

การเตรียมและการหาคุณลักษณะของสารพวยงเชิงเร่งปฏิกิริยาแกมมาอะลูมินา

Preparation and Characterization of gamma – Alumina

Catalyst Support

วีรยุทธ ศรีชัยศิริเวช

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ปทุมธานี 12121

Email-address: weerayut@alpha.tu.ac.th

บทคัดย่อ

ใช้อะลูมินัมไนเตรทเป็นสารตั้งต้น ในการเตรียมแกมมาอะลูมินา โดยละลายอะลูมินัมไนเตรทในน้ำกลั่นก่อนตกตะกอนให้อยู่ในรูปไฮดรอกไซด์ของอะลูมินัมด้วย 10% v/v NH_4OH โดยแปรค่า pH เป็น 4, 6 และ 8 แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิค X – ray diffraction พบว่าที่ pH 8 ได้ตะกอนที่มีโครงสร้างเป็นโบฮีไมท์ซึ่งเป็นสารที่สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นแกมมาอะลูมินาได้ เมื่อทำการแคลไซน์ตะกอนในช่วงอุณหภูมิ 500 - 900°C พบว่าที่อุณหภูมิ 500 - 700°C ให้โครงสร้างของแกมมาอะลูมินา ในขณะที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800°C ขึ้นไป มีโครงสร้างผลึกอื่นผสมอยู่ด้วย นอกจากนี้เมื่อใช้อะลูมินัมฟอยล์เป็นสารตั้งต้นแทนอะลูมินัมไนเตรทพบว่าหลังจากย่อยอะลูมินัมฟอยล์ใน 2 M HNO_3 แล้วทำการเตรียมแกมมาอะลูมินาวิธีเดียวกับอะลูมินัมไนเตรทให้ผลเช่นเดียวกับการใช้อะลูมินัมไนเตรท เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET adsorption ของแกมมาอะลูมินาที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าพื้นที่ผิวของแกมมาอะลูมินาลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทั้งแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากอะลูมินัมไนเตรทและอะลูมินัมฟอยล์

Abstract

Aluminum nitrate was used as a precursor for gamma alumina preparation. After dissolving aluminum nitrate in water, aluminum hydroxide was precipitated by adding 10% v/v NH_4OH solution at different pH values (4, 6 and 8). The XRD powder pattern shows that the boehmite structure was obtained at pH 8. After calcination between 500 - 900°C, it was found that when the temperature was higher than 800°C, delta crystalline structure was also found. When aluminum foils were used as precursor, similar results were obtained. Surface area of gamma alumina at different temperatures was determined by BET adsorption technique and the experiments showed that surface area decreased as temperature increased.

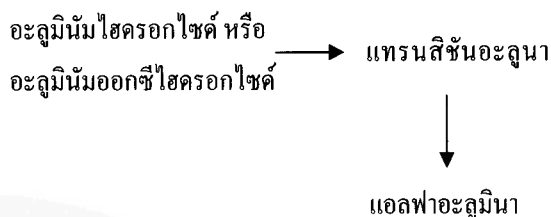
1. บทนำ

อะลูมินา (Alumina) เป็นของแข็งสีขาวมีชื่อทางเคมีว่าอะลูมินัมออกไซด์ (Aluminum oxide) และมีสูตรทางเคมีเป็น Al_2O_3 มีความถ่วงจำเพาะ 3.4 – 4.0 จุดหลอมเหลว 2,054°C ความดันไอประมาณ 0.1 ปาสกาล

