak ของ ZrO_2 ในสารตัวอย่างสันนิษฐานได้ว่า เซอร์โคเนียมไอออนเข้าไปรวมอยู่ในผลึกของซีเรีย

แบบแผน XRD ของ $\text{Ce}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_2$ มีโครงสร้างแบบฟลูออไรต์เช่นกันแต่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) ร่วมด้วย เห็นได้จากมี peak ขนาดเล็กที่ $2\theta = 30^\circ, 35^\circ$ และ 50° แสดงระนาบ (111), (200) และ (220) ตามลำดับซึ่งตรงกับของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล

ดังนั้นโครงสร้างของ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ เป็นแบบลูกบาศก์เมื่อ x น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.5 และจะมีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเมื่อ x มีค่ามากกว่า 0.5



รูปที่ 3 แสดงแบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง
 แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส: (○) cubic phase; (☆) tetragonal phase; (□) monoclinic phase.

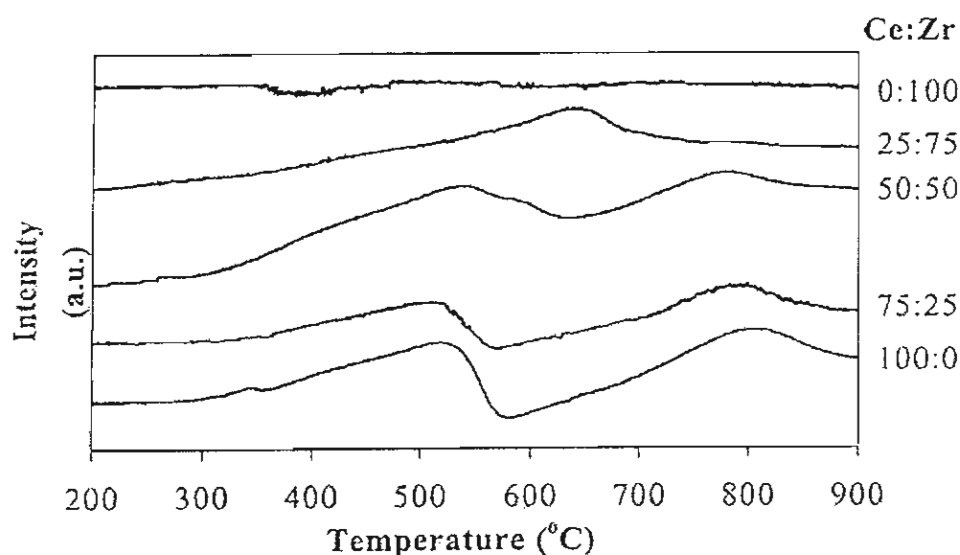


รูปที่ 4 แสดงแบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 120 ชั่วโมง
 แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส : (○) cubic phase; (☆) tetragonal phase; (□) monoclinic phase.

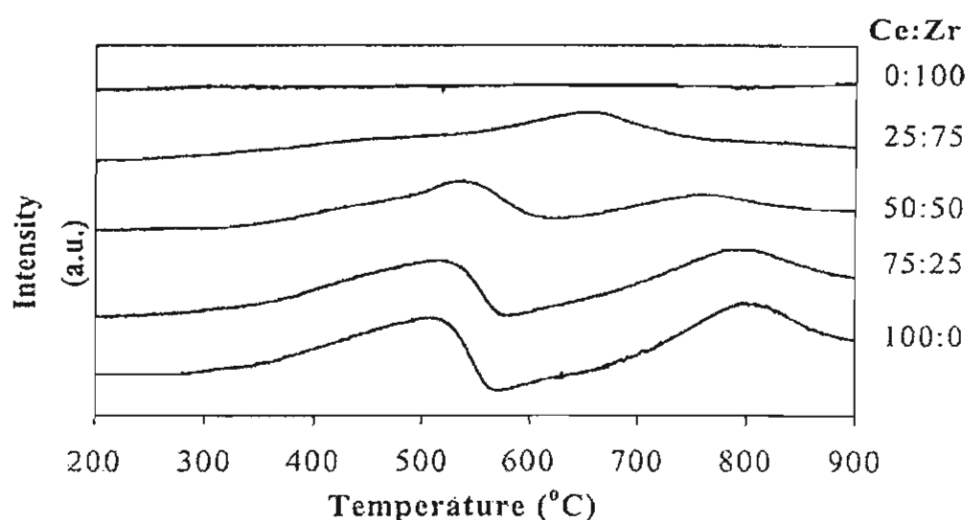
แบบแผน XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ แคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 และ 120 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 3 และ 4 ตามลำดับ พบว่าให้ผลเช่นเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 และ 120 ชั่วโมง ตามลำดับ ยกเว้นรูปแบบโครงสร้างของ ZrO_2 เป็นแบบโมโนคลินิก (monoclinic) ทั้งนี้เนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงทำให้รูปแบบโครงสร้างของเซอร์โคเนียเปลี่ยนจากโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเป็นแบบโมโนคลินิก [24]

จากรูปที่ 1 - 4 ไม่พบคุณลักษณะของแบบแผน XRD ที่บ่งชี้ว่าเป็นเพียง ZrO_2 อย่างเดียวในสารตัวอย่าง $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่าง Ce:Zr ต่างๆกัน ($x = 0.25, 0.5$ และ 0.75) แสดงให้เห็นว่า ZrO_2 เข้าไปรวมอยู่ในเนื้อผลึกของซีเรียเกิดเป็นสารละลายของแข็งและยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบฟลูออไรด์

3.3 Temperature Programmed Reduction (TPR)



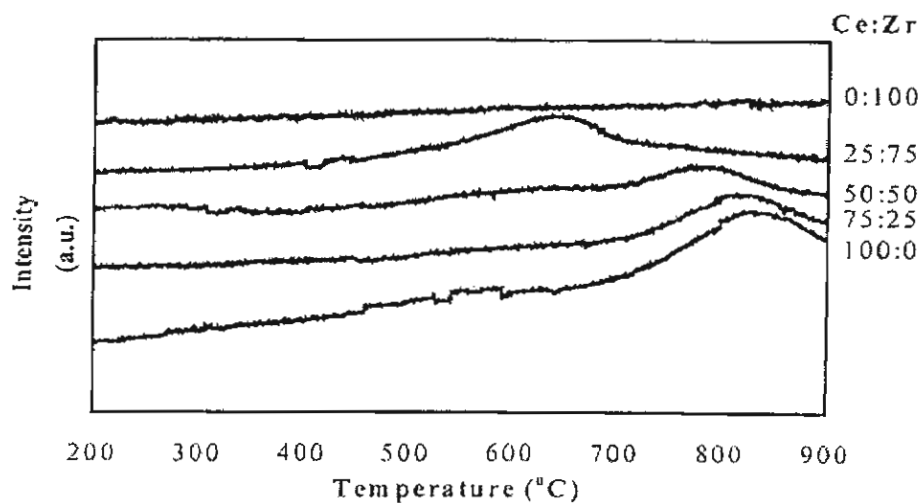
รูปที่ 5 แสดง TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม CeO_2 - ZrO_2 ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส



รูปที่ 6 แสดง TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 120 ชั่วโมง แคลไลซ์ที่ 500 องศาเซลเซียส

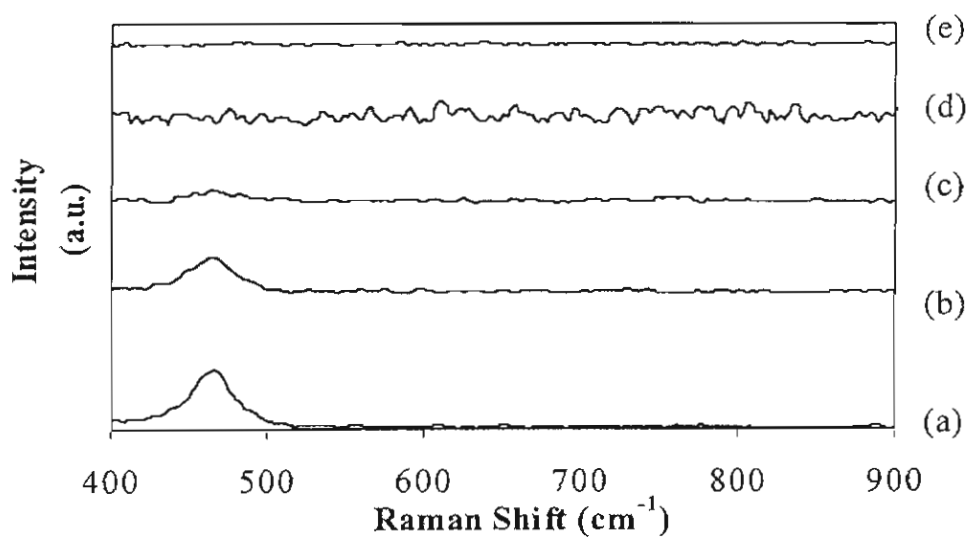
เทคนิค TPR เป็นเทคนิคที่ใช้แสดงความสามารถในการทำปฏิกิริยาของโครงสร้างออกซิเจนในสารตัวอย่างกับไฮโดรเจน จากรูปที่ 5 และ 6 แสดง TPR profile ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ แคลไลซ์ที่ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 และ 120 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าสารตัวอย่างเมื่อ $x = 0, 0.25$ และ 0.5 มี 2 peak เกิดขึ้นที่ 500 - 600 องศาเซลเซียส และ 700 - 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดการรีดักชันของออกซิเจนบริเวณพื้นผิวและในก้อนปริมาตร (bulk oxygen) ตามลำดับ [19, 30, 31] ในขณะที่ปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการรีดักชัน ZrO_2 น้อยมากทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของเซอร์โคเนียยากแก่การรีดักชัน แต่เนื่องจากการรีดักชันเกิดขึ้นอย่างมากในช่วงอุณหภูมิต่ำซึ่งไม่น่าจะเกิดจากการรีดักชันของออกซิเจนบริเวณพื้นผิวเพียงอย่างเดียว ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าการเตรียมสารละลายของแข็งด้วยวิธีโซล-เจลนี้ทำให้การรีดักชันของออกซิเจนในก้อนปริมาตรเกิดขึ้นได้ง่ายเนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างและสามารถเกิดการรีดักชันของออกซิเจนบริเวณพื้นผิวได้พร้อมกันกับออกซิเจนในก้อนปริมาตร

แต่เมื่อพิจารณา TPR profile ของสารตัวอย่างซึ่งแคลไลซ์ที่ 900 องศาเซลเซียส ดังแสดงดังรูปที่ 7 พบเพียง 1 peak โดย peak ที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นช่วงที่เกิดการรีดักชันของออกซิเจนบริเวณพื้นผิวหายไปทั้งนี้เกิดจากพื้นที่ผิวลดลงไปอันเนื่องมาจากแคลไลซ์ที่อุณหภูมิสูง

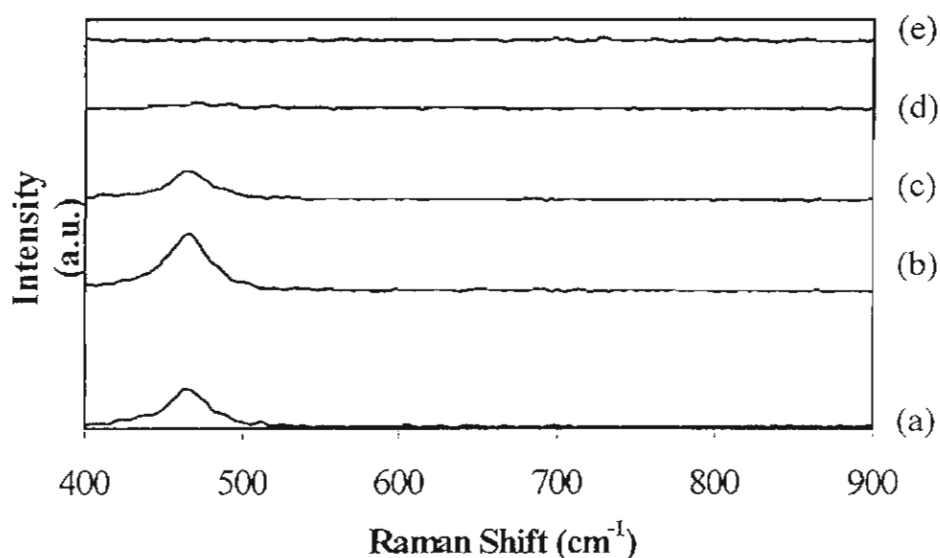


รูปที่ 7 แสดง TPR profiles ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง แคลโซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส

3.4 FT Raman Spectroscopy



รูปที่ 8 แสดง Raman Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง แคลโซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส (a) $x=0$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.50$; (d) $x=0.75$; (e) $x=1.0$.



รูปที่ 9 แสดง Raman Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส (a) $x=0$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.50$; (d) $x=0.75$; (e) $x=1.0$.

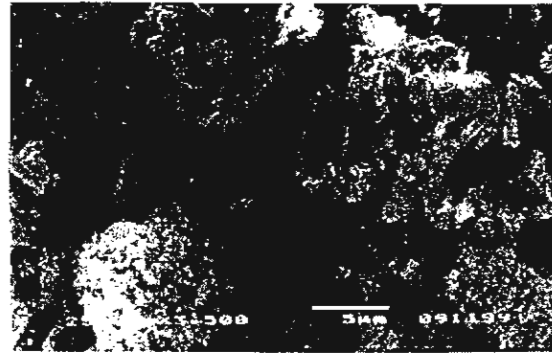
รูปที่ 8 และ 9 แสดง Raman spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 และ 120 ชั่วโมง ตามลำดับ ให้ผลของ Raman Spectra คล้ายคลึงกัน โดยแสดง peak ที่ประมาณ 465 cm^{-1} ซึ่งแสดงว่าเป็นโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ สำหรับสารตัวอย่างที่แคลไซน์ 900 องศาเซลเซียสให้ผลเช่นเดียวกันแต่มี intensity สูงกว่าทั้งนี้เกิดจากการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงของสารตัวอย่าง [23]

3.5 การใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

จากรูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดพบว่า อนุภาคซีเรียมีรูปร่างเป็นเข็ม ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0.25, 0.5$ และ 0.75 มีรูปร่างเป็นเข็มเช่นเดียวกันแต่มีการจัดเรียงตัวเป็นทรงกลม ส่วนอนุภาคของเซอร์โคเนียมีรูปร่างเป็นชิ้นหนาคลายหนังสือ



(a)



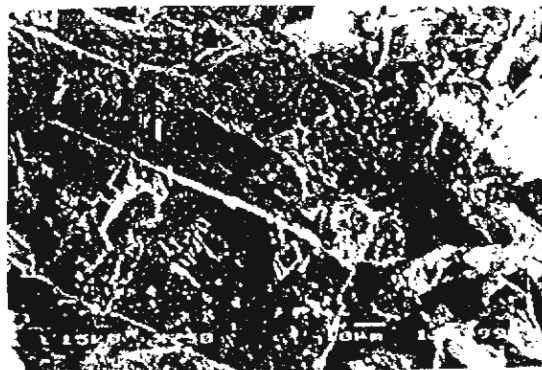
(b)



(c)



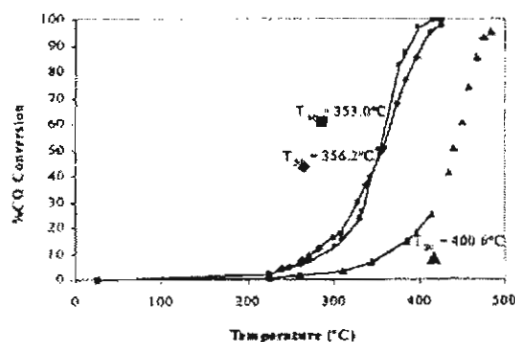
(d)



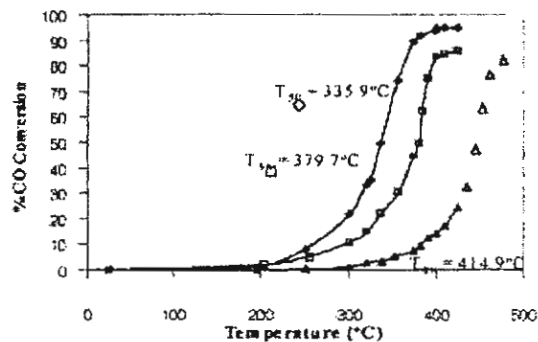
(e)

รูปที่ 10 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง โดยที่ $x = 0$ (a), 0.25 (b), 0.5 (c), 0.75 (d), 1.0 (e)

3.6 กัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

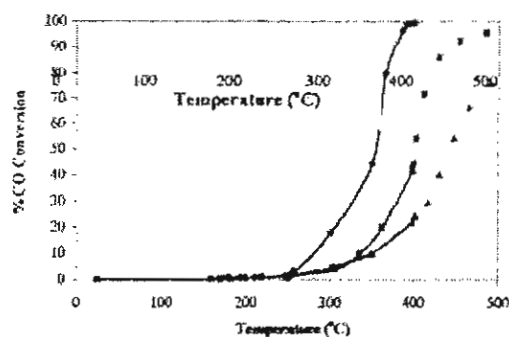


(a)

