

Thesis Title	The Study of Preparation of Nano-sized CeO ₂ by Different Microemulsion Methods
Thesis Credits	36
Candidate	Mrs. Sunisa Supakanapitak
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Somnuk Jarudilokkul
Program	Doctor of Engineering
Field of Study	Chemical Engineering
Department	Chemical Engineering
Faculty	Engineering
B.E.	2553

Abstract

Nano-sized CeO₂ particles were prepared by three different types of emulsion such as reversed micelle (RM), emulsion liquid membrane (ELM), and colloidal emulsion aphrons (CEAs). Ammonium cerium nitrate and polyoxyethylene-4-laurylether (PE4LE) were used as cerium and surfactant source in this study. The precursor was calcined at 500°C to obtain CeO₂. The effect of the preparation method on the average particle size, surface area, percent yield and the morphology of the prepared powders were investigated. The obtained powders were highly crystalline, nearly spherical shape. The average particle size and the specific surface area of the powders from the three methods were in the range of 4-10 nm and 5.32-145.73 m²/g, respectively. The CeO₂ powders synthesized by CEAs were the smallest average particle size, the highest surface area, and yield, therefore this method was selected to produce nano-sized CeO₂ in the next experiment. Then, the effects of cerium source, surfactant type, calcination temperature, and water content on the particles synthesized by using CEAs were investigated. The synthesized sample was characterized by XRD, BET, TGA, and TEM. It was found that all cerium sources and surfactants produced crystalline CeO₂ nanoparticles after being calcined at 450°C. The average particle size and specific surface area were in the range of 5-7 nm and 138.8 - 154.8 m²/g, respectively. The surface tension of a cerium solution has slightly effect on the particle size of CeO₂. Comparison of three different nonionic surfactants, it was found that the average particle size decreased with increasing hydrocarbon (hydrophobic group) chain length of surfactant. When ionic surfactant was used the average particle size of CeO₂ was

smaller than nonionic surfactant. Increasing calcination temperature increased crystallinity and growth of particle size but decreased the specific surface area. Moreover, increasing water content decreased the final particle of CeO_2 .

In the study of methane steam reforming on synthesized CeO_2 was studied. It was found that the conversion of CH_4 was 18.6%. The quantity of carbon deposited on the CeO_2 surface was 0.05 mmol/g. In the final experiment, improvements of stability and activity toward methane steam reforming of CeO_2 by loaded Ni on CeO_2 was examined with three different procedures: (I) impregnated CeO_2 (from CEAs preparation) into $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution (10 wt.% Ni), (II) impregnated CeO_2 (from CEAs preparation) into colloidal emulsion aphrons of Ni, and (III) added an external water phase containing cerium solution and nickel solution into CEAs preparation. It was found that Ni/ CeO_2 prepared by method II showed high hydrogen consumption and methane conversion, therefore this method was considered suitable for catalyst preparation. In addition, improvement of thermal stability of Ni/ CeO_2 particle was investigated by adding ZrO_2 . It was found that the addition of ZrO_2 to CeO_2 provided higher surface area than pure CeO_2 , which means the increasing of the thermal stability. The synthesized catalysts were tested in the methane steam reforming at 900°C and the performances were compared. At steady state, it was found that the conversion of CH_4 of CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, Ni/ CeO_2 , and Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ was 18.9, 24.7, 71.3 and 81.5%, respectively. The quantities of carbon deposited on the CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, Ni/ CeO_2 , and Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ surface was 0, 0.12, 0.14, and 0.08 mmol/g, respectively. The results showed that the great advantage of Ni on CeO_2 based supports demonstrate higher reforming reactivity and also the higher stability due to their excellent resistance toward carbon formation at high temperature compared with pure CeO_2 . These benefits were related to the high oxygen storage capacity (OSC) of high surface area Ce-Zr O_2 support.

Keywords : Ceria / Reversed Micelle / Emulsion Liquid Membrane / Reforming
Colloidal Emulsion Aphrons / Nanoparticle

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาการเตรียมซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีไมโครอิมัลชันที่ต่างกัน
หน่วยกิต	36
ผู้เขียน	นางสุณิสา สุภคณาพิทักษ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.สมนึก จารุติลกกุล
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ.	2553

บทคัดย่อ

การเตรียมซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตร สามารถเตรียมด้วยวิธีไมโครอิมัลชันที่แตกต่างกัน 3 วิธี คือ รีเวอร์สไมเซลล์ อิมัลชันลิควิดเมมเบรน และคอลลอยอิมัลชันแอฟรอน โดยใช้เอมโมเนียมซีเรียมไนเตรตเป็นแหล่งซีเรียม และพลีออกซีเอทีลีนลอริลอีเธอร์เป็นสารลดแรงตึงผิว จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้เป็นอนุภาคซีเรียมออกไซด์ ในส่วนนี้จะศึกษาผลของวิธีในการเตรียมที่ต่างกันต่อขนาดของอนุภาค ปริมาณพื้นที่ผิว ผลได้ และลักษณะของซีเรียมออกไซด์ จากผลการวิเคราะห์ พบว่าอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากทั้งสามวิธีให้อนุภาคที่มีความเป็นผลึกสูงรูปร่างคล้ายทรงกลม โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 4-10 นาโนเมตร และปริมาณพื้นที่ผิว 5.32-145.73 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากวิธีคอลลอยอิมัลชันแอฟรอน นั้นให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเล็กที่สุด ให้ปริมาณพื้นที่ผิวและมีผลได้มากที่สุด ดังนั้นจึงเลือกวิธีคอลลอยอิมัลชันแอฟรอนในการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ให้ได้ขนาดนาโนเมตรในขั้นตอนต่อไป