ความแข็งตามสเกลของมอห์ส (Mohs scale) เท่ากับ 9 (เพชรมีความแข็งเท่ากับ 10) [1] ปัจจุบันมีการใช้อะลูมินากันอย่างกว้างขวาง เช่น การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง ใช้ในวงการเซรามิกส์ เป็นตัวดูดซับใน

column chromatography และใช้เป็นตัวกรองสาร สำหรับในเชิงของการเร่งปฏิกิริยานั้นมีการใช้งานอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีความเสถียรต่ออุณหภูมิและความดันสูง พื้นที่ผิวสูง มี acid site สูงจึงเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นตัวเร่ง [2, 3] เนื่องจากการที่มีพื้นที่ผิวสูงจึงมีการนำอะลูมินามาใช้ทั้งในรูปของการเป็นตัวเร่งทั้งโดยตรงและโดยการเป็นสารพอง (support catalyst) โดยมีสปีชีส์ที่ว่องไว (active species) อื่น ๆ เช่น V_2O_5/Al_2O_3 ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอีเทนไปเป็นอีทีนและเอทิลีนไปเป็นอะซิโตนไคด์ [4] เกิดออกซิเดชันกับ 4 - methylanisole ไปเป็น p - anisic และ p - anisaldehyde [5] และเกิดออกซิเดชันกับ dimethyl formamide (DMF) ไปเป็น N_2 และ CO_2 [6] Co/Al_2O_3 ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา Fisher - Tropsch synthesis [7] Ag/Al_2O_3 ในปฏิกิริยารีดักชันสารประกอบจำพวกออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) ซึ่งเป็นก๊าซพิษที่เกิดขึ้นหลังการสันดาปของเชื้อเพลิงให้กลายเป็น N_2 [8] MoO_3/Al_2O_3 ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา Oxidative dehydrogenation ของอีเทนไปเป็นอะซิโตนไคด์ [9] และ $Pt-Sn/Al_2O_3$ ในการเร่ง Hydrogenation ของ diethyl succinate ไปเป็น γ - butyrolactone [10] เป็นต้น

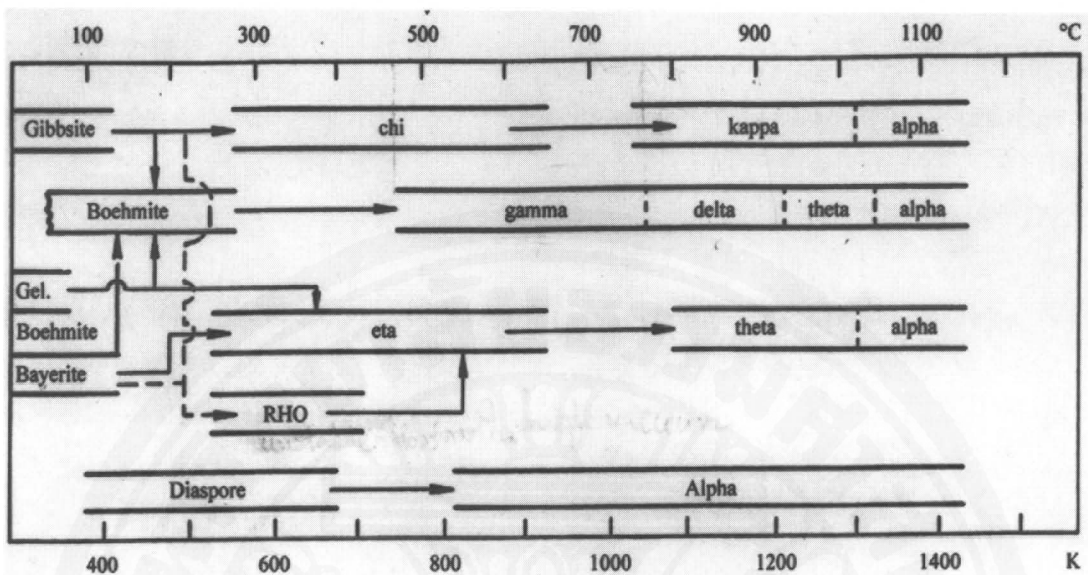
ในการเตรียมอะลูมินานั้น ได้จากกระบวนการแคลไซน์เนชัน (Calcination) อะลูมินัมไฮดรอกไซด์ (ได้แก่ กิบบ์ไซต์ เบย์ไรท์ เจล หรือไดอะพอร์) หรืออะลูมินัมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (boehmite) จนกระทั่งได้เป็นแอลฟาอะลูมินาที่มีความแข็งแรงสูงซึ่งใช้เป็นผงขัดในงานโลหะหรือคอร์รันดัม (Corundum) ในวงการอัญมณี ในระหว่างที่มีการเปลี่ยนสภาพจากอะลูมินัมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$ หรือ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) หรืออะลูมินัมออกไซด์ไฮดรอกไซด์ ($AlOOH$ หรือ $Al_2O_3 \cdot H_2O$) ไปเป็นแอลฟาอะลูมินานั้นจะเกิดแทรนสิชันอะลูมินาขึ้นดังสมการ