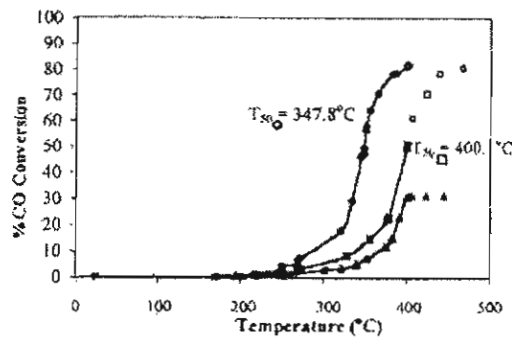


(b)

รูปที่ 11 แสดง Light-off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน (($\diamond$) $x=0.25$; ($\blacksquare$) $x=0.50$; ($\blacktriangle$) $x=0.75$) ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียสที่ภาวะออกซิเดชัน (a) และภาวะรีดักชัน (b)



(a)



(b)

รูปที่ 12 แสดง Light-off curves ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน (($\diamond$) $x=0.25$; ($\blacksquare$) $x=0.50$; ($\blacktriangle$) $x=0.75$) ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 120 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียสที่ภาวะออกซิเดชัน (a) และภาวะรีดักชัน (b)

จากการทดสอบกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0.25, 0.5$ และ 0.75 ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง แคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่ภาวะออกซิเดชัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ และ $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 50 ใกล้เคียงกัน และตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ แสดงกัมมันตภาพสูงสุดในภาวะรีดักชัน ดังแสดงในรูปที่ 11 และ 12 การที่ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ แสดงกัมมันตภาพสูงสุดสามารถอธิบายได้จากผลของ XRD, TPR, FT Raman ซึ่งล้วนแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ แสดงสมบัติความเป็นสารละลายของแข็งซึ่งง่ายต่อการเกิดรีดักชัน

4. บทสรุป (Conclusion)

จากผลการทดลองที่กล่าวมา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดัวยเทคนิคโซล-เจลนี้ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีพื้นที่ผิวบีเอตสูง แสดงสมบัติเป็นสารละลายของแข็ง เมื่อเติม Zr ลงใน CeO_2 ช่วยให้เกิดการรีดักชันที่อุณหภูมิต่ำกว่าและเพิ่มความเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ CeO_2 ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ให้กัมมันตภาพสูงสุดสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ทั้งภาวะออกซิเดชันและภาวะรีดักชัน แต่เนื่องจากระยะเวลาในการวิจัยจำกัดจึงทำได้เพียงการศึกษาค้นคว้ากับปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นงานวิจัยในขั้นต่อไปจึงควรได้ศึกษากัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้กับปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ต่อไป

5. เอกสารอ้างอิง

- 1) Roneld M. Heck, "Catalytic Air Pollution Control", Van Nertrend Reinhold 1995. pp.113.
- 2) Ronald F. Probststein, "Synthetic Fuels", McGraw-Hill, Inc. 1982 pp.429.
- 3) Claudio Badini, Guido Sarcco, Valentina Serra and Vito Specchia. *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 137-150.
- 4) S.C. Tsang, Y.K. Chen, M.L.H. Green. *Applied Catalysis B: Environmental* 8 (1996) 445-455.
- 5) Krzysztof Jurczyk and Russell S. Drago. *Applied Catalysis A: General* 173 (1998) 145-151.
- 6) Lydia Singoredjo, Meindert Slagt, Jan van Wees, Freek Kapteijn and Jacob A. Moulijn. *Catalysis Today* .7 (1990) 157-165.
- 7) E. Richter. *Catalysis Today*. 7 (1990) 93-112.
- 8) Evangelos A. Efthimiadis, Gesthimani D. Lionta, Sophia C. Chistoforou, Iacovos A. Vasalos. *Catalysis Today*. 40 (1998) 15-26.
- 9) R. Burch, E. Halpin, J.A. Sullivan. *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998) 115-129.
- 10) E. Auer, A. Freund, J. Pietsch and T. Tacke. *Applied Catalysis A: General* 173 (1998) 259-271.
- 11) Francisco Rodriguez - Reinoso. *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- 12) Anthony A. Lizzio, Joseph A. DeBarr and Carl W. Kruse. *Energy & Fuels* 11(1997) 250-259.
- 13) Ben W.-L. Jang, James J. Spivey, Mayfair C. Kung and Harold H. Kung. *Energy & Fuels* 11 (1997) 299-306.

- 14) M.J. Illan-Gomez, E. Raymundo-Pinero, A. Garcia-Garcia, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea. *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 267-275.
- 15) Joseph A. DeBarr and Anthony A. Lizzio. *Energy & Fuels* 11(1997) 267-271
- 16) Anthony A. Lizzio and Joseph A. DeBarr. *Energy & Fuels* 11(1997) 284-291.
- 17) P. Engstrom, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell, G. Smedler. *Applied Catalysis B: Environmental* 22 (1999) L241-L248.
- 18) Alessandro Trovarelli, Carla de Leitenburg, Marta Boaro, Giuliano Dolcetti. *Catalysis Today* 50 (1999) 353-367.
- 19) Kiyoshi Otsuka, Ye Wang, Masaki Nakamura. *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 317-324.
- 20) P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani. *Journal of Catalysis* 164 (1996) 173-183.
- 21) Carla E. Hori, Haryani Permana, K.Y. Simon Ng, Alan Brenner, Karren More, Kenneth M. Rahmoeller, David Belton. *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 105-117.
- 22) E.S. Putna, T. Bunluesin, X.L. Fan, R.J. Gorte, J.M. Vohs, R.E. Lakis, T. Egami. *Catalysis Today* 50 (1999) 343-352.
- 23) Daniela Terribile, Alessandro Trovarelli, Jordi Liorca, Carla de Leitenburg, Giuliano Dolcetti. *Catalysis Today* 43 (1998) 79-88.
- 24) X. Bokhimi, A. Morales, O. Navaro, M. Portilla, T. Lopez, F. Tzompantzi, R. Gomez. *Journal of Solidstate Chemistry* 135 (1998) 28-35.
- 25) J. Livage. *Catalysis Today* 41 (1998) 3-19.
- 26) Keui Ishiguro, Takao Ishikawa, Noriyoshi Kakuta, Akifumi Ueno, Yukiaki Mitarai, Tetsuro Kamo. *Journal of Catalysis* 123 (1990) 523-533.
- 27) Yue-Xaing, H., Cun-Ji, G.. *Powder Technology* 72 (1992) 101-104.
- 28) Tanielyan, S. K., and Augustine, R. L. *Applied Catalysis A: General* 85 (1992) 73-87.
- 29) M.H. Yuo, R.J. Baird, F.W. Kunz, T.E. Hoost. *Journal of Catalysis* 166 (1997) 67-71.
- 30) Fornasiero, P., Di Monte, R., Ranga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., and Graziani, M., *Journal of Catalysis* 151 (1995) 168-177.
- 31) Kaspar, J., Fornasiero, P., and Graziani, M., *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.

ผลงาน (OUTPUT) ของโครงการ

1. Matina Thammachart, Vissanu Meeyoo, Thirasak Risksomboon and Somchai Osuwan. Catalytic Activity of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ Mixed Oxide Catalysts Prepare via Sol-Gel Technique: CO Oxidation. *Catalysis Today*. 2000 (submitted)
2. Vissanu Meeyoo, Robert B. Hammond, Gillian B. Thomson, Richard W. Strange, Somchai Osuwan and Phillip C. Wright. EXAFS and Molecular Modelling Studies of Ce-Zr and Ce-Y Mixed Oxides. *Catalysis Letter*. 2000 (submitted)
3. Phillip C. Wright, Nicola Thomson, Claire C. I. Sutherland, Eileen McEvoy, Somchai Osuwan and Vissanu Meeyoo. Sol-Gel Preparation of Ceria:Yttria and Ceria:Zirconia Mixed Metal Oxide Powders. *Powder Technology*. 2000 (submitted)

ภาคผนวก

Catalytic Activity of CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxide Catalysts Prepare via Sol-Gel Technique: CO Oxidation

Matina Thammachart¹, Vissanu Meeyoo^{2*}, Thirasak Risksomboon¹ and Somchai Osuwan

¹Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok Thailand 10330

²Centre for Advanced Materials and Environmental Research, Mahanakorn University of Technology, Bangkok Thailand 10530

ABSTRACT

This work presents the cooperative effects of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides prepared by urea hydrolysis on the CO conversion under oxidizing and reducing conditions. The ZrO₂ contents investigated were varied between 25 and 100 mol%. Noteworthy is that the versatility of the sol-gel technique allows for control of the composition, homogeneity of particles and higher BET surface areas compared with conventional methods. The homogeneous nanometer-sized particles were observed. By the means of X-ray diffraction and Raman spectroscopy, the solid solutions were observed even though the catalysts were prepared at low temperature (ca 100 °C). Temperature-programmed reduction (in a H₂/N₂ mixture) of the solid solutions revealed that the incorporation of ZrO₂ into the CeO₂ lattice strongly promoted bulk reduction of the solid solutions. The results indicated that Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ exhibits the highest activity under both oxidizing and reducing conditions.

Keywords: ceria/zirconia mixed oxides, CO oxidation, sol-gel

*Corresponding Author

E-mail Address: vissanu@mut.ac.th

Telephone: (662) 9883655

1. INTRODUCTION

CO is a highly toxic gas emitted from automobiles. In small amounts it can impair alertness and cause fatigue and headaches and it is life threatening at high concentrations. As a result, the evolution towards more strict standards in automotive emissions has been occurred, and it directed research in catalyst technology to new generations of Three Way Catalysts (TWC) [1,2]. Most of the supports for TWC applications contain a certain amount of ceria deposited on their surface. The reasons for this presence are multiple. Firstly, ceria is known to stabilize, on its surface, well-dispersed noble metals thus favouring the amount of active surface per weight of the catalyst. Secondly, ceria is supposed to promote water-gas shift and hydrocarbon reforming reactions that play a fundamental role in the elimination of CO in a reducing condition, as well as CO oxidation in oxidizing conditions [2,3,4,5,6]. Ceria also presents the interesting oxygen storage capacity (OSC), which is of technical importance in TWC, because it acts as an oxygen partial-pressure regulator, keeping the reductant/oxidant ratio in the exhaust close to the stoichiometric value. High surface area of the CeO_2 -based support is very important since the redox processes essentially occur on the surface at exhaust temperature (770 K) [7,8].

However, one of the main drawbacks of ceria is its high tendency to sinter and lose its porous structure when exposed to moderate temperatures, which are easily reached in an automotive catalytic converter [1,2]. Therefore, ceria is usually included as a mixed oxide with zirconia. The partial substitution of Ce^{4+} with Zr^{4+} in the lattice of ceria can cause a solid solution that improves the thermal stability. In addition, the impregnation of ZrO_2 to CeO_2 lattice strongly promotes bulk reduction at low temperatures [7,8,9]. Several investigations of precious metal (PM)-loaded catalysts showed that the kinetics of CO oxidation is affected by the presence of ceria [6,8]. The CeO_2 -induced changes in the kinetics lead to enhancement of the CO oxidation activity and have often been interpreted on the basis of a mechanism involving a reaction between CO adsorbed on PM and the surface oxygen from the CeO_2 . CO oxidation was suggested to occur on new sites at the PM/cerium interface. Under moderately oxidizing or net reducing conditions, addition of cerium oxide to the catalysts results in changes in CO oxidation kinetics including suppression of the CO inhibition effect, decreasing sensitivity of the reaction rate to the gas-phase oxygen concentration and a reduced apparent activation energy [7,8,9].

In this work, we attempted to prepare the solid solutions of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ by sol-gel technique, in which urea was used as the hydrolysis catalyst. The activity of catalyst was tested for the oxidation of CO.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and Preparation Procedure

The metal salts used in this work were $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, obtained from Fluka&Merck. Prior to the reaction the metal salts were dissolved in distilled water to the desired concentrations (0.1 M). The starting solution was prepared by mixing the solution of metal salts with urea (0.4 M) in the following ratio: 2 to 1 by volume. It should be noted that the ratio between each metal salt was altered depending on the desired solid solution concentration. The $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide catalysts or the solid solutions of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ were prepared, which $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.0 . The solution was kept at 100°C for either 50 or 120 h. The resultant solution was, then, allowed to cool to room temperature before being centrifuged to separate the solid product from the solution. The solid product was washed with ethanol to prevent an agglomeration of the particles, and then dried overnight in an oven at 110°C . The product was calcined at either 500 or 900°C for 4 h.

2.2. Sample Analysis

2.2.1. BET Surface Area

The analysis included five-point BET surface area measurements was carried out on a Quantachrome Corporation Autosorb I N_2 adsorption at 77 K. Prior to the analysis, the samples were outgassed at 250°C for 4 h to disperse the impurities and moisture. The BET surfaces and isotherm curves of the catalysts were investigated.

2.2.2. X-ray Diffraction (XRD)

X-ray Diffraction (XRD) analysis of samples was determined by a Rigaku X-ray diffractometer system equipped with a RINT 2000 wide angle goniometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation, which was employed to obtain the XRD patterns at a generator voltage of 40 kV and a generator current of 30 mA.

2.2.3. Temperature Programmed Reduction (TPR)

Temperature programmed reduction (TPR) experiments were carried out using a Micromeritics TPD/TPR 2900 equipped with a thermal conductivity detector. The reduction was carried out under H₂ (5.0 vol% balance N₂) atmosphere, with a heating rate of 10°C/min.

2.2.4. FT Raman Spectroscopy

FT Raman spectra were measured using a Perkin Elmer 2000 FT Raman spectrometer for which 64 scans at a resolution of 4 cm⁻¹ were taken, with diode pumped YAG laser and a room temperature super InGaAs detector. The laser power was about 460 MW. A frequency of 100-4000 cm⁻¹ was observed.

2.2.5. Transmission Electron Microscopy (TEM)

A JEOL JEM-200CX Transmission Electron Microscope was used to analyze the morphology of the catalysts. The sample for TEM examination was prepared by mixing a sample of catalysts with ethanol in an ultrasonic bath. Then, the mixture was dropped onto a carbon-coated copper grid. The grid on which the particles rested was placed in an evacuated enclosure, where the dispersion was evaporated to dryness, and subsequently examined.

2.2.6. Scanning Electron Microscopy (SEM)

A JEOL 5200 Scanning Electron Microscope was also used to characterize the morphology of catalysts. By means of this method structure of catalysts can be visualize in three dimensions. Catalyst samples have to be prepared (coated with gold film) prior to analysis.

2.3. Activity Test

The activity tests were carried out in a Pyrex glass U-tube microreactor, which has an inside diameter ca. 4 mm, at atmospheric pressure with a differential packed bed reactor containing 0.1 g of the catalyst packed between glass wool. The composition of the feedstream to the reactor was, in volume: 1.0% CO, 1.0% O₂ and helium to balance under oxidizing conditions, and a 40 vol% of H₂ was added under reducing conditions. Composition of both feedstream and outlet was measured using a Hewlett Packard 5890 series II gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector. The column used in the chromatograph was a Carbosphere, 80/100 mesh, 10 ft x 1/8 inch stainless steel packed column.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Catalyst Attributes

The results showed that mixed oxide catalysts prepared via the hydrolysis of urea are highly uniform. Whilst the pure CeO_2 particles are mainly long thin needle shaped (Figure 1), the zirconia doped ceria particles are the aggregation of the primary long thin needle shaped particles (Figures 2, 3, and 4). As shown in Figures 6 and 7, the nano-sized particles were achieved under the conditions of this study.

It is noticed that the BET surface area of the mixed oxide catalysts obtained via sol-gel technique is rather high (ca $100 \text{ m}^2/\text{g}$). The BET surface area of mixed oxide catalysts is summarized in Tables 1 and 2. It is quite clear that the additional of zirconium enhances the stability of the surface area of materials. It was found that the crystallite growth process is retarded or disfavoured by the incorporation of zirconium ions into the CeO_2 matrix enhancing the thermal stability of the mixed oxide catalysts. The BET surface areas of the synthesized catalysts also depend on the aging time. A crystal nucleation-growth process exists during aging time. As can be seen from the BET surface areas the catalysts aged for 120 h are higher than those aged for 50 h. The similar results were reported elsewhere [10].

3.2. X-ray Diffraction (XRD)

XRD analysis was carried out for $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1.0) mixed oxide catalysts aged for both 50 and 120 h (Figures 8 and 9, respectively). The XRD patterns of CeO_2 alone of the catalysts both aged for both 50 and 120 h could be assigned to a typical cubic fluorite structure. The patterns similar to CeO_2 were observed for the samples with $x \leq 0.75$. The diffraction peaks ascribed to ZrO_2 were not observed even for the sample with Zr content of 75 mol% because zirconium ions were incorporated into the lattices of CeO_2 .

It is noticed that after calcination at 500°C , the XRD patterns show a visible tailing at the high 2θ ; see, for example, the (111), (200), (220), and (222) reflections (at about 29° , 33° , 48° , and 60° (2θ) respectively) in CeO_2 , $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$. This suggests the presence of a mixture of two phases and some tetragonality of the obtained phase as suggested by the splitting of the (311) and (400) reflections at about 56° , and 70° (2θ), respectively. No evidence for extra peaks due to nonincorporated ZrO_2 was found in any XRD spectra of

$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$, and $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$, suggesting that ZrO_2 was incorporated into the CeO_2 lattice to form a solid solution while maintaining the fluorite structure [7,10,11].