ในส่วนที่สองนี้จะทำการเตรียมซีเรียมออกไซด์โดยวิธีคอลลอยอิมัลชันแอฟรอน โดยศึกษาผลของแหล่งซีเรียมที่ใช้ ชนิดของสารลดแรงตึงผิว อุณหภูมิในการเผาและปริมาณน้ำที่ใช้ ที่มีผลต่อขนาดอนุภาคและปริมาณพื้นที่ผิวของซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้ โดยอนุภาคที่เตรียมได้จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้ XRD, BET, TGA และ TEM จากการวิเคราะห์พบว่าซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมจากทุกแหล่งซีเรียมและสารลดแรงตึงผิวจะให้ซีเรียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรเมตรที่มีความเป็นผลึกสูงหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5-7 นาโนเมตรและมีปริมาณพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 138.8 - 154.8 ตารางเมตรต่อกรัม นอกจากนี้ยังพบว่าแรงตึงผิวของสารละลายซีเรียม (แหล่งซีเรียม) มีผลเพียงเล็กน้อยต่อขนาดอนุภาคซีเรียมออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบ

การใช้สารลดแรงดึงผิวชนิดไม่มีประจุที่ต่างกัน พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของซีเรียมออกไซด์จะลดลงเมื่อความยาวของสายไฮโดรคาร์บอนยาวขึ้น แต่เมื่อใช้สารลดแรงดึงผิวชนิดมีประจุพบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับสารลดแรงดึงผิวชนิดไม่มีประจุ การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็นการเพิ่มความเป็นผลึกและขนาดให้กับอนุภาคแต่ละทำให้ปริมาณพื้นที่ผิวลดลง สำหรับการเพิ่มปริมาณน้ำในการทดลองจะทำให้ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นด้วย ซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จะถูกนำไปทดสอบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำ ผลการทดลองพบว่าให้ค่าคอนเวอร์ชันของมีเทนเท่ากับ 18.6 เปอร์เซ็นต์ และมีปริมาณคาร์บอนเกาะอยู่บนผิวซีเรียมออกไซด์ 0.05 มิลลิโมลต่อกรัม

ส่วนสุดท้ายได้ทำการพัฒนาและปรับปรุงความมีเสถียรภาพและความสามารถในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำของซีเรียมออกไซด์โดยการเติมนิเกิลซึ่งเป็นโลหะที่ว่องไวบนผิวซีเรียมออกไซด์ ซึ่งได้ทำการศึกษาการเตรียมนิเกิลบนซีเรียมออกไซด์ (Ni/CeO_2) ด้วยวิธีที่ต่างกัันดังนี้ (1) จุ่มอนุภาคซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากตอนที่ 1 ลงในสารละลายนิเกิลในเตรด (2) จุ่มซีเรียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากจากตอนที่ 1 ลงในฟองคอลลอยคอยอิมัลชันแอฟรอนของของนิเกิล และ (3) เติมนิกเกิลภายนอกซึ่งประกอบด้วยสารละลายซีเรียมและสารละลายนิเกิลลงในขั้นตอนการเตรียมแบบคอลลอยคอยอิมัลชันแอฟรอน จากผลการทดลองพบว่า Ni/CeO_2 ที่เตรียมได้จากวิธีที่ (2) ได้แสดงให้เห็นปริมาณการใช้ไฮโดรเจนและคอนเวอร์ชันมากที่สุดในการเข้าทำปฏิกิริยากระบวนการปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำ ดังนั้นจึงเลือกใช้วิธีที่ (2) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนต่อไป จากนั้นทำการพัฒนา Ni/CeO_2 โดยการเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) เพื่อเพิ่มความเสถียรเมื่อใช้ในกระบวนการที่มีอุณหภูมิสูง จากผลการวิเคราะห์ก็พบว่าเมื่อเติมเซอร์โคเนียมออกไซด์เข้าไปในซีเรียมออกไซด์แล้วนั้นทำให้ได้ปริมาณพื้นที่ผิวที่ได้มีค่าสูงขึ้น นั่นหมายความว่า เป็นการเพิ่มความมีเสถียรภาพทางด้านความร้อนเพิ่มขึ้นด้วยนั่นเอง สุดท้ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะถูกนำไปทดสอบด้วยปฏิกิริยาปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 900°C โดยพบว่าค่ามีเทนคอนเวอร์ชันของ CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, Ni/CeO_2 และ $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ คือ 18.9, 24.7, 71.3 และ 81.5 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และปริมาณคาร์บอนบนผิวดำรงรับของ CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, Ni/CeO_2 และ $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ คือ 0, 0.12, 0.14 และ 0.08 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าข้อดีของการเติมนิเกิลลงบนซีเรียมออกไซด์ซึ่งเป็นตัวรองรับนั้นทำให้ผลของการปฏิรูปมีเทนด้วยน้ำที่สูงขึ้นมากกว่าการใช้ตัวรองรับซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว และการใช้ตัวรองรับที่เป็นออกไซด์ร่วมระหว่างซีเรียมออกไซด์และเซอร์โคเนียมออกไซด์ก็ให้ผลของการปฏิรูปมีเทนที่สูงขึ้นเช่นกัน

คำสำคัญ : ซีเรีย / รีเวอร์สไมเซลล์ / อิมัลชันลิกวิดเมมเบรน / คอลลอยคอยอิมัลชันแอฟรอน /
อนุภาคนาโนเมตร / ปฏิกิริยาปฏิรูป