แทรนสิชันอะลูมินาเกิดจากการจัดเรียงตัวของอะตอมของอะลูมินัมและอะตอมของออกซิเจนที่มีความไม่เสถียรมากนักขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสภาวะที่ใช้ในระหว่างการแคลไซน์ซึ่งความไม่เสถียรของโครงสร้างดังกล่าวทำให้แทรนสิชันอะลูมินามีคุณสมบัติต่าง ๆ ตามโครงสร้างหรือวัฏภาคของมัน แทรนสิชันอะลูมินามีหลายวัฏภาค (Phase) ดังนี้ ไค (Chi; χ) แคปปา (Kappa; K) แกมมา (Gamma; γ) เดลตา (Delta; δ) थीตา (Theta; θ) อีตา (Eta; η) และโรห์ (Rho; ρ) ดังแสดงในรูปที่ 1 [3, 11 - 18]

สำหรับวัฏภาคแกมมานั้นมีคุณสมบัติเป็นทั้งกรดและเบสพรอนสเตด (Brønsted acids and bases) มีความพรุนสูงและพื้นที่ผิวสูง (ประมาณ 50 - 375 m^2/g) [3] จึงทำให้มีคุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีอีกทั้งมีความเสถียรเชิงความร้อน และเชิงกลสูง จึงนิยมใช้เป็นตัวดูดซับและตัวเร่งในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมแกมมาอะลูมินาขึ้นโดยทำการเตรียมจากอะลูมินัมฟอยล์ (ซึ่งมีการใช้กันทั่วไปจนก่อให้เกิดปัญหาขยะจำนวนมาก) มาใช้เป็นสารตั้งต้นและอะลูมินัมไนเตรทเป็นตัวเปรียบเทียบในการเตรียมแกมมาอะลูมินาโดยทำการตกตะกอนอะลูมินัมให้อยู่ในรูปของโบซ์ไมท์ (Boehmite) ก่อนแล้วทำการแคลไซน์ให้อยู่ในรูปของแกมมาอะลูมินา



รูปที่ 1 ลำดับการเปลี่ยนแปลงของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ตามอุณหภูมิ [13]

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 อุปกรณ์

1. X - ray diffractometer ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance ทำการวัดแบบ step scanning of 0.02° for 8 seconds per point, 2θ ในการวิเคราะห์อยู่ในช่วง $10 - 110^\circ$, ความต่างศักย์ 40 kV และกระแสไฟฟ้า 40 mA

2. BET method สามารถกระทำได้โดยใช้เครื่อง Autosorb ยี่ห้อ Quantachrome (Cross section area $16.2 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ อุณหภูมิ 77.40 K)

3. เครื่องวัดค่า pH ยี่ห้อ Orion model 420A

4. เครื่องชั่งสาร Denver Instrument model TC - 205

5. เครื่องเหวี่ยงยี่ห้อ Centurion model K 60 series

2.2 สารเคมี

1. Aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR grade, 98.0%, Carlo Erba) ประกอบด้วย

คลอไรด์ $\leq 0.001\%$ Pb $\leq 0.05\%$
ซัลเฟต $\leq 0.005\%$ Fe $\leq 0.002\%$

2. Aluminum foil (Al, Commercial grade, Diamond) องค์ประกอบโดยทั่วไป

Fe 0.5 - 1.5% Si 0.1 - 0.7%
Mn 0.02 - 1.5% Cu $\leq 0.2\%$

3. Ammonia solution (NH_3 , AR grade, 25%, Merck)

4. Nitric acid (HNO_3 , AR grade, 65%, Lab Scan)

5. Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, commercial grade, Italmar (Thailand) co., Ltd.)