The diffraction peaks were shifted to higher degrees with a rise in the amount of ZrO_2 incorporated to CeO_2 . This observation indicates a shrinkage of the lattice due to the replacement of Ce^{4+} with Zr^{4+} , which coincides with the fact that the cation radius of Zr^{4+} ($r(\text{Zr}^{4+}) = 0.86$ angstrom) is lower than that of Ce^{4+} ($r(\text{Ce}^{4+}) = 1.09$ angstrom) [10,11].

As compared with the XRD spectrum of CeO_2 alone, XRD peaks observed for the $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solution became broader. This broadening could be ascribed to the distortion of cubic phase of fluorite structure to a tetragonal one, which was mainly due to the incorporation of ZrO_2 into CeO_2 [10,11].

3.3. Temperature Programmed Reduction (TPR)

As shown in Figures 10 and 11, two peaks with maxima at 507-665°C and 663-827°C, respectively, are observed for most of the samples. The relative intensities of all peaks strongly depend on CeO_2 content. For the catalyst aged for both 50 and 120 h, the strong peaks for H_2 consumption are observed at 805 and 804°C, respectively. In addition to these peaks, the weak peaks are observed ca. 514 and 510°C, respectively. These strong and weak peaks were also reported in other studies [6,8,12,13,14] and were interpreted to correspond with the reduction of the bulk oxygen and the easily reducible surface oxygen respectively. In contrast to CeO_2 , only a small amount of H_2 was consumed for ZrO_2 up to 1000°C because its structure was monoclinic, which is almost irreducible. The strong peaks for H_2 consumption, however, shifted to lower temperatures [6,8]. Although similar to that for pure CeO_2 , two peaks are observed for $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$, the peak at the low temperature region (507-655°C) becomes the major one for the catalysts aged for both 50 and 120 h. Obviously, such a peak could not be ascribed only to the reduction of the surface oxygen, because of the dominant H_2 consumption of the low temperature peaks. The reduction of the bulk lattice oxygen in the solid solution becomes easier because of the distortion of the structure, which is caused by the partial substitution of Ce^{4+} with Zr^{4+} in the sol-gel technique. As a result, reduction of the bulk lattice oxygen must simultaneously occur with the reduction of surface oxygen.

The intensity of the high temperature peak is negligible for $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$, resulting in only a main peak. This is caused by the influence of the irreducible monoclinic form of the larger amount of zirconia added when compared to ceria.

3.4. FT Raman Spectroscopy

The Raman spectra of the $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ mixed oxide catalysts appear very similar: they exhibit a strong peak at about 465 cm^{-1} as shown in Figures 12 and 13. The only strong adsorption peak centered at 465 cm^{-1} is a typical F_{2g} Raman active mode of a fluorite-structured material [7,15]. The patterns suggest some distortion of the oxygen lattice, which is consistent with the presence of cubic phases. These results of Raman spectra are in agreement with the results reported elsewhere [9,16]. The different intensity of the band in the samples may originate from the different degree of porosity and crystallinity of CeO_2 and ceria-zirconia. No band for characteristics of pure ZrO_2 was detected [9,16].

3.5. Catalytic Activity for CO Oxidation

The results showed that among $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ mixed oxide catalysts aged for 50 h, and calcined at 500°C ($x = 0.25, 0.50, 0.75$), the activities of $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ are almost identical under the oxidizing condition (Figure 14). On the other hand, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ exhibits the highest catalytic activity for CO oxidation under the reducing condition (Figure 15). It was also found that the activity decrease when Ce/Zr ratio is less than unity. For the catalysts aged for 120 h, and calcined at 500°C , $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ exhibits the best catalytic activity under both oxidizing and reducing conditions (Figures 16 and 17). However, it is more active under reducing condition.

These results are in agreement with the results obtained from XRD, Raman and TPR studies. It was indicated by XRD patterns (Figures 8 and 9) and Raman spectra (Figures 12 and 13) that the solid solution is mainly found in $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ mixed oxide catalysts. It is evident that the formation of solid solution enhances the reducibility of the catalyst, as discussed earlier. TPR results (Figures 10 and 11) indicate that $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ is the easiest reducible catalyst followed by $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ mixed oxide catalyst, respectively. This might be the reason why $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ exhibits the highest catalytic activity for CO oxidation under both oxidizing and reducing atmosphere. It might be suggested that another reason why the CeO_2 - ZrO_2 mixed oxide catalysts exhibit good

catalytic activity under reducing condition is lied on the ability to promote water-gas shift reaction.

4. CONCLUSION

In conclusion, sol-gel technique can be successfully used for the preparation of mixed oxide solid solution at low temperature (ca 100 °C). The catalyst prepared via this technique was found to be rather homogenous. The additional of zirconium ions into ceria lactice retards the crystallite growth process, which in turn enhances the thermal stability of the mixed oxide catalyst. It can be summarized that for the oxidation of CO, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ solid solution exhibits the highest activity under both oxidizing and reducing conditions. The addition of zirconium ions into CeO_2 lattice strongly promotes bulk reduction at low temperatures in comparison to pure CeO_2 .

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Petroleum and Petrochemical College and Thailand Research Fund for financial support.

6. REFERENCES

- [1] J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, M. Jean-Louis, J.A. Botas, M.P. González-Marcos, B. Gilbert, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 19.
- [2] J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, M. Jean-Louis, J.A. Botas, M.P. González-Marcos, B. Gilbert, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 167.
- [3] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- [4] E.S. Putna, T. Bunluesin, X.L. Fan, R.J. Gorte, J.M. Vohs, R.E. Lakis, T. Egami *Catal. Today* 50 (1999) 343.
- [5] E. Bekyarova, P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, *Catal. Today* 45 (1998) 179.
- [6] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kašpar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168.
- [7] P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, G. Gubitosa, M. Graziani, *J. Catal.* 171 (1997) 160.
- [8] M.F. Luo, X. M. Zheng, *Appl. Catal. A* 189 (1999) 15.
- [9] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. Leitenburg, G. Dolcetti, *Catal. Today* 43 (1998) 79.
- [10] Y. Huang, C. Guo, *Powder Technology* 72 (1992) 101.
- [11] M.H. Yao, R.J. Baird, F.W. Kunz, T.E. Hoost, *J. Catal.* 166 (1997) 67.

- [12] K. Otsuka, Y. Wang, M. Nakamura, *Appl. Catal. A* 183 (1999) 317.
- [13] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285.
- [14] H. Vidal, S. Bernal, J. Kašpar, M. Pijolat, V. Perrichon, G. Blanco, J.M. Pintado, R.T. Baker, G. Colon, F. Fally, *Catal. Today* 54 (1999) 93.
- [15] G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kašpar, M. Graziani, *J. Catal.* 168 (1997) 386.
- [16] M. Ozawa, C.K. Loong, *Catal. Today* 50 (1999) 329.

Table 1 BET surface areas of catalysts with the aging time = 50 h.

Calcination Temperature (°C)	N ₂ BET Surface Area (m ² /g)				
	Ce : Zr Ratio				
	100 : 0	75 : 25	50 : 50	25 : 75	0 : 100
500	101.6	108.4	116.0	120.1	79.0
900	4.6	9.2	12.5	21.3	12.2

Table 2 BET surface areas of catalysts with the aging time = 120 h.

Calcination Temperature (°C)	N ₂ BET Surface Area (m ² /g)				
	Ce : Zr Ratio				
	100 : 0	75 : 25	50 : 50	25 : 75	0 : 100
500	105.1	115.1	125.3	133.7	86.3
900	6.7	9.6	28.6	34.1	33.5



Figure 1 SEM image of CeO₂ oxide catalyst with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C.

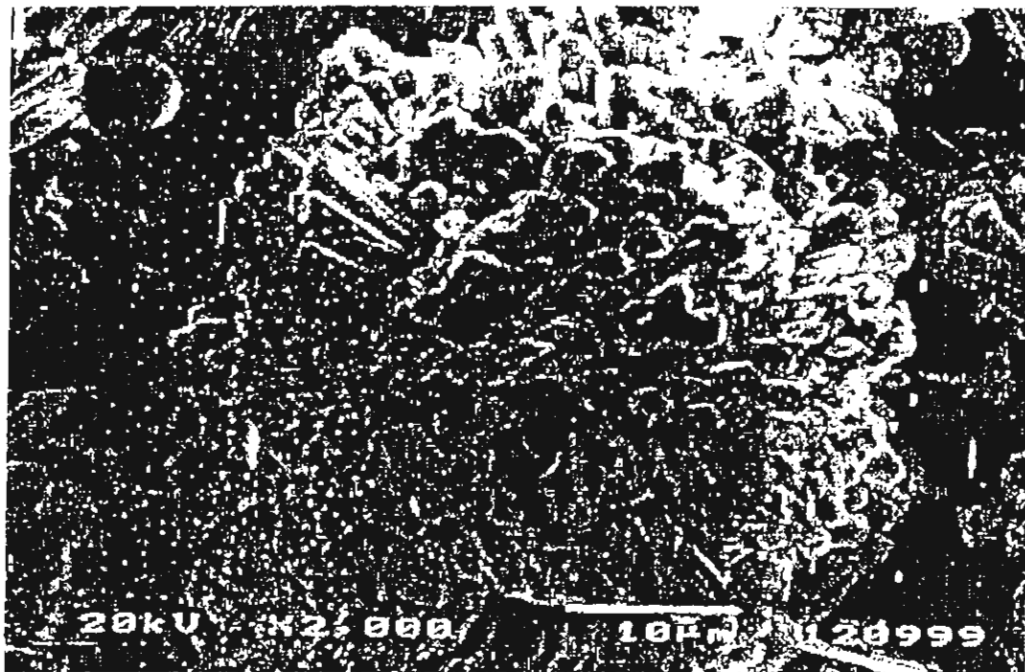


Figure 2 SEM image of $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ mixed oxide catalyst with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C .

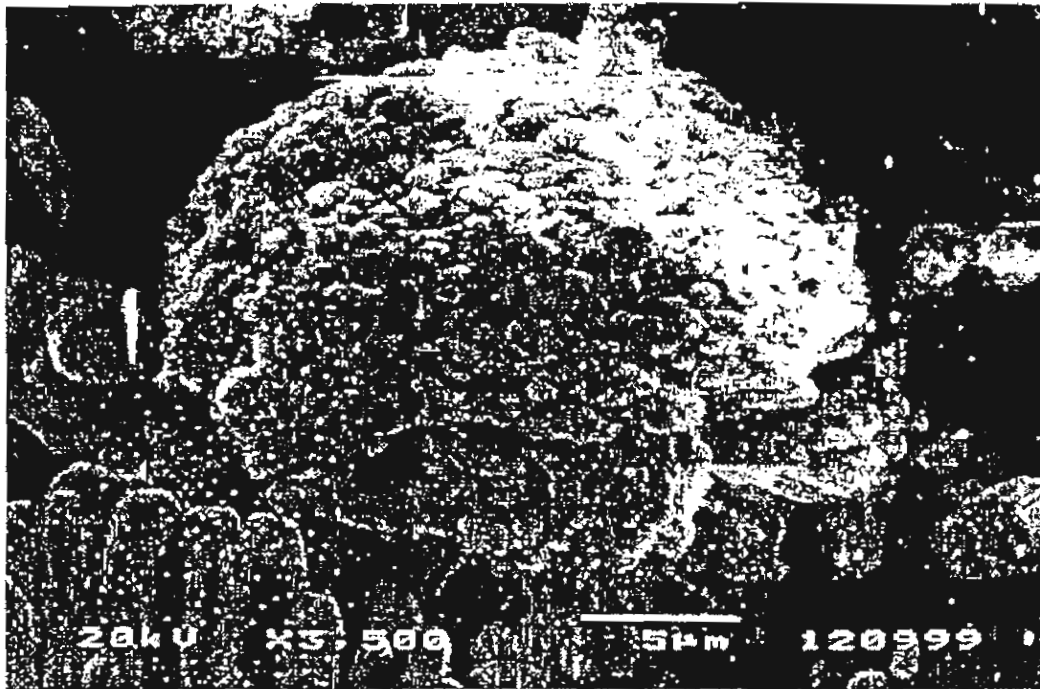


Figure 3 SEM image of $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ mixed oxide catalyst with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C .



Figure 4 SEM image of $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ mixed oxide catalyst with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C .

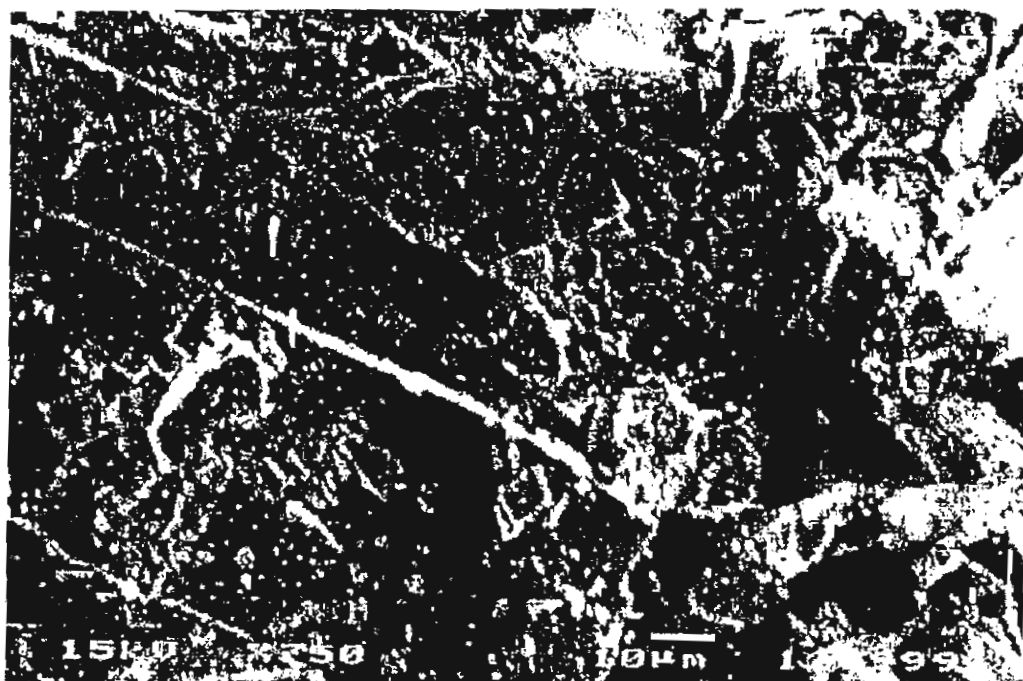


Figure 5 SEM image of ZrO₂ oxide catalyst with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C.

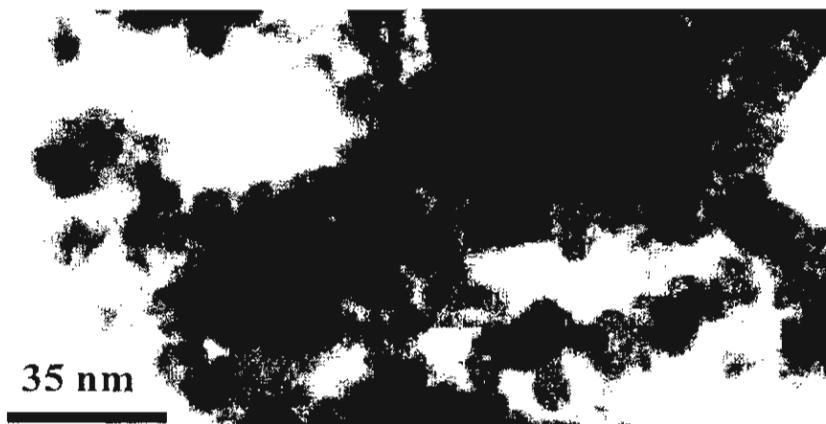


Figure 6 TEM image of $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ mixed oxide catalyst with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C .

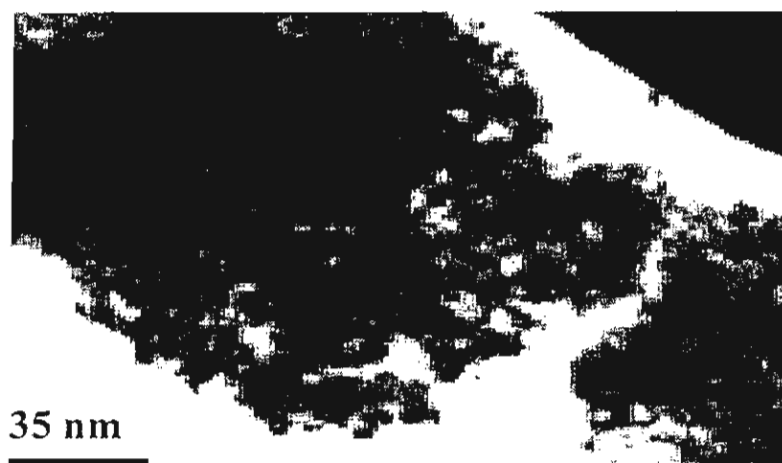


Figure 7 TEM image of $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ mixed oxide catalyst with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C .

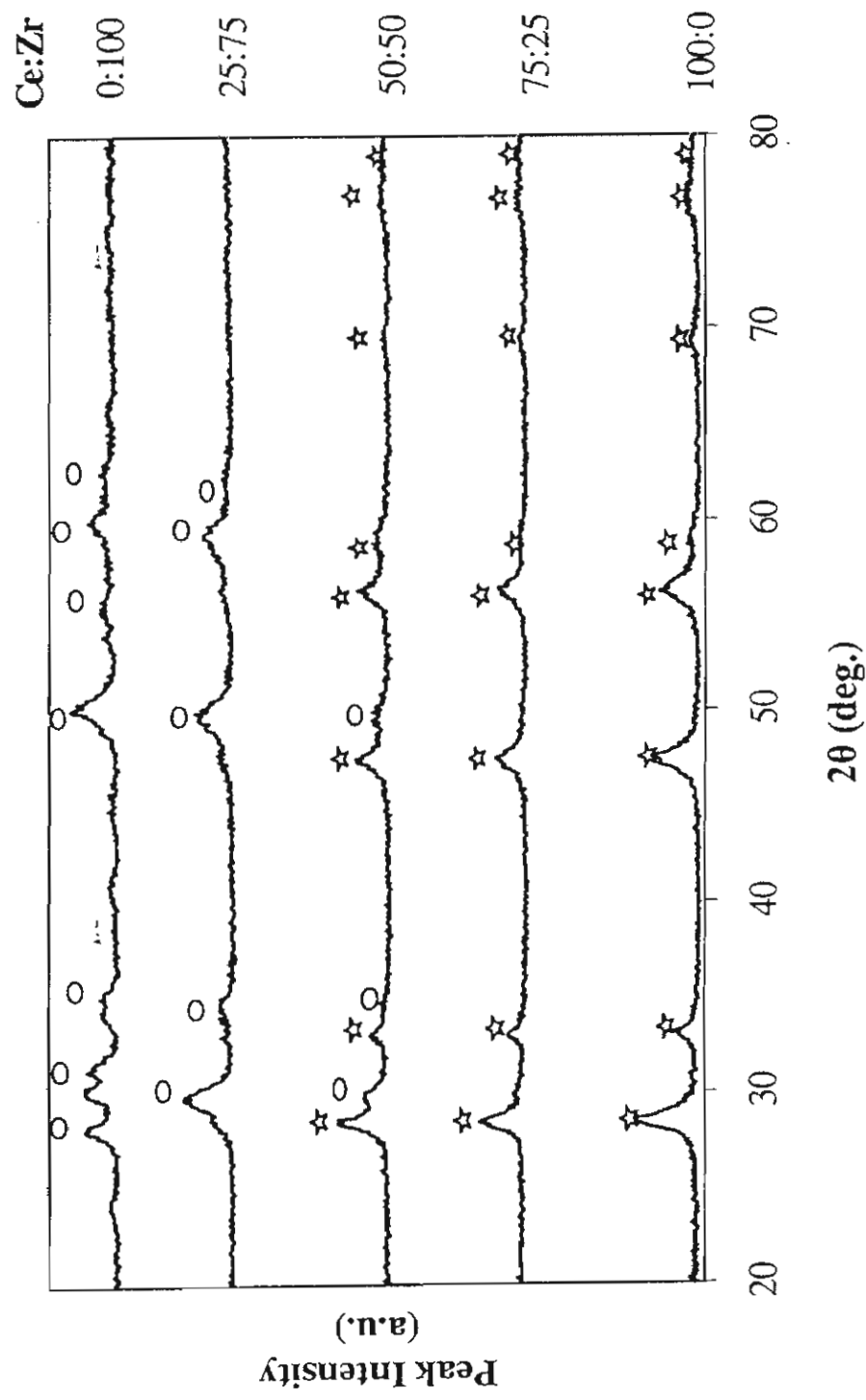


Figure 8 XRD patterns for $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ mixed oxide catalysts with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C : (☆) cubic phase; (o) tetragonal phase.

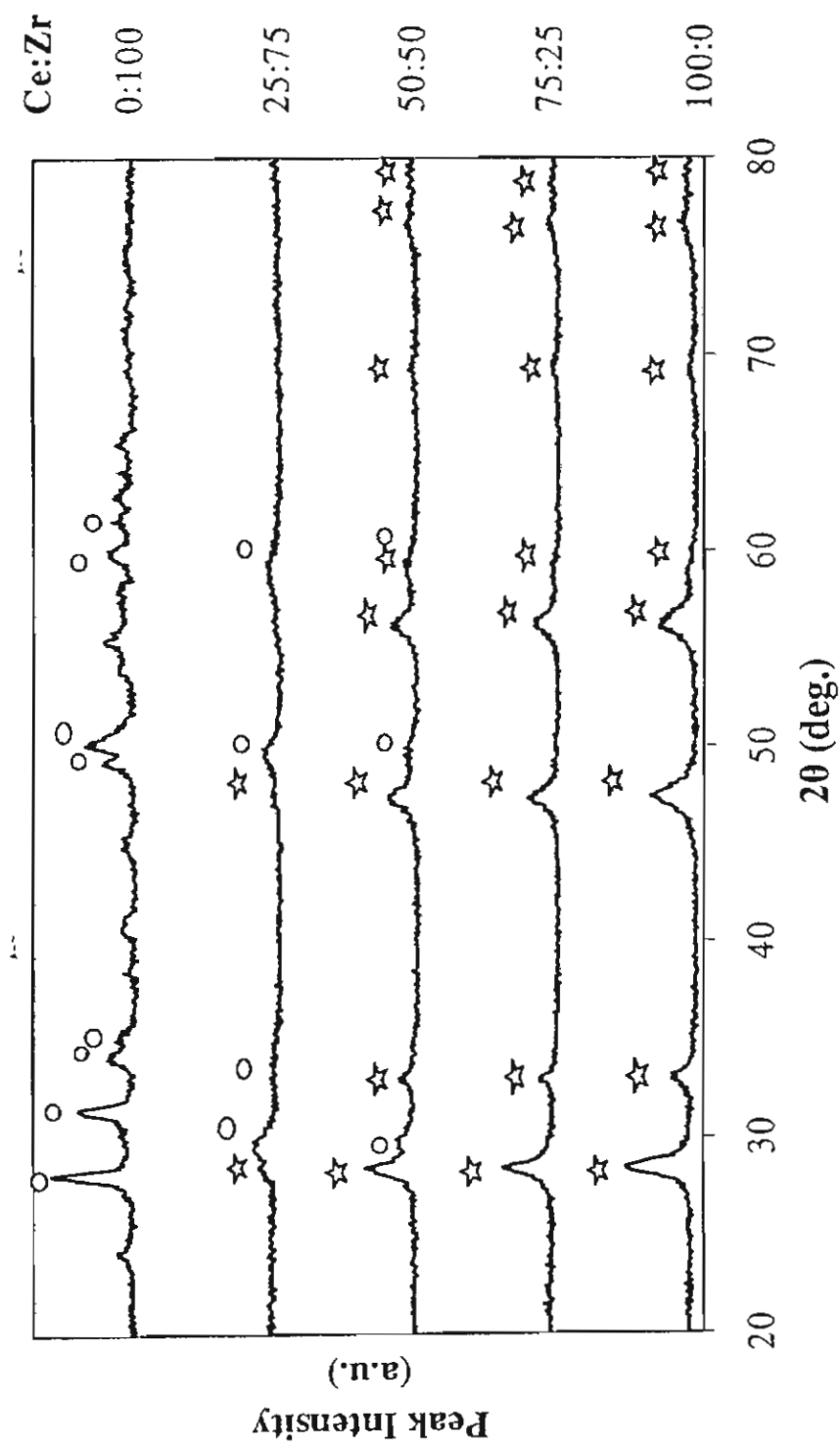


Figure 9 XRD patterns for $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ mixed oxide catalysts with the aging time = 120 h, and calcined at 500°C: ($\star$) cubic phase; ($\circ$) tetragonal phase.

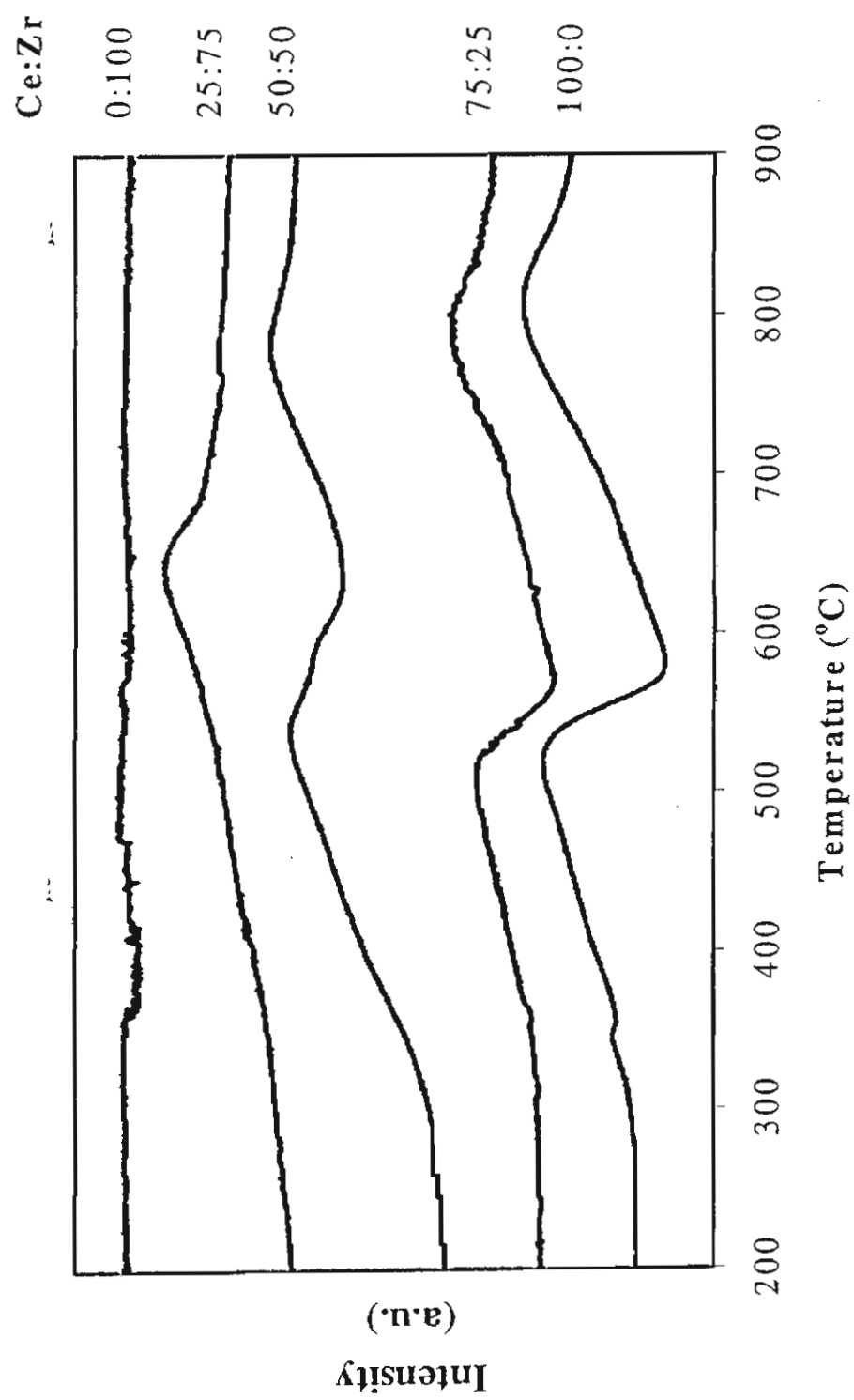


Figure 10 TPR profiles of CeO_2 - ZrO_2 mixed oxide catalysts with the aging time = 50 h, and calcined at 500 $^{\circ}\text{C}$.

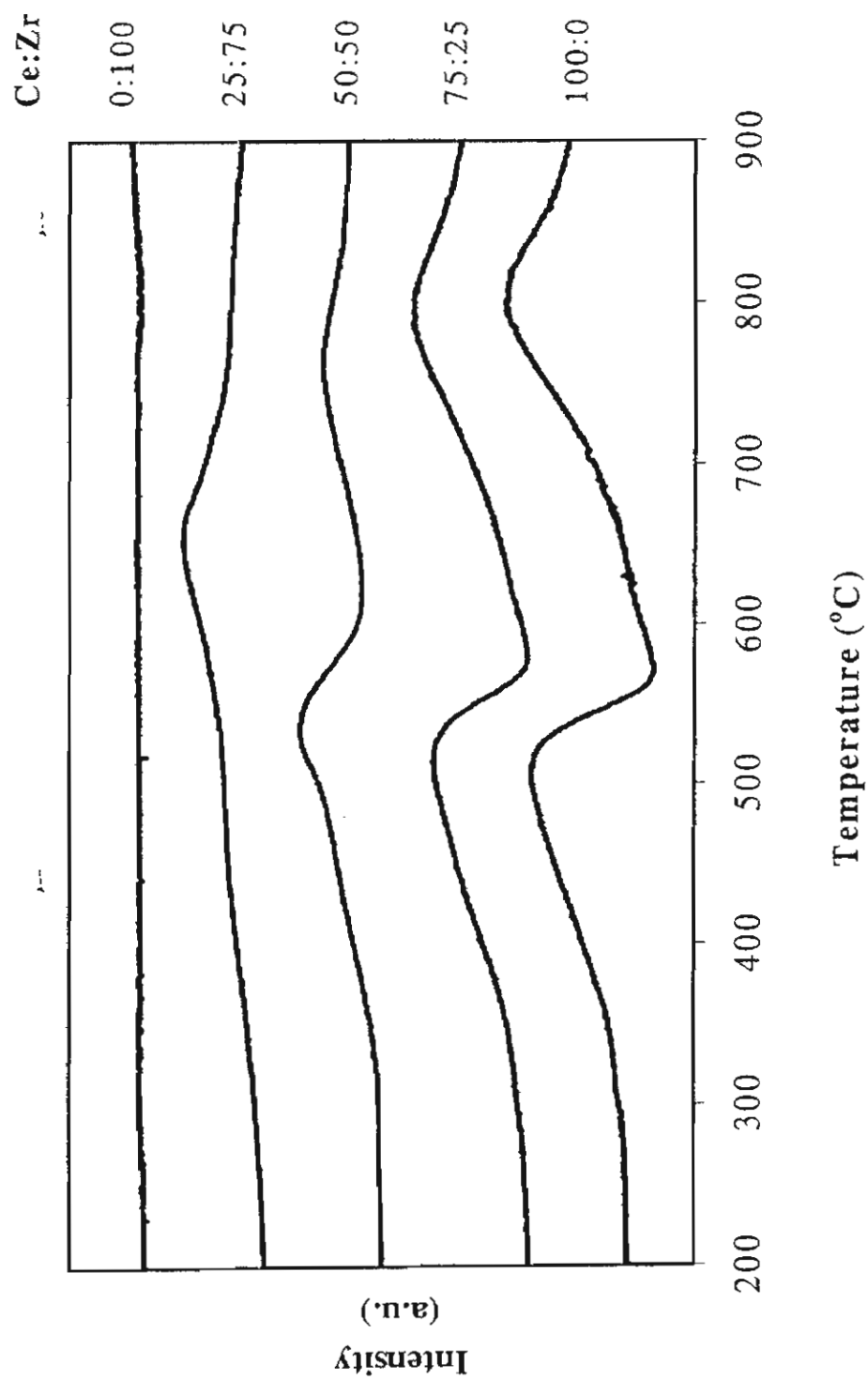


Figure 11 TPR profiles of CeO_2 - ZrO_2 mixed oxide catalysts with the aging time = 120 h, and calcined at 500 $^{\circ}\text{C}$.