6. Acetone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, commercial grade, Italmar (Thailand) co., Ltd.)

2.3 การเตรียมแกมมาอะลูมินา จากอะลูมิเนียมไนเตรท

2.3.1 การทดสอบหา pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนโบซ์ไมท์

1. ปิเปตสารละลาย $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 1 M 25.00 cm^3 ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 cm^3

2. หยด 10% NH_4OH ลงในสารละลายข้อ 1 พร้อมคนจนกระทั่งเกิดตะกอน และสารละลายมีค่า pH 4.0 ± 0.1 นำตะกอนที่ได้ไปเข้าเครื่องเหวี่ยงเพื่อแยกสารละลายออกไปด้วยความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 นาที

3. นำตะกอนที่ได้อบแห้ง อุณหภูมิ 110°C

4. ทำตามข้อ 1 ถึง 3 แต่เปลี่ยนค่า pH เป็น 6 และ 8 ตามลำดับ

5. นำตะกอนที่ได้จากข้อ 4 มาทำการแคลไซน์ โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้องด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $0.80^\circ\text{C min}^{-1}$ จนกระทั่งอุณหภูมิ 250°C และให้คงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงจนต่ำอุณหภูมิห้องด้วยอัตราการลดอุณหภูมิเป็น $1.67^\circ\text{C min}^{-1}$

6. นำของแข็งที่ได้ไปวิเคราะห์ความเป็นผลึกของโบซไมท์โดยเทคนิค X – ray diffraction spectroscopy โดยทำการเปรียบเทียบกับ XRD pattern มาตรฐาน (reference XRD pattern)

2.3.2 การทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสม ในการแคลไซน์แกมมาอะลูมินา

1. ปิเปตสารละลาย $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ เข้มข้น 1 M 25.00 cm^3 ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 cm^3

2. หยด 10% NH_4OH ลงในสารละลายข้อ 1 พร้อมคนจนกระทั่งเกิดตะกอน และสารละลายมีค่า pH ที่เหมาะสมในการเตรียมโบซไมท์ ซึ่งได้จากการทดลองในข้อ 2.3.1 นำตะกอนที่ได้ไปเข้าเครื่องเหวี่ยงเพื่อแยกสารละลายออกไปด้วยความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 นาที

3. นำตะกอนที่ได้อบแห้ง อุณหภูมิ 110°C

4. นำตะกอนที่ได้จากข้อ 2 มาทำการแคลไซน์ โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้องด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $0.8^\circ\text{C min}^{-1}$ จนกระทั่งอุณหภูมิ 250°C และให้คงที่ที่

อุณหภูมินี้เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น 500°C โดยคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 6 ชั่วโมงและเปลี่ยนอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $1.67^\circ\text{C min}^{-1}$

5. ทำตามข้อ 1 – 4 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิในการแคลไซน์เป็น 600, 700, 800 และ 900°C ตามลำดับ

6. นำสารตัวอย่างที่ได้ ไปวิเคราะห์ความเป็นผลึกของแกมมาอะลูมินาโดยเทคนิค X – ray diffraction spectroscopy โดยทำการเปรียบเทียบกับ XRD pattern มาตรฐาน (reference XRD pattern) และพื้นที่ผิวโดยเทคนิค BET โดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นตัวดูดซับอยู่บนพื้นผิวของแกมมาอะลูมินา

2.4 การเตรียมแกมมาอะลูมินา จากอะลูมินัมฟอยล์

1. นำอะลูมินัมฟอยล์ใช้แล้วมาทำการล้างด้วยน้ำเปล่า และผึ่งให้แห้ง จากนั้นล้างด้วย 95%