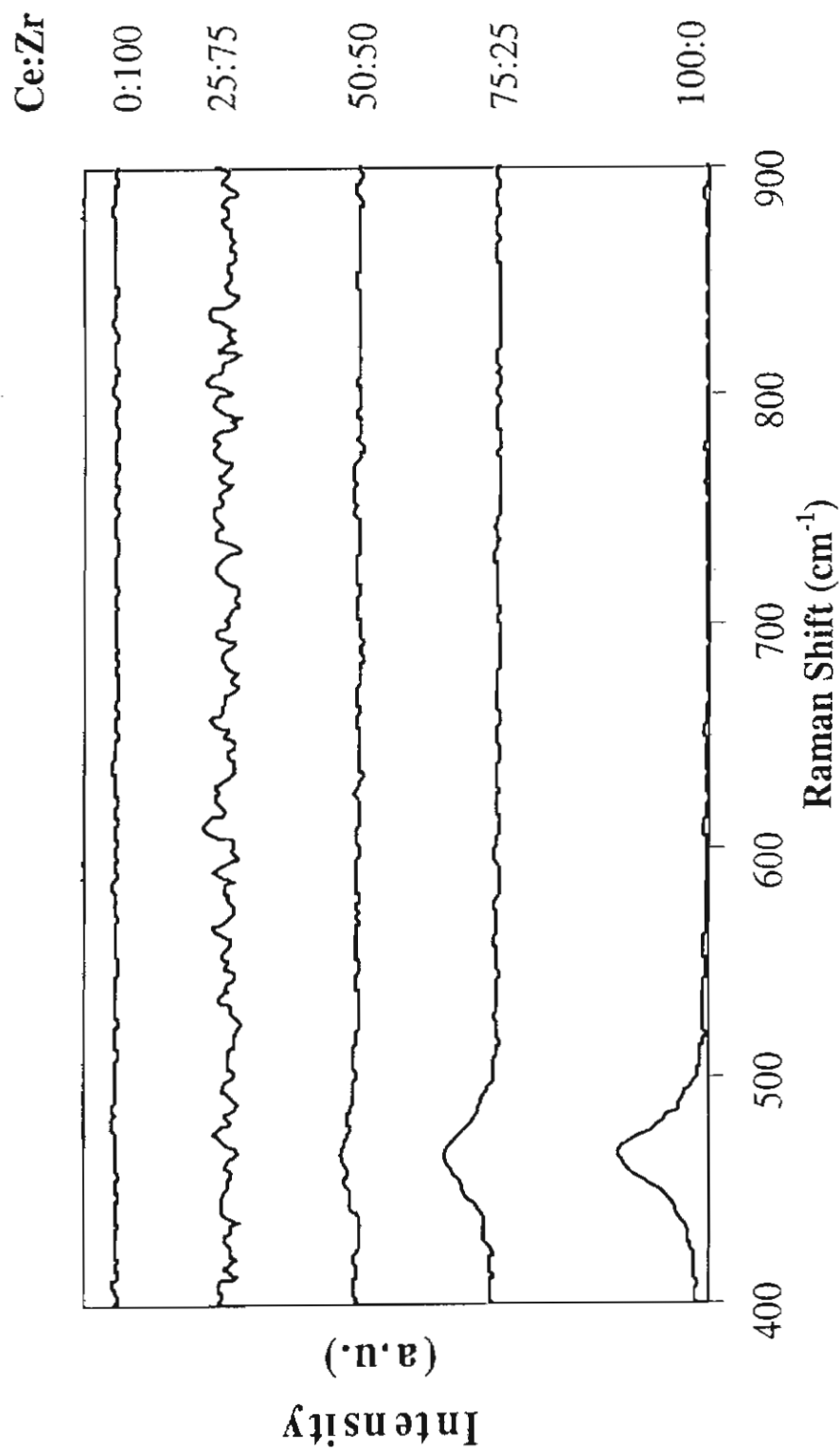


Figure 12 Raman spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ mixed oxide catalysts with the aging time = 50 h, and calcined at 500°C.

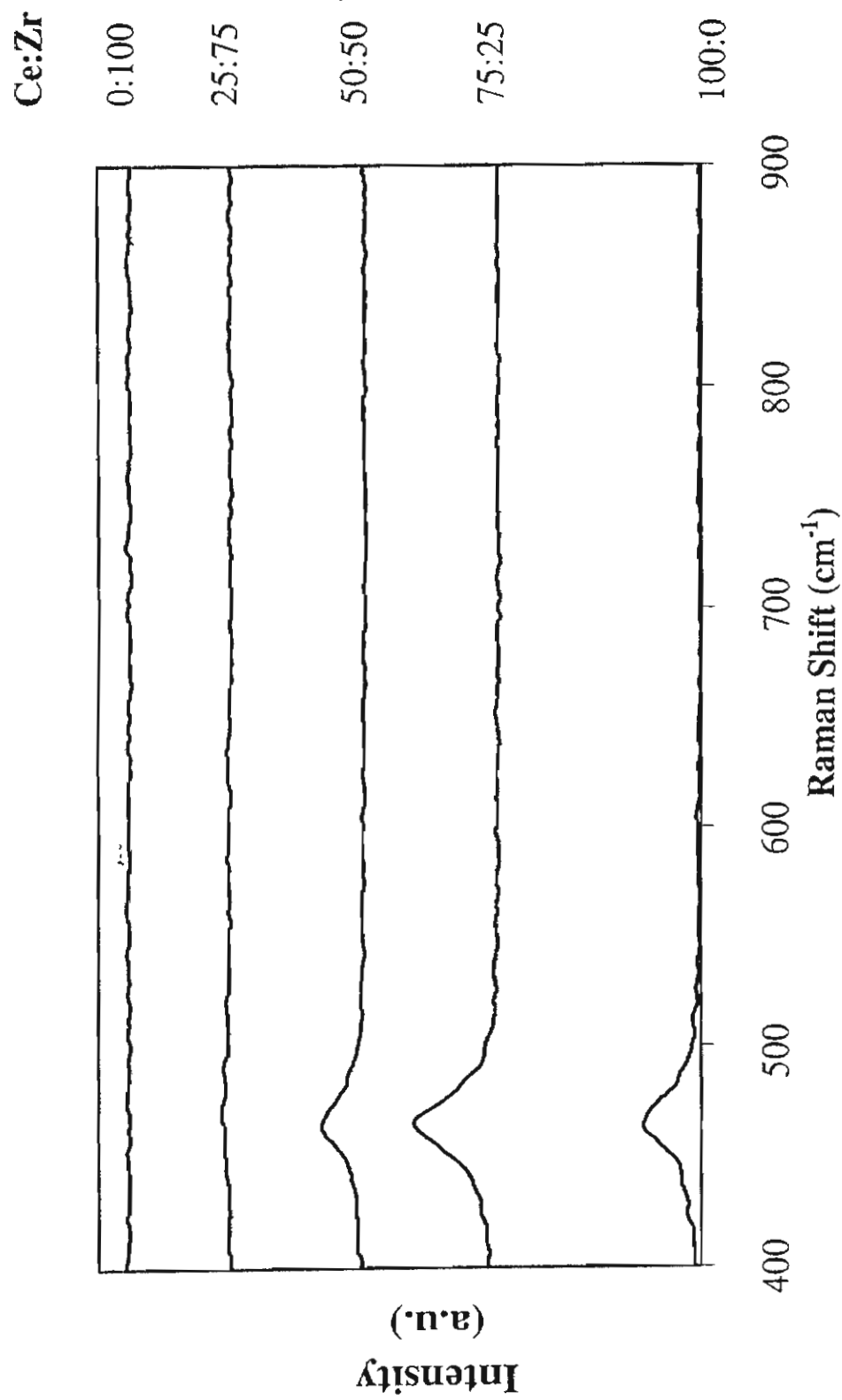


Figure 13 Raman spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ mixed oxide catalysts with the aging time = 120 h, and calcined at 500°C.

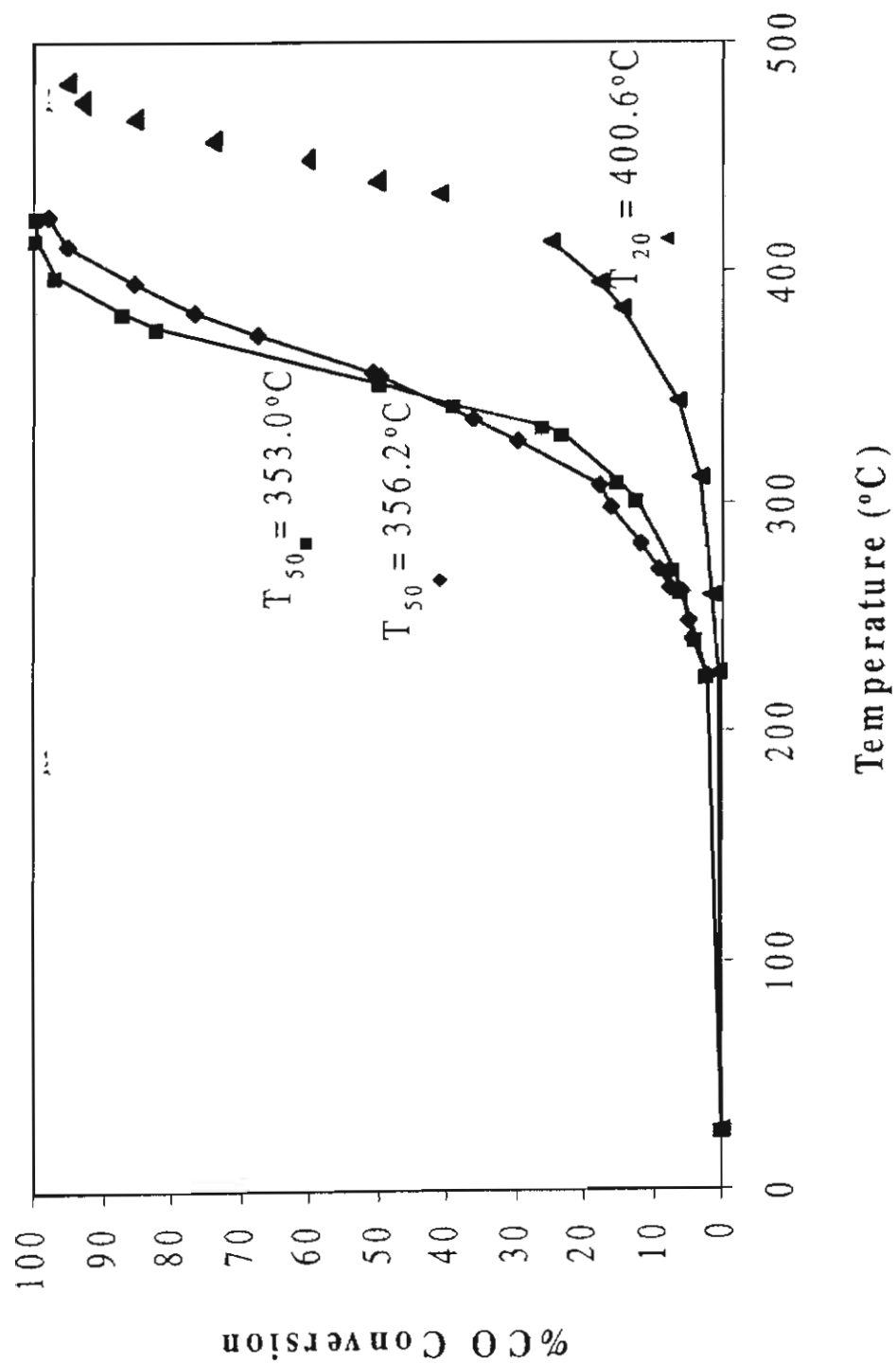


Figure 14 Light off curves under oxidizing condition of the solid solutions aged for 50 h, and calcined at 500°C: (♦) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, (■) $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$, and (▲) $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ mixed oxide catalysts.

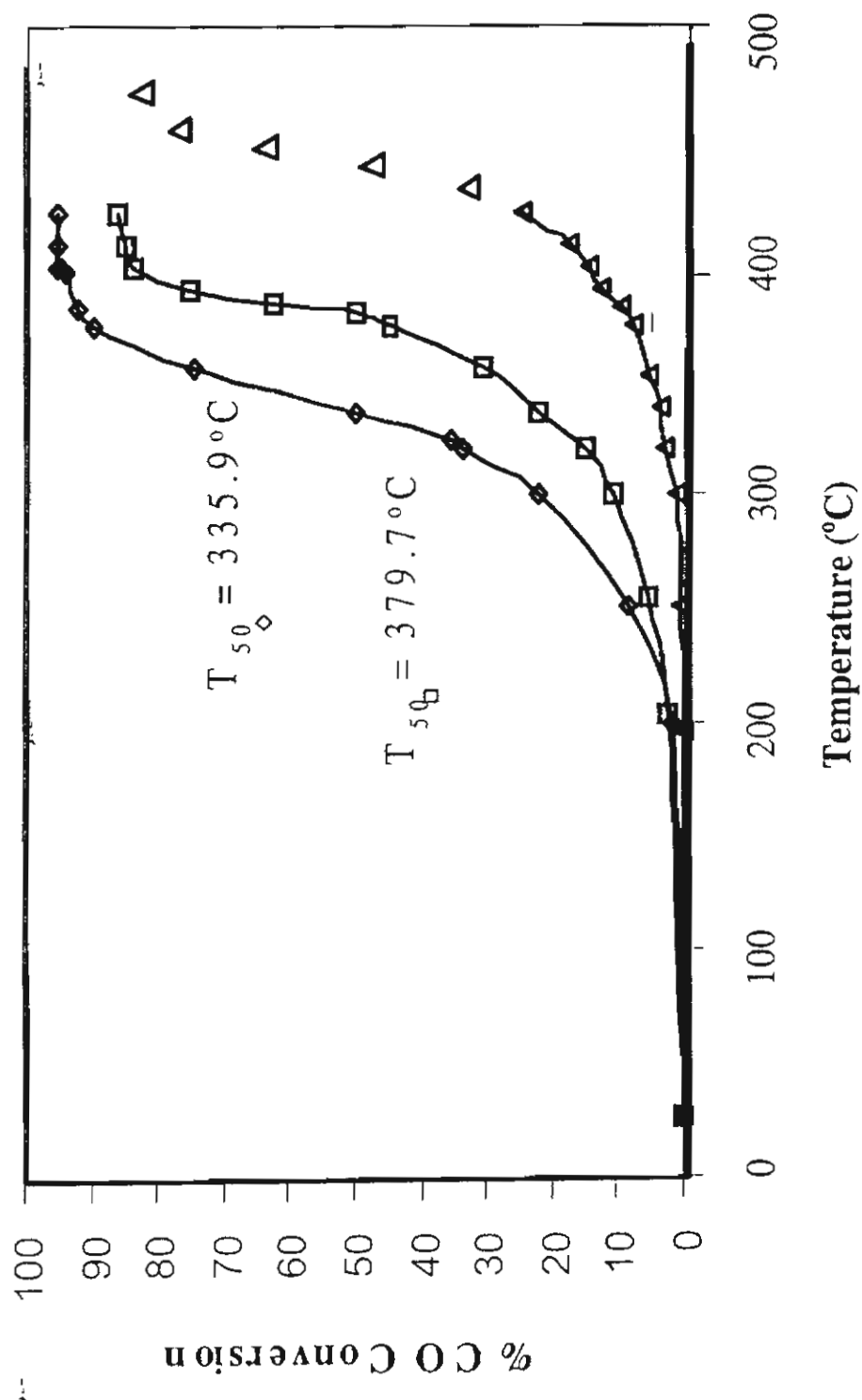


Figure 15 Light off curves under reducing condition of the solid solutions aged for 50 h, and calcined at 500°C: ($\diamond$) $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$, ($\square$) $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$, and (Δ) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ mixed oxide catalysts.

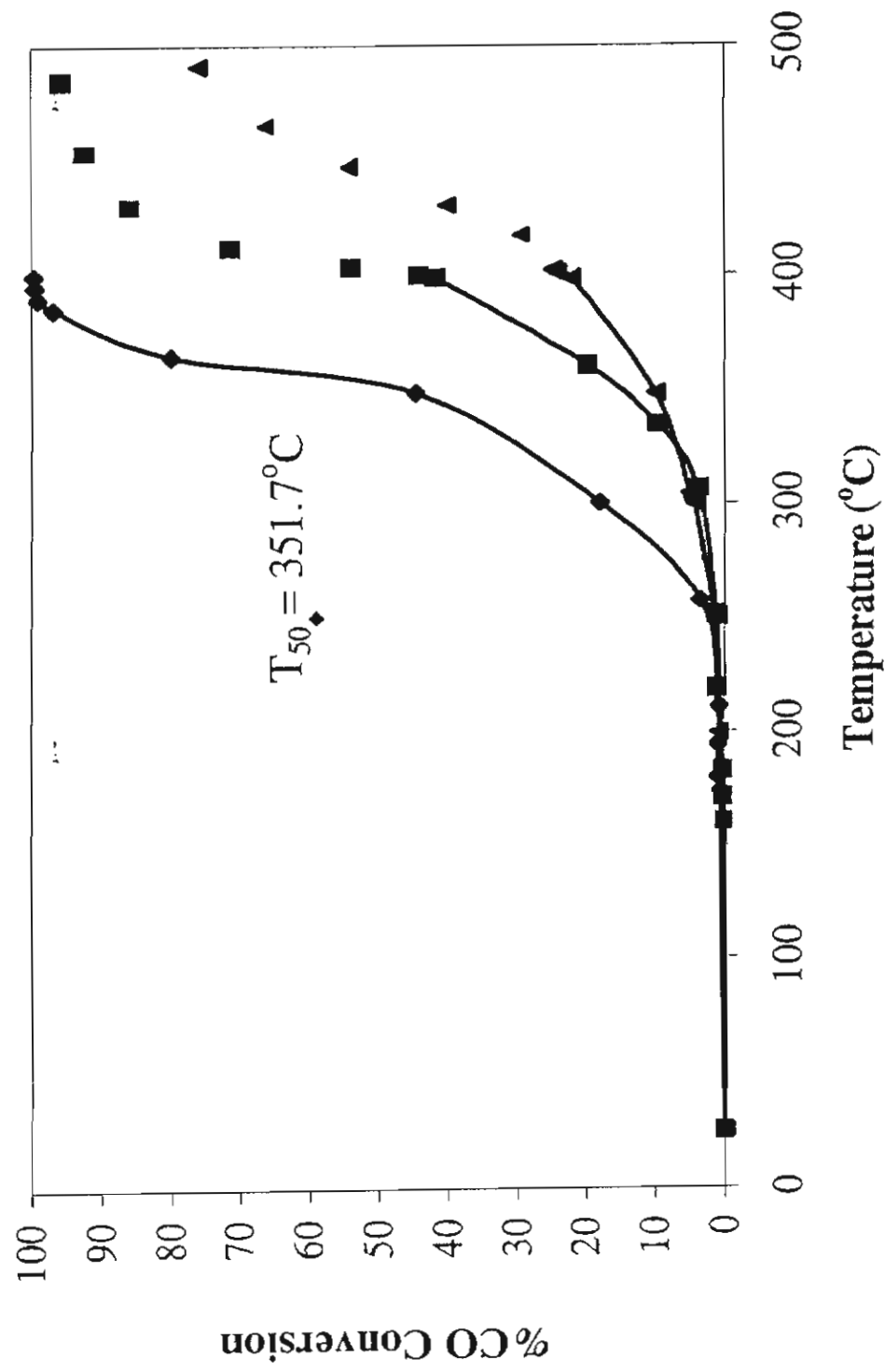


Figure 16 Light off curves under oxidizing condition of the solid solutions aged for 120 h, and calcined at 500°C : ($\diamond$) $\text{CeO}_{0.50}\text{ZrO}_{0.50}\text{O}_2$, ($\blacksquare$) $\text{CeO}_{0.75}\text{ZrO}_{0.25}\text{O}_2$, ($\blacktriangle$) $\text{CeO}_{0.25}\text{ZrO}_{0.75}\text{O}_2$ mixed oxide catalysts.

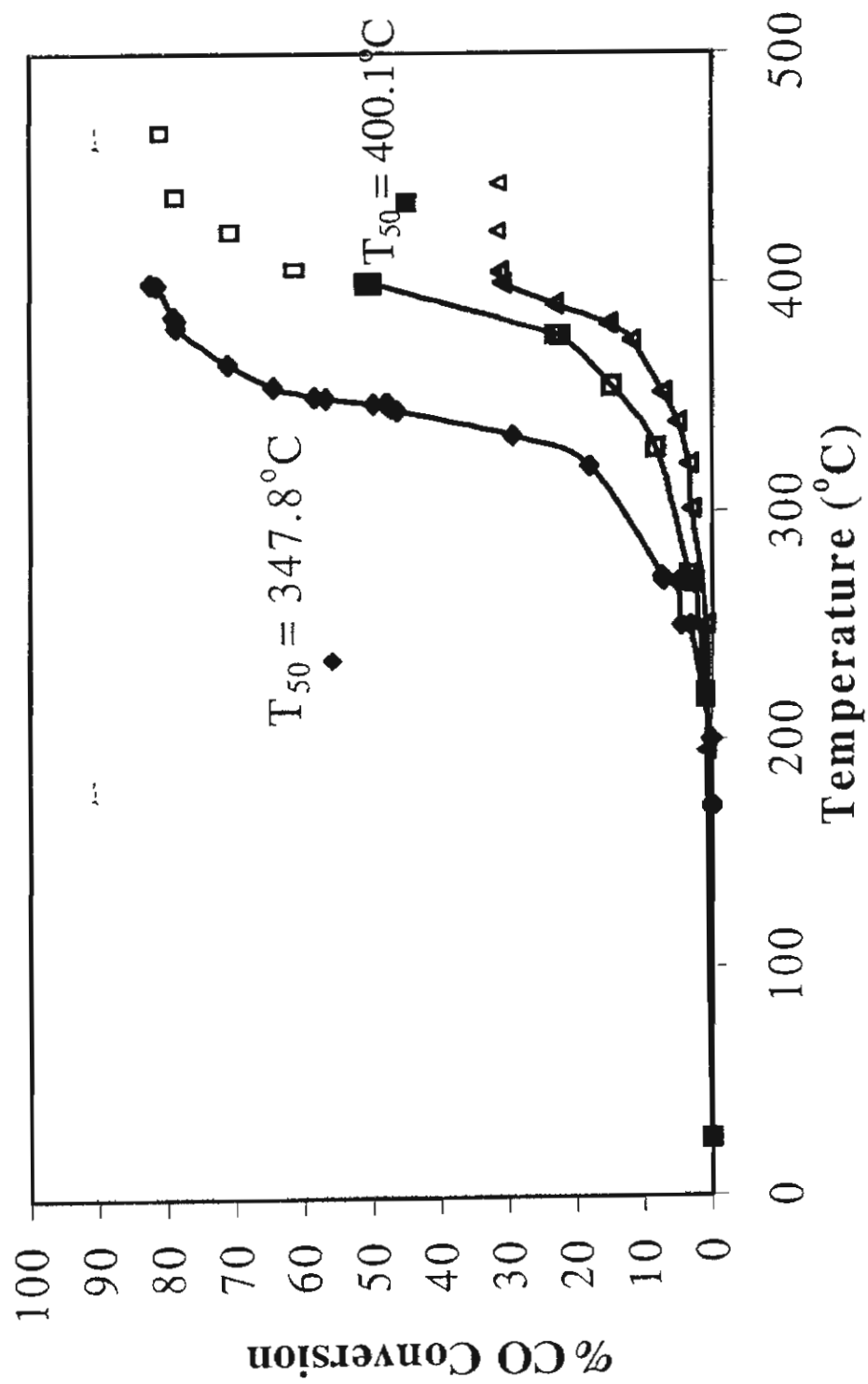


Figure 17 Light off curves under reducing condition of the solid solutions aged for 120 h, and calcined at 500°C : ($\diamond$) $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, ($\square$) $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$, and (Δ) $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ mixed oxide catalyst

EXAFS and Molecular Modelling Studies of Ce-Zr and Ce-Y Mixed Oxides

Vissanu Meeyoo^{1}, Robert B. Hammond², Gillian B. Thomson², Richard W. Strange³,
Somchai Osuwan¹, Phillip C. Wright²*

¹ Centre for Advanced Materials and Environmental Research
Mahanakorn University of Technology, Bangkok, 10530 Thailand

² Department of Mechanical and Chemical Engineering
Heriot-Watt University, Riccarton, Edinburgh, EH14 4AS UK

³ CLRC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, Cheshire,
WA4 4AD, UK

Abstract

A sol-gel technique, via urea hydrolysis, was employed to graft Zr and Y dopants into the CeO₂ structure. The short-range structure of the material for different dopant concentrations was analysed by EXAFS. It was found that the short-range structures of CeO₂ with low dopant concentrations (10 mol%) are different from those of high dopant concentrations (50 mol%). Molecular modelling was used to consolidate the results obtained from EXAFS. It was concluded that the structure produced is consistent with being a solid solution formed via the random substitution of the Ce atom in the fluorite structure by foreign atoms, depending on the dopant concentrations.

Key words: Molecular modeling, EXAFS, Ceria, Yttria, Zirconia, Solid Solution

Corresponding author

Tel +662 988 4039; fax +662 988 4039; email: vissanu@mut.ac.th

Introduction

The increasingly severe requirements for the abatement of exhaust gases have led to the introduction of important new materials for the catalysis of car exhausts. Ceria (CeO_2) is found to be a main component in current three-way catalyst (TWC) formulation. It was reported that ceria [1-8]:

- ◆ promotes the metal dispersion;
- ◆ enhances the thermal stability of alumina support;
- ◆ promotes the water gas shift (WGS) and steam reforming reactions, encouraging the elimination of CO and hydrocarbons in reducing conditions;
- ◆ promotes CO oxidation through lattice oxygen;
- ◆ acts as an oxygen storage.

It is, however, found that ceria loses its activity throughout the process of thermal aging under driving conditions. This is due to the sintering of ceria particles and results in the bulk of the ceria becoming inactive for the Ce^{+4} to Ce^{+3} redox reaction.

An early approach to suppress the sintering process was to dope ceria with other rare earth elements [9], but it has failed to show a significant improvement in performance. With the addition of ZrO_2 , the oxygen storage capacity (OSC) of ceria can be improved [10-11]. However, it has been found that the mechanism by which this zirconia stabilises and improves the system is complex and is still unclear.

Recent work has investigated the Zr-O and Ce-O local structure in a number of mixed Rh/Ce/Zr oxides by means of EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) and Raman Spectroscopy [11]. In an ongoing study, using sol-gel technology [12], it has been found that the ceria lost its oxygen storage activity, at high temperature, as a result of crystallite growth. Attempts to overcome this have been undertaken by introducing either Zr or Y to CeO_2 , in order to stabilise the fluorite lattice. In our current study, it is intended to use molecular modelling to consolidate the results obtained from a parallel EXAFS study. This may be possible through the use of program interfaces [13] in Cerius² to “probe” the local environment of the CeO_2 doped lattice at an atomic level. In turn, this may help to enhance the direct

experimental evidence as to how the structural modification of the CeO₂ dopant-induced lattice may be correlated to its catalytic behaviour.

Experimental

Materials and Sample Preparation

A range of mixed oxide materials was prepared via urea hydrolysis [14]. The metal salts used in this study were Ce(NO₃)₃·6H₂O, ZrOCl₂·8H₂O, Y(NO₃)₃·6H₂O obtained from Sigma-Aldrich Company Ltd (UK). Typically, 0.1 M metal salt solution was reacted with 0.4 M urea at 100 °C, with the solution kept at 100 °C for up to 60 hr. The sample was then allowed to cool to room temperature before being filtered to separate the solid product from the solution. The solid product was subsequently washed with ethanol prior to oven drying overnight at 110 °C. Calcination was carried out in air at 850 °C for two hours.

XRD Experimental Method

X-ray powder diffraction (XRD) data were collected on a Siemens D500 diffractometer operating in reflection mode (Bragg-Bretano geometry). Samples were placed on flat aluminium plate holders and examined in an annular range of $2\theta \approx 3-65^\circ$.

EXAFS Experimental Methods

The catalyst samples were prepared by grinding each one into a fine powder using a mortar and pestle, followed by loading onto Sellotape windows. Dilution of each sample with boron nitride was required to obtain a suitable thickness and concentration for the x-ray absorption measurements.

Data were collected in transmission mode on station 9.2 of the UK's Daresbury Synchrotron Radiation Source, operating at 2 GeV with an average current of 150 mA at room temperature. On station 9.2 a Si(220) order sorting double crystal monochromator was used. The monochromator was detuned to reject 50% of the signal in order to minimise harmonic content.

Rather than focussing, the dimensions of the x-ray beam incident on the sample were determined by the use of slits. The monochromator angle was calibrated by running an edge scan of a 5 (or 10) μm metal foil of the sample under investigation. The incident x-ray intensity (I_0) and transmitted intensity (I_t) were measured using ion chambers filled with a mixture of Ar and He gases. For each sample 1 or 2 scans were recorded, in the range ca. 200 eV below the edge up to ca. 600eV above.

The data were initially processed using the Daresbury program EXCALIB [15], to convert the monochromator angles to the corresponding x-ray energies and to calculate the absorbance from the ion chamber readings, as $\log_e (I_0/I_t)$. The spectra from multiple scans were summed together before further processing.

The EXAFS spectra were analysed using EXCURV97 [16], employing the fast curved wave approximation [17,18]. Phaseshifts for each element used in the analysis were derived from *ab initio* calculations using Hedin-Lundqvist potentials and von Barth ground states [19]. In general, theoretical fits were obtained by adding shells of backscattering atoms around the central absorber atom and iterating the Fermi energy, E_f , the absorber-scatterer distances, R , the debye-Waller type factors, $2\sigma^2$, and the coordination numbers, N , in order to minimise the sum of the square of the residuals between the experiment and the theoretical fit. This minimum is called the fit index (FI) and is a measure of the goodness of fit. Another measure of the goodness of fit is the R-factor, which is the percent sum of the absolute values of the difference between the theory and experiment. Where appropriate crystallographic information was used to reduce the parameter set being refined.

Results and Discussion

The data presented in Table 1 and Table 2 compares the crystal structure distance and coordination number fits obtained from EXAFS spectra for Ce-O, Ce-Ce, Y-O, Y-Y, Zr-O and Zr-Zr with crystallographic literature results. As can be seen, the fits between the EXAFS and literature is very strong.

;

Ce-Y System

The comparison of the Ce L_{III}-edge and Y K-edge EXAFS data for various molar Ce/Y ratios is presented in Table 3. From the uncalcined samples it is clear that the structure is quite loose with a lower Ytria co-ordination than expected (3 as opposed to 6). The calcination process clearly re-arranges and orders the structure, shortens the inter-atomic distances (eg Y-Y distance from 4.03 to 3.94 Å) and raises the Y-Y co-ordination from an under co-ordinated 3 to 12. As the material is loosely packed it is able to accommodate the increased number of metals without increasing the atomic separation. The data presented here is consistent with the material adopting a Ceria local environment, based on substitution, rather than an Ytria structure upon calcination. This is particularly in evidence with Y-O being 8 co-ordinated rather than 6 co-ordinated as would be expected with Y₂O₃ (also see Table 1). This is despite the crystallography (i.e. long range structure) being quite different (Figure 1). The other important detail to observe in Table 3 is that as the Ce/Y molar ratio changes from 90:10 to 50:50 there is little change in the local Y environment. The only exception is the 90:10 sample where there is a slightly longer Y-Y and Y-O distance.

As can be seen from the experimentally determined XRD data (Figure 1) for the Ce/Y samples the uncalcined material yields a highly disordered structure that is consistent with the loose under co-ordinated structure suggested by the EXAFS spectra (see Table 3).

In contrast, the Ce L_{III}-edge suggests a slightly more structured Cerium environment prior to calcination compared to the Yttrium environment. Table 3 also indicates that there is no real change to the local environment around Cerium upon calcination, but it does become slightly more ordered. In ceria the atomic separation does increase slightly to allow for greater co-ordination, indicating more order than in the Y environment to begin with.

Ce-Zr System

The Zr K-edge data in Table 4 demonstrate that all the Ce-Zr uncalcined samples are identical with each other. Similarly the Ce-Zr calcined samples are identical to each other with respect to

the Zr environment. However the calcined and uncalcined samples are different with respect to each other.

As can be seen from Table 4, for the Ce L_{III} edge, the Ce environment in all the calcined samples is identical with respect to each other and with pure CeO₂. The uncalcined samples are also identical with respect to each other, but clearly different from the calcined samples, and by implication pure CeO₂.

Comparing the Ce L_{III} data presented in Table 3 and Table 4 it can be seen that the Ceria environment in the Ce-Zr oxide mixtures is identical in both cases, and is identical to pure CeO₂. In other words there is no difference between the cerium-oxygen structure in the Zr and Y compounds.

Simulations and Comparison with Experimental Data

Powder X-ray diffraction profiles were simulated using the Cerius² software Diffraction Module [20]. The required structural information: unit cell parameters, space group and atomic fractional co-ordinates, were obtained from the Cambridge Inorganic Structural Database. The materials considered were Cerium(IV) Oxide, Cerium(III) Oxide and Yttrium(III) Oxide. Figure 2 shows an overlay of the simulated diffraction patterns for these compounds.

It can be seen that both CeO₂ and Y₂O₃ are characterised by a pair of peaks in the diffraction profile with similar relative intensities and positions (but shifted to slightly shorter inter-planar d-spacing in the case of Y₂O₃). Although these pairs of peaks correspond to quite different crystallographic, reciprocal planes in the respective 3 structures, their similarity in position and intensity is indicative of a somewhat similar local environment around the metal ions in the first co-ordination sphere. However there are differences in CeO₂, the cerium ion is surrounded by eight equivalent oxygen atoms at a distance of 2.33 Angstroms, whereas the yttrium ion in Y₂O₃ is surrounded by a distorted octahedron of oxygen atoms, two at 2.23 Angstroms two at 2.28 Angstroms and two at 2.34 Angstroms.

On comparison of experimental diffraction profiles for the 50:50 mixture of cerium and yttrium before and after calcination it can be seen that, prior to calcination, the material is essentially disordered but after heating the characteristic pair of peaks appears in the diffraction profile indicating that ordering has occurred. This effect is not inconsistent with EXAFS results.

Further work will require obtaining high-resolution powder diffraction patterns from calcined samples with a view to refining occupancy factors for the various stoichiometric ratios of the metal atoms tested.

Conclusions

It can be concluded that molecular modeling could be successfully used to consolidate the results obtained from EXAFS. The results are consistent with the hypothesis that the formation of a solid solution occurs via the random substitution of the Ce atom in the fluorite structure by foreign atoms (Zr and/or Y), depending on the dopant concentrations. Our future work is to understand how the structural modification of the CeO₂ dopant-induced lattice may be correlated to its catalytic behavior.

Acknowledgements

The authors would like acknowledge the provision of time on DARTS (Ref 98E15), the UK national synchrotron radiation service at the CLRC Daresbury Laboratory, through funding by the EPSRC and also financial support from Thailand Research Fund (TRF), The British Council (Bangkok), and the EPSRC for the provision of research grant (ref GR/N03402). We also acknowledge Professor Kevin J Roberts for his expertise and detailed advice on analysis of EXAFS and XRD data.