เอทานอลและอะซิโตน และผึ่งให้แห้ง

2. ชั่งอะลูมินัมฟอยล์ 1.0 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 cm^3

3. ตวงสารละลาย HNO_3 เข้มข้น 2 M 65 cm^3 ใส่ลงในบีกเกอร์ในข้อ 2

4. ให้ความร้อนแก่สารในข้อ 3 จนกระทั่งย่อยอะลูมินัมฟอยล์จนหมดและปริมาตรของสารละลายเหลือประมาณ 40 cm^3

5. กรองเอาตะกอนสิ่งสกปรกซึ่งเป็นตะกอนคล้ายเศษพลาสติกอันเนื่องมาจากแผ่นฟิล์มพลาสติกที่เคลือบอะลูมินัมฟอยล์ตั้งแต่ตอนผลิตออก

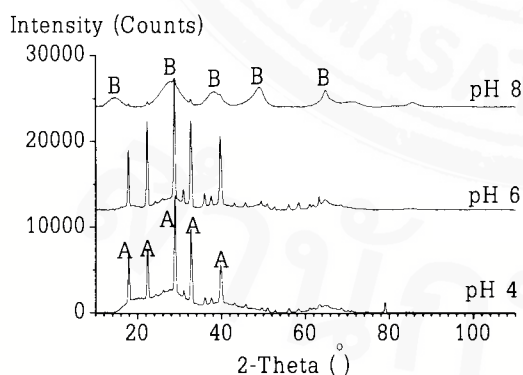
6. หยด 10% NH_4OH ลงในสารละลายในข้อ 5 พร้อมคนจนกระทั่งเกิดตะกอนและสารละลายมีค่า pH ที่เหมาะสมในการเตรียมโบซไมท์ซึ่งได้จากการทดลองในข้อ 2.3.1 นำตะกอนที่ได้ไปเข้าเครื่องเหวี่ยงเพื่อแยกสารละลายออกไปด้วยความเร็ว 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 นาที

7. ทำการแคลไซน์ตามหัวข้อ 2.3.2

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

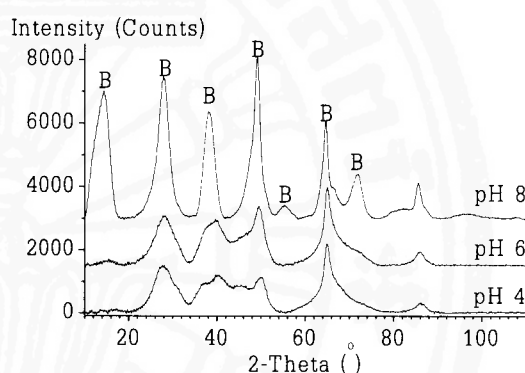
3.1 การทดสอบหา pH ที่เหมาะสมในการตกตะกอนโบซ์ไมท์

หลังจาก ทำการ ตกตะกอนอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำไปวิเคราะห์ลักษณะผลึกโดยเทคนิค X - ray diffraction ดังแสดงในรูปที่ 2 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับมาตรฐานของ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) files พบว่าตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนที่ pH 4 และ 6 มีลักษณะผลึกตรงกับ Powder Diffraction file (PDF) หมายเลข 01-0809 เป็นผลึกของ NH_4NO_3 ทั้งนี้อาจเนื่องจากที่ pH ดังกล่าวเป็นสภาวะที่เกิดผลึก AIOOH ได้ไม่ดีอีกทั้งมี NO_3^- [จาก $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ซึ่งเป็นสารตั้งต้น] และ NH_4^+ [จาก NH_4OH ซึ่งเป็นสารทำให้ตกตะกอน] ซึ่งพร้อมที่จะรวมตัวกันเป็น NH_4NO_3 และเห็นเป็นพีคของ NH_4NO_3 บดบังพีคของ AIOOH จนเห็นพีคของ AIOOH ได้ไม่ชัดเจน แต่ที่ pH 8 มีลักษณะผลึกตรงกับ Powder Diffraction file (PDF) หมายเลข 01-1283 เป็นผลึกของ AIOOH (Boehmite) และมีพีคของ NH_4NO_3 อยู่เพียงเล็กน้อย ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่สามารถนำไปสังเคราะห์แกลมมาอะลูมินาต่อไปได้



รูปที่ 2 XRD patterns ของตะกอนอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ หลังตกตะกอนที่ pH ต่าง ๆ (A = NH_4NO_3 และ B = AIOOH)

เนื่องจาก NH_4NO_3 สลายตัวที่อุณหภูมิ 210°C และจากงานวิจัยของ De Aguilar Cruz, A.M. และ J.G. Eon ในปี 1998 [18] พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ความเป็นผลึกของ AIOOH เพิ่มขึ้น ดังนั้นในการทดลองต่อไปจะเป็นการกำจัด NH_4NO_3 และเพิ่มความเป็นผลึกของ AIOOH ที่อุณหภูมิ 250°C แล้วนำไปวิเคราะห์ลักษณะผลึกโดยเทคนิค X - ray diffraction พบว่าลักษณะความเป็นผลึกของ AIOOH จากการตกตะกอนในสภาวะที่เป็นเบสอ่อนที่ pH 8 เพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 3



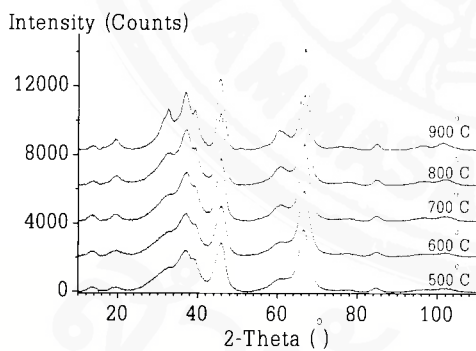
รูปที่ 3 XRD patterns ของ AIOOH จากการตกตะกอนที่ pH ต่าง ๆ (B = AIOOH)

สำหรับกรณี XRD patterns ของสารที่เตรียมได้ที่ pH 4 และ 6 พบว่าสารตัวอย่างแสดงความเป็นผลึกของโบซ์ไมท์ได้เพียงเล็กน้อยหลังจากกำจัด NH_4NO_3 ออกไป จากข้อมูลดังกล่าวอาจสรุปได้ว่าสภาวะการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250°C และสภาวะการตกตะกอนที่ pH 8 สามารถทำให้ NH_4NO_3 สลายตัวไปได้ และแสดงความเป็นผลึกของโบซ์ไมท์ที่ดีซึ่งต่างจากกรณีที่ตกตะกอนที่ pH 4 และ 6 ถึงแม้จะให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250°C แล้วก็ตาม ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมโบซ์ไมท์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมแกลมมาอะลูมินา จึงเลือกตกตะกอนที่ pH 8 และให้ความร้อนที่ 250°C สอดคล้องกับงานวิจัยที่เคยรายงานไว้โดยต้องเตรียมแกลมมาอะลูมินาจากโบซ์ไมท์ใน [11 - 15]

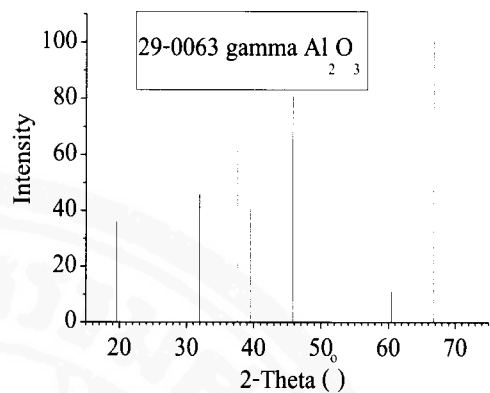
3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

นำโบไซด์ที่เตรียมจาก อะลูมินัมไนเตรทมาทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 - 900°C แล้ววิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X - ray diffraction จะได้ XRD patterns ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งเมื่อนำไปเทียบกับ JCPDS files พบว่า XRD patterns สอดคล้องกับแกมมาอะลูมินา (JCPDS files 29-0063) ดังแสดงในรูปที่ 5 และเคลตาอะลูมินา (JCPDS files 04-0877) ดังแสดงในรูปที่ 6

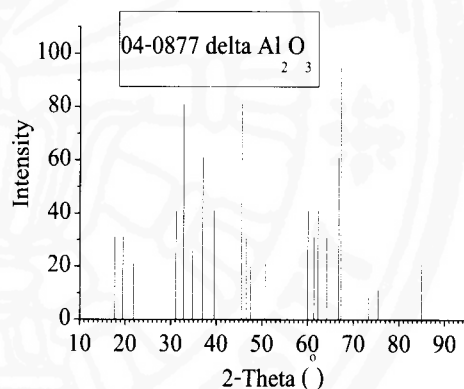
จากรูปที่ 5 และ 6 เห็นว่า XRD patterns ของทั้งแกมมาและเคลตาอะลูมินามีความคล้ายคลึงกันมากแต่มีความแตกต่างกันตรงบริเวณของ 2-Theta ในช่วง 31-32° และช่วง 60 - 64° พีกของเคลตาอะลูมินาจะให้ความเข้มมากกว่าแกมมาอะลูมินา ซึ่งลักษณะของพีกใน 2 ช่วงนี้จะเริ่มปรากฏในช่วงของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C และความเข้มที่สูงขึ้นจนเห็นได้อย่างชัดเจนที่ 900°C นั่นคือที่อุณหภูมิ 800 - 900°C จะมีลักษณะของวัฏภาคแกมมาและเคลตาผสมกันอยู่ในขณะที่ 500 - 700°C นั้นมีลักษณะของแกมมาเพียงอย่างเดียว



รูปที่ 4 XRD patterns ของแกมมาอะลูมินาและเคลตาอะลูมินาที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้สารตั้งต้นเป็น $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

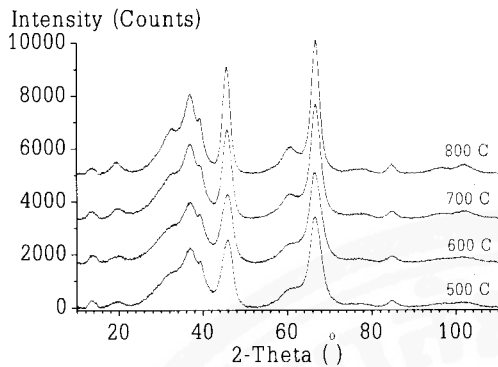


รูปที่ 5 XRD pattern มาตรฐานของแกมมา อะลูมินา



รูปที่ 6 XRD pattern มาตรฐานของเคลตาอะลูมินา

เนื่องจากงานวิจัยนี้ ต้องการเตรียมแกมมาอะลูมินาดังนั้นในการเตรียมแกมมาอะลูมินาจากอะลูมินัมฟอยล์จะตัดการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C ออก



รูปที่ 7 XRD patterns ของแกมมาอะลูมินาและเคลตาอะลูมินาที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นอะลูมินัมฟอสเฟต

สำหรับแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากอะลูมินัมฟอสเฟตเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 - 800°C ได้ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction ได้ผลตามรูปที่ 7 ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกันกับการเตรียมแกมมาอะลูมินาจากอะลูมินัมไนเตรท คือ ที่อุณหภูมิ 500-700°C ได้แกมมาอะลูมินา สำหรับ 800°C ได้วัฏจักรผสมระหว่างแกมมาอะลูมินาและเคลตาอะลูมินา

3.3 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของแกมมาอะลูมินา

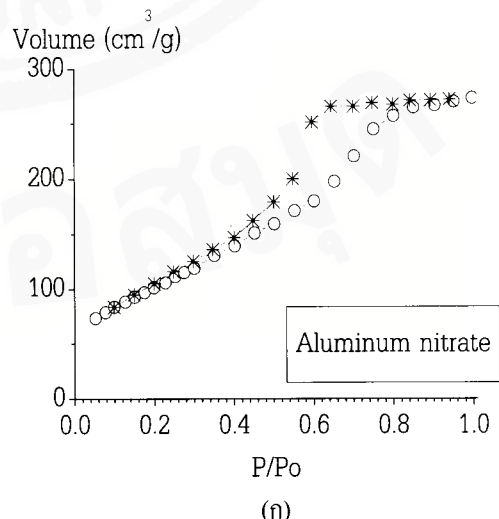
ด้วยเทคนิค BET

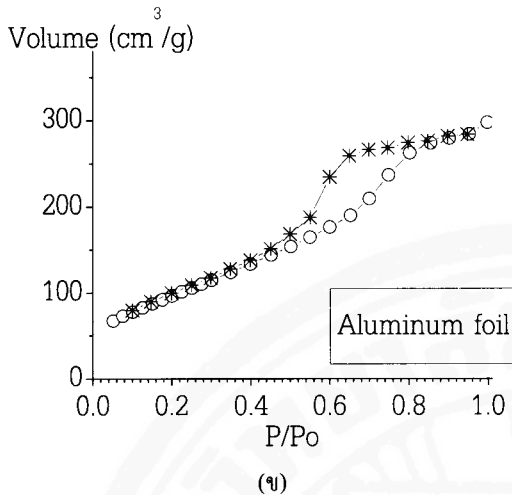
เมื่อนำแกมมาอะลูมินามาวิเคราะห์การดูดซับเชิงฟิสิกส์พบว่าแกมมาอะลูมินาที่ได้จากการแคลไซน์ทุกอุณหภูมิมีย Hysteresis loop อันเนื่องมาจากปรากฏการณ์ capillary condensation เกิดขึ้นทุกอุณหภูมิ (รูปที่ 8) แสดงว่าแกมมาอะลูมินาที่เตรียมขึ้นมานั้นมีรูพรุนเกิดขึ้นจากพื้นที่ผิวตาม BET ดังตารางที่ 1 เห็นได้อย่างชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจะลดลงทั้งแกมมาอะลูมินาที่เตรียมได้จากอะลูมินัมไนเตรทและอะลูมินัมฟอสเฟตทั้งนี้เนื่องจากเกิดการหลอมรวมตัวเข้ามาของแกมมาอะลูมินาจนทำให้พื้นที่ผิวลดลงแต่เมื่อสังเกตแนวโน้มในการลดลงของพื้นที่ผิวตามอุณหภูมิตามรูปที่ 7 พบว่าแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากอะลูมินัมไนเตรทมีอัตราการลดลงของพื้นที่ผิว

ที่รวดเร็วกว่าแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากอะลูมินัมฟอสเฟต นั่นคือ แกมมาอะลูมินา ที่เตรียมจาก อะลูมินัมฟอสเฟต อันเนื่องมาจากองค์ประกอบของสารตั้งต้น (ดูในข้อที่ 2.2) กล่าวคืออะลูมินัมไนเตรทมีปริมาณโลหะหนัก ($Fe \leq 0.002\%$ และ $Pb \leq 0.05\%$) ในปริมาณที่น้อยกว่าอะลูมินัมฟอสเฟต ($Fe 0.5 - 1.5\%$, $Si 0.1 - 0.7\%$, $Mn 0.02 - 1.5\%$ และ $Cu \leq 0.2\%$) ซึ่งโลหะหนักเหล่านี้จะช่วยยับยั้งการเติบโตของเกรน (Grain growth inhibition) [19] ของแกมมาอะลูมินาเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้แกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากอะลูมินัมฟอสเฟต มีการลดลงของพื้นที่ผิวเมื่อได้รับความร้อนน้อยกว่าแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากอะลูมินัมไนเตรท

ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวของแกมมา อะลูมินา