References

1. B.I. Whittington, C.J. Jiang, D.L. Trimm, *Catal. Today* 26 (1995) 41.
2. H.C. Yao, H.S. Gandhi, M. Shelef, *Surf. Sci. Catal.* 11 (1982) 159.
3. J. Barbier Jr., D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environmental* 3 (1993) 61.
4. T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993) 71.
5. T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Environmental* 15 (1998) 107.
6. J.R. Gonzalez-Velasco, J. Entrena, J.A. Gonzales-Marcos, J.I. Gutierrez-Ortiz, *appl. Catal. B: Environmental* 3 (1994) 191.
7. J.R. Gonzalez-Velasco, J.A. Botas, J.A. Gonzalez-Marcos, M.A. Gutierrez-Ortiz, *Appl. Catal. B: Environmental* 12 (1997) 61.
8. A.S. Sass, V.A. Shvets, G.A. Savel'eva, N.M. Popova, V.B. Kazanskii, *Kinet. Katal.* 27 (1986) 894.
9. R.K. Usmen, G.W. Graham, W.L.H. Watkins, R.W. McCabe, *Catal. Lett.* 30 (1995) 53.
10. J.P. Cuif, G. Blanchard, O. Touret, M. Marcz, E. Quemere, *SAE* 961906 (1996)
11. G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kaspar, M. Graziani, *J. Catalysis*, 169 (1997) 386.
12. V. Meeyoo and, P.C. Wright, Private communication (1999).
13. DLS-76 Cerius² interface, MSI-Biosym San Diego, California USA.
14. H. Yue-xiang, G. Cun-ji, *Powder Tech.* 72 (1992) 101.
15. N.Barlow, E.Pantos and P.C.Stephenson, "EXCALIB Program", CCL Daresbury Laboratory UK, 1993
16. N. Binsted, J.W. Campbell, S.J. Gurman, P.C. Stephenson, "SERC Daresbury Laboratory EXCURV92 Program", (1991)
17. P.A. Lee, J.B.Pendry, *Phys.Rev.* (1975), 2795
18. S.J. Gurman, N. Binsted, I.J. Ross, *J.Phys C*, 17 (1984) 143
19. L. Hedin, S Lundqvist, *Solid State Phys.*, 23 (1969), , pp 1
20. MSI (1998) Cerius² molecular simulation software, Molecular Simulations Inc., San Diego, <http://www.msi.com>.

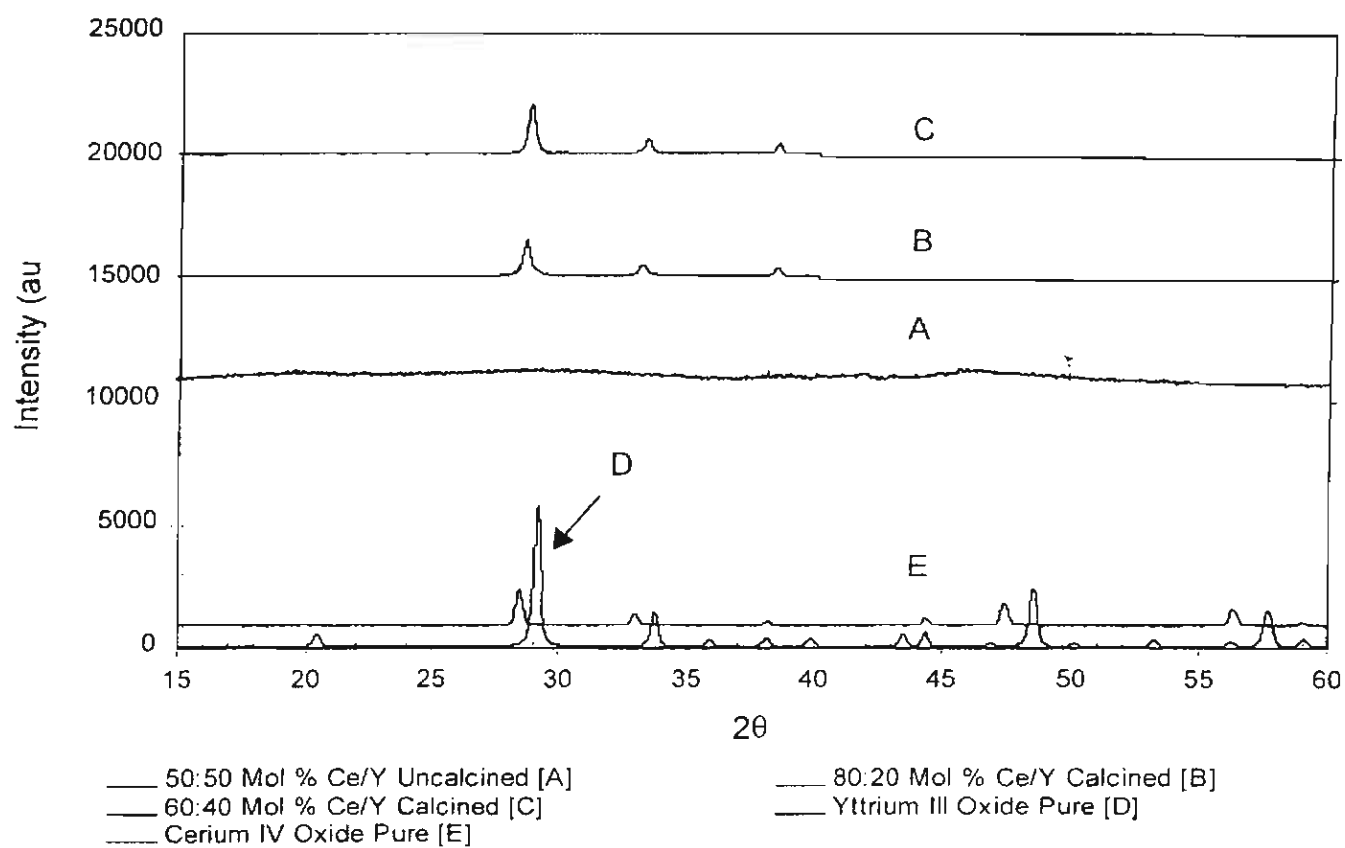


Figure 1 XRD patterns of Ce-Y mixed oxides

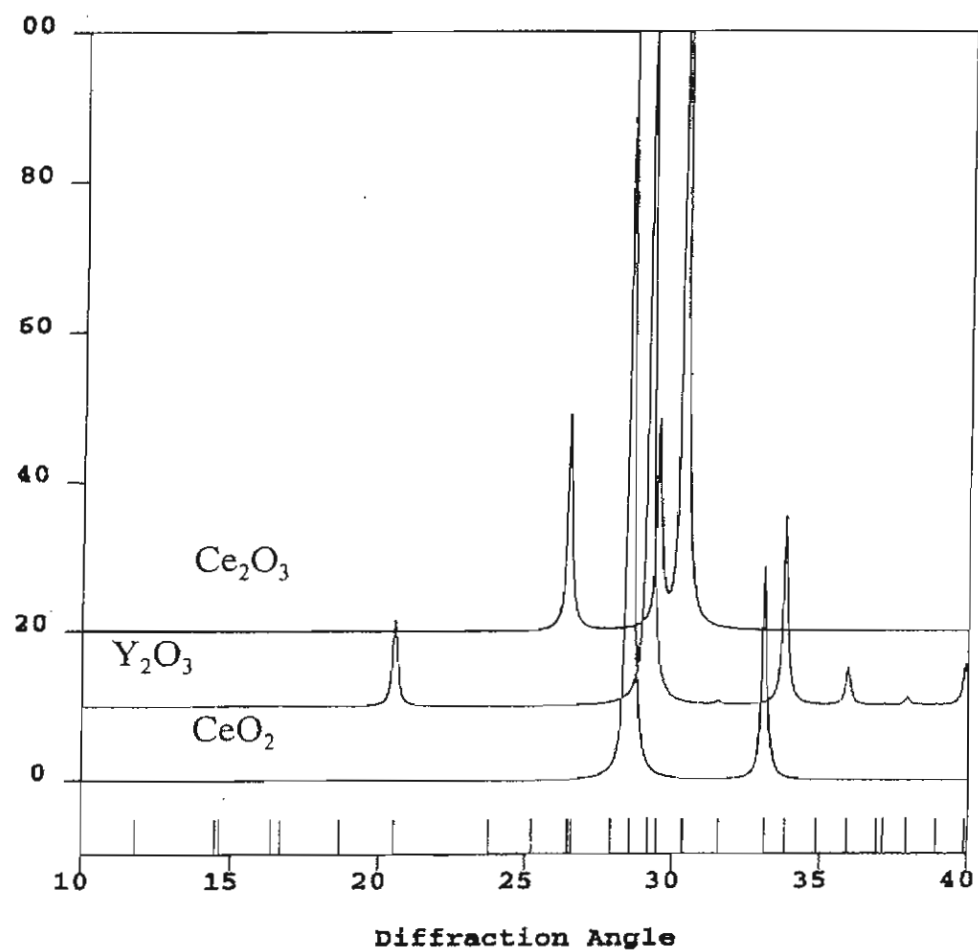


Figure 2 Simulated XRD patterns from Cerius² and Cambridge Inorganic Structure Database.

Table 1 Crystallographic Data vs EXAFS Fits for Model Compounds.

CeO₂ Crystallography			CeO₂ EXAFS			Y₂O₃ Crystallography			Y₂O₃ EXAFS		
Length (Å)	Bond	Coordination	Length (Å)	Bond	Coordination	Length (Å)	Bond	Coordination	Length (Å)	Bond	Coordination
2.34	Ce-O	8	2.33	Ce-O	8	2.29	Y-O	6	2.28	Y-O	6
3.83	Ce-Ce	12	3.83	Ce-Ce	12	3.52	Y-Y	6	3.52	Y-Y	6

Table 2 Crystallographic Data vs EXAFS Fits for Zr Model Compounds.

ZrO₂ Crystallography			ZrO₂ EXAFS		
Length (Å)	Bond	Coordination	Length (Å)	Bond	Coordination
2.06	Zr-O	2	2.06	Zr-O	2
2.15	Zr-O	3	2.15	Zr-O	3
2.27	Zr-O	2	2.26	Zr-O	2
3.33	Zr-Zr	1	3.35	Zr-Zr	1
3.46	Zr-Zr	5	3.46	Zr-Zr	5
3.59	Zr-Zr	1	3.58	Zr-Zr	1
3.92	Zr-Zr	2	3.98	Zr-Zr	2

Table 3 Comparison of Ce L_{III} -edge and Y K-edge EXAFS results.

Y K-edge EXAFS results													
Pure CeO ₂		Ce/Y 90:10			Ce/Y 75:25			Ce/Y 50:50			Pure Y ₂ O ₃		
Length (Å)	Coordination	uncalcined		calcined		uncalcined		calcined		uncalcined		calcined	
		Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination
2.33	8O	2.39	8O	2.37	8O	2.37	9O	2.31	8O	2.37	9O	2.31	8O
3.83	12Ce	4.03	3Y	3.94	12Y	4.03	3Y	3.92	12Y	4.03	3Y	3.92	12Y
Ce L _{III} -edge EXAFS results													
Pure CeO ₂		Ce/Y 90:10			Ce/Y 75:25			Ce/Y 50:50			Pure Y ₂ O ₃		
Length (Å)	Coordination	uncalcined		calcined		uncalcined		calcined		uncalcined		calcined	
		Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination	Length (Å)	Coordination
2.33	8O	2.60	8O	2.37	8O	2.60	8O	2.37	8O	2.60	8O	2.33	8O
3.83	12Ce	3.47	2Ce	3.87	12Ce	3.47	2Ce	3.87	12Ce	3.47	2Ce	3.83	12Ce

Table 4 Comparison of Ce L_{III} -edge and Zr K-edge EXAFS results.

Zr K-edge EXAFS results												
Pure CeO ₂		Ce/Zr 90:10			Ce/Zr 75:25			Ce/Zr 50:50			Pure ZrO ₂	
Length (Å)	Coordination	uncalcined		calcined	uncalcined		calcined	uncalcined		calcined	Length (Å)	Coordination
2.33	8O	2.15	6O	2.11	2.15	6O	2.11	2.15	6O	2.11	2.06	2O
		2.3	2O	2.31	2.3	2O	2.31	2.3	2O	2.31	2.15	3O
3.83	12Ce	3.44	6Zr	3.65	3.44	6Zr	3.65	3.44	6Zr	3.65	2.26	2O
											3.35	1Zr
											3.46	5Zr
											3.58	1Zr
											3.98	2Zr
Ce L_{III} -edge EXAFS results												
Pure CeO ₂		Ce/Zr 90:10			Ce/Zr 75:25			Ce/Zr 50:50			Pure ZrO ₂	
Length (Å)	Coordination	uncalcined		calcined	uncalcined		calcined	uncalcined		calcined	Length (Å)	Coordination
2.33	8O	2.6	8O	2.33	2.6	8O	2.33	2.6	8O	2.33	2.06	2O
											2.15	3O
3.83	12Ce	4.16	2Ce	3.83	4.16	2Ce	3.83	4.16	2Ce	3.83	2.26	2O
											3.35	1Zr
											3.46	5Zr
											3.58	1Zr
											3.98	2Zr

Sol-Gel Preparation of Ceria:Yttria and Ceria:Zirconia Mixed Metal Oxide Powders.

Phillip C. Wright ¹, Nicola Thomson ¹, Claire C.I. Sutherland ¹,
Eileen McEvoy ¹, Somchai Osuwan ² and Vissanu Meeyoo ^{2,*}

¹ Department of Mechanical and Chemical Engineering, Heriot-Watt University,
Edinburgh, EH14 4AS, Scotland, UK

² Centre for Advanced Materials and Environmental Research, Mahanakorn
University of Technology, 51 Cheum Sampan Road, Nong Chok, Bangkok 10530,
Thailand

* Corresponding author: Phone +66 2 988 4039; Fax +66 2 988 4039; email:
vissanu@mut.ac.th

Abstract

The preparation of Ce/Zr and Ce/Y mixed oxide catalysts was achieved via the hydrolysis of urea (0.2 to 0.6 M). The studies indicate that the resultant nano- to micron-sized ($<5\ \mu\text{m}$) particles are highly uniform and possess structures consistent with solid solutions, even at low preparation temperature (ca $100\ ^\circ\text{C}$). It was found that urea concentration has an effect on the production yield and rate. The suitable urea concentration for the hydrolysis of mixed metal salt solution was 0.4 M. Urea, however, does not show a distinct effect the production rate beyond this optimum. Temperature, on the other hand, has a pronounced influence on the production rate. The optimum temperature was reported at $100\ ^\circ\text{C}$. The results indicated the evidence of precipitation when reactions were carried out at temperatures of up to $120\ ^\circ\text{C}$. The products obtained at these temperatures are found to be rather heterogeneous.

Key words: mixed oxides, ceria-zirconia, ceria-yttria, sol-gel, powders

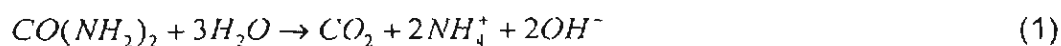
1 Introduction

The sol-gel technique is a process that involves hydrolysis and the formation of a gel. The initial material (either an inorganic salt or metal alkoxide solution) is processed to form hydroxides or hydrous metal oxides, the sol (colloidal dispersion of the hydroxide) is prepared, a gel is formed by dehydration or pH control and the resultant product is calcined to produce a stable oxide.

The term sol-gel describes the technique fairly accurately, with sol meaning a colloidal solution. A colloid is an intermediate state between being a solution and a suspension, in which the particles of the solute are large enough to scatter light, but too small to settle, generally in the range of between one and one thousand nanometers [1]. In addition, the word gel means a dispersion of a solid substance in a fluid medium that behaves like elastic solid or a semi-solid, rather than a liquid.

The application of a sol-gel technique in catalyst preparation is found to be very beneficial. It has been reported that this technique yields products with high purity, homogeneity and well-controlled properties [2]. This process has also other benefits being that the reactions occur at lower temperatures compared to some other methods, where a temperature of 23 °C is used for preparation of micron-sized silica particles.

Bokhimi *et al.* [3] investigated the use of different hydrolysis catalysts for sol-gel prepared zirconia and demonstrated that different phases formed with use of different hydrolysis catalysts. Yue-Xiang and Cun-Ji [4], on the other hand, use urea hydrolysis for the production of non-agglomerated nano-sized zirconia particles. The nucleation and growth of the particles occur according to the following reactions:



It should be noted that reaction (1) increases the pH value, whilst reaction (2) lowers the pH. Reaction (2) alone would eventually reach an equilibrium whereby a limited mass of ZrO_2 would be obtained. By including reaction (1), the production of OH^- ions reacts with the H^+ produced in reaction (2) to push the reaction forward so the equilibrium condition is not reached. This is, therefore, used to obtain a higher mass of ZrO_2 particles. Although this technique is inherently disordered due to the non-equilibrium nature of the gelation, it produces particles that have high regularity [5].

In this study, we attempted to prepare a solid solution of Ce/Zr and Ce/Y via a sol-gel technique, with urea as the hydrolysis catalyst. This urea method has the advantage of greener, or softer chemistry, and in contrast to some other techniques, does not involve the use of volatile organic compounds (VOCs) in the synthesis reactions (Cf [6] [7]).

2 Experimental

2.1 Materials and Preparation Procedure

The metal salts used in this study are $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, obtained from Sigma-Aldrich. Prior to the reaction, the metal salts were dissolved in distilled water to the desired concentrations (0.1 M). The urea concentrations were varied from 0.2 to 0.6 M.

The starting solution was prepared by mixing the solution of metal salts and urea at a 2:1 volume ratio. It should be noted here that the ratio between each metal salt was altered depending on the desired solid solution concentration. The solution was kept at either 80, 100 or 120 °C for at least 45 hr. The sample was then allowed to cool to room temperature before being filtered to separate the solid product from the solution. The solid product was washed with ethanol prior to oven drying at 110 °C. All tests were done at least three times for each experimental condition.

2.2 Sample analysis

After the samples had been prepared they were then analysed using different analytical techniques. The analysis included X-ray Diffraction (XRD), Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM - Philips XL 30, with full with a fully integrated EDAX {Energy Dispersive X-ray Analysis} system, with a Super-UTW window, and Si-Li crystal) and BET surface area via nitrogen adsorption.

3 Results and Discussion

Particles formed by this process had atomic structures consistent with the formation of a mixed metal oxide (both Ce-Y and Ce-Zr). This was determined by a combination of x-ray diffraction, EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) and molecular modelling, with full details available elsewhere [8]. The effects of temperature, urea concentrations and metal ion concentrations on resultant particle yield kinetics and morphology are presented in the following sub-sections.

3.1 The effect of temperature

Figure 1 shows the effect of temperature on the mixed oxide production rate (in terms of equilibrium time). It was found that the production rate increases with an increasing temperature for both Ce/Zr and Ce/Y. As temperature increases above ca 100 °C, visual evidence of precipitation was observed. This might be an explanation for the high production rate of mixed oxides at high temperatures.

At high temperature the decomposition of urea is favoured (Eq 1). This results in a drastic increase in the pH of the solution. Thus, the formation of metal hydroxides is more desirable at this condition. It is apparent that the particles of metal hydroxides formed are large and do not suspend in the solution.

3.2 The effect of urea concentration

In this study, urea was used as a catalyst for the hydrolysis of metal salts. Practically, the function of urea is to control the pH of the system. As discussed in section 3.1, the hydrolysis of urea will move the pH toward the basic range, while the hydrolysis of the metal salt will result in a more acid solution.

The results confirm that the concentration of urea has a significant effect on the production yield. As shown in Figure 2, the production yield of Ce/Y is only 12% when a low concentration of urea (0.2 M) is applied, whilst the production yield is about 50% if higher concentrations of urea are used. Similar results were also found in the case of Ce/Zr, albeit with a higher production yield. The optimum concentration of urea was found to be 0.4 M for both Ce/Zr and Ce/Y mixed oxide particles.

3.3 Solution pH

As the reactions proceeded the pH of the solution began to rise, in line with equation 1. The rise was quite significant with pH changing from in the order of 1-2 to around 6-8 upon the attainment of reaction equilibrium. As can be seen from Figure 2

increasing the initial urea concentration from 0.4 M to 0.6 M has no effect on this equilibrium point. At the lower initial starting urea concentration of 0.2 M a clear difference in final pH of 4.3 was observed (Cf pH of 7-8 for both 0.4 and 0.6M urea). This lower driving force may go some way to explaining why 0.2 M urea has such lower reaction rate and yield. Thus, if we stabilise the acid the reaction will move forward towards greater completion. Further work with pH control, and solution chemistry utilising inductively coupled plasma (ICP) is required to fully understand the reaction progress.

3.4 XRD analysis

XRD was used to investigate the crystallinity of the products. It was found that there was no evidence of any obvious crystallite structure of Ce, Zr or Y oxides prior to calcination. It was, however, found that the crystallite structures evolved after heat treatment at 500 °C. More details are discussed elsewhere [8].

3.5 Surface area

As shown in Table 1, it was found that surface area of Ce/Zr systems is much higher than that of Ce/Y systems. The explanation for these results may lie with the shapes of the individual particles. The yttria doped ceria particles are mainly spherical, whereas the zirconia doped ceria particles are long thin needle shaped particles. In addition, the needles can be arranged in a spherical shape, therefore resulting in a much larger surface area than a relatively smooth surfaced sphere would have. A similar finding was reported elsewhere [9].

3.6 SEM study

As shown in Figure 3 and Figure 4, particles produced via sol-gel technique are highly uniform. While Ce/Y oxide particles are purely spherical, Ce/Zr oxide particles have rod-like morphology. The size of particle varies between 1-10 μm , depending on reaction conditions. Interestingly, Ce/Zr oxide particles tend to rearrange each individual particle to form either a spherical or fan shaped multiparticle system.

Testing the particles with EDAX in the ESEM also confirmed that there were no separate individual oxide particles formed under conditions of this study. That is to say, Ce and Y and Ce and Zr were present in approximately the correct ratios in each particle. This is believed to be due to the fact that mixed oxide particles have properties consistent with a solid solution (see also [8]).

4 Conclusions

It can be concluded that the preparation of mixed oxide particles via urea hydrolysis has advantages over conventional techniques. The resultant particles are highly uniform and possess solid solution properties, even at low preparation temperature. Urea concentrations and temperature were found to be two major parameters influencing production yield and rate, respectively. It was reported that the optimum urea concentration is 0.4 M and the optimum temperature is 100 °C. As the temperature rises above 100 °C precipitation phenomena begins, resulting in heterogeneous products.

Acknowledgments

The authors would like acknowledge the provision of time on DARTS (Ref 98E15), the UK national synchrotron radiation service at the CLRC Daresbury Laboratory, through funding by the EPSRC and also financial support from Thailand Research Fund (TRF) and The British Council (Bangkok). We also thank the Department of Mechanical and Chemical Engineering Department at Heriot-Watt University for provision of consumables and a travel grant-in-aid for Dr Meeyoo. We also acknowledge Marian Millar and Dr Jim Buckman for help with electron microscopy, and Dr Rob Hammond for advice with XRD.

References

1. K. Purcell, *Chemistry and Chemical Reactivity*. 2ed ed. 1997, New York: Academic Press.
2. J.L. Woolfrey, and J.R. Bartlett, *Processing of Colloidal Powders - Sols and Gels*. 1997: Materials Division.
3. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. Lopez and F. Tzompantzi, Tetragonal Nanophase Stabilisation in Nondoped Sol-Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts. *J.Solid State Chem.*, 1998. 135(28-35).
4. H. Yue-xiang, and G. Cun-ji, Synthesis of nanosized zirconia particles via urea hydrolysis, *Powder Tech.*, 1992. 72: p. 101.
5. V.A. Hackley, M.A. Anderson and S. Spooner, A small-angle x-ray scattering study of microstructure evolution during sintering of sol-gel derived porous nanophase tinania. *J. Mat.Res.*, 1992. 7(9).
6. M.Z.-C. Hu, V. Kurian, E.A. Payzant, C.J. Rawn and R.D. Hunt, Wet-chemical synthesis of monodispersed barium titanate particles-hydrothermal conversion of TiO_2 microspheres to nanocrystalline BaTiO_3 . *Powder Technol.*, 2000. 110: p. 2-14.
7. G. Cordoba, M. Viniegra, J.L.G. Fierro, J. Padilla and R.Arroyo, TPR, ESR, and XPS study of Cu^{2+} ions in sol-gel-derived TiO_2 . *Journal of Solid State Chemistry*, . 138(1): p. 1-6.
8. V. Meeyoo, R.B. Hammond, G.B. Thomson, R.W. Strange, S. Osuwan and P.C.Wright, Characterisation of Ce-Zr and Ce-Y Prepared via Sol-Gel Method: Using EXAFS and Molecular Modelling Techniques. *Catal. Lett.*, 2000. submitted.

9. D.H. Reeder, A.M. Clausen, A.J. Annen, P.W. Carr, M.C. Flickinger and A.V. McCormick, An approach to hierarchically structured porous zirconia aggregates. *J. Colloid and Interface Science*, 1996. 184(1): p. 328-330.

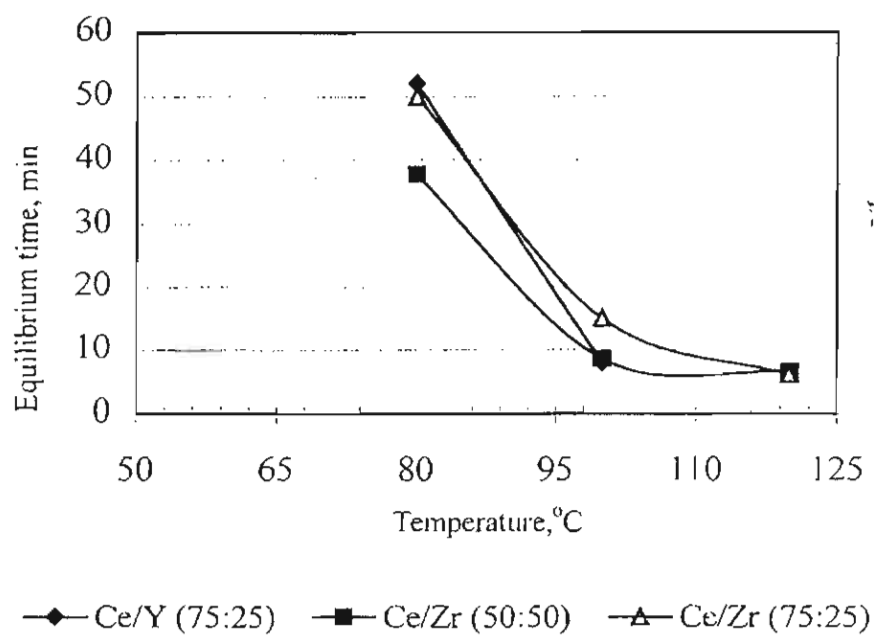


Figure 1 The effect of temperature on the reaction rate (time to reach reaction equilibrium) of Ce/Y and Ce/Zr oxide compounds @ 0.4 M Urea

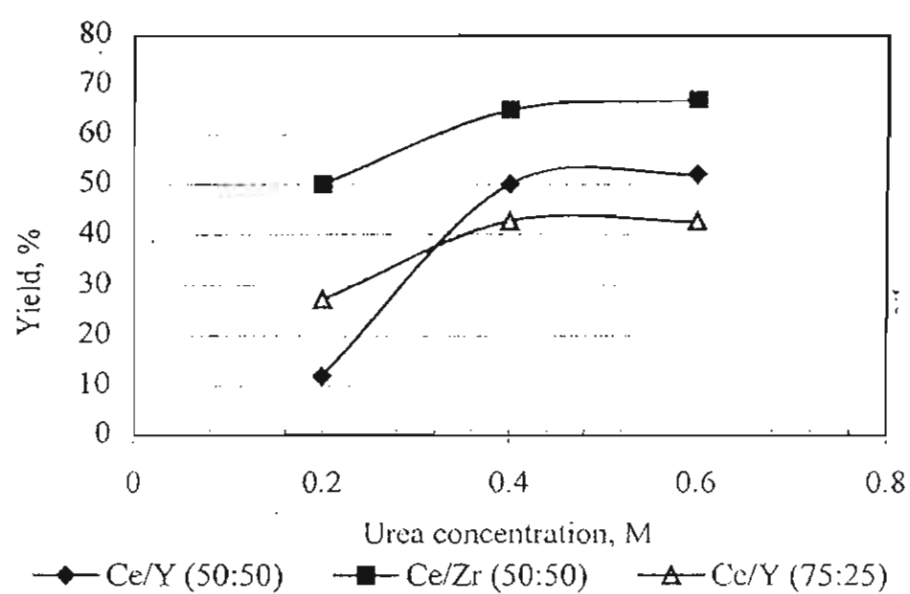
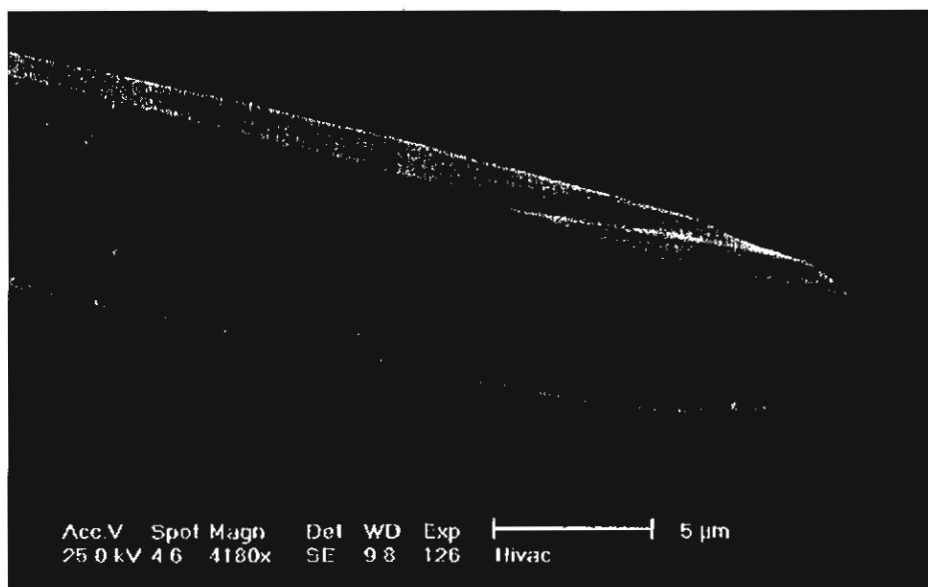
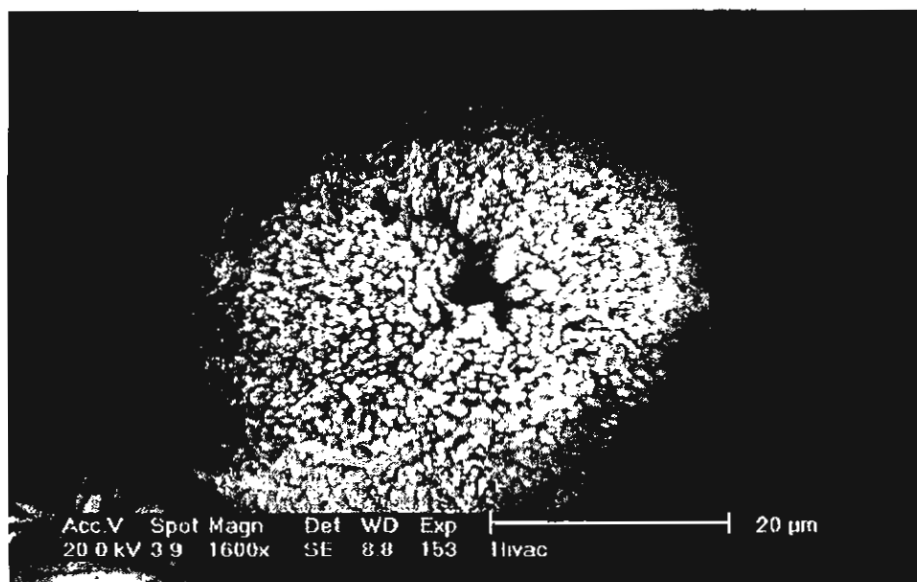


Figure 2 The effect of urea concentration on the production yield of metal oxides @ 100 °C

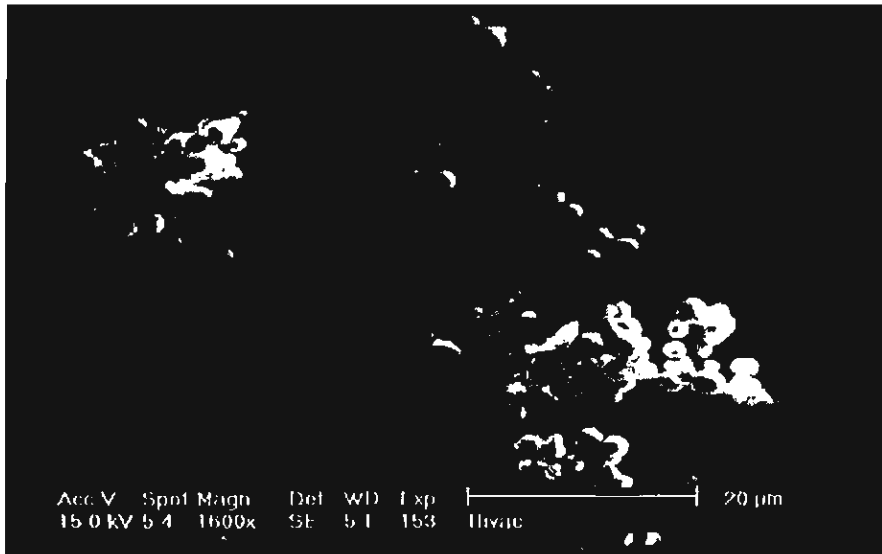


(a)



(b)

Figure 3 SEM Photograph of Ce/Zr mixed oxide particles (a) 4180x magnification (b) 1600x magnification.



(a)



(b)

Figure 4 SEM Photographs of Ce/Y mixed oxide particles (a) 1600x magnification (b) 3090x magnification.

Table 1 BET surface area of mixed oxide catalysts

Materials (molar ratio)	N₂ BET surface area (m² g⁻¹)
Ce/Y: (75:25)	4
(66:34)	8
(50:50)	1
Ce/Zr: (75:25)	100
(50:50)	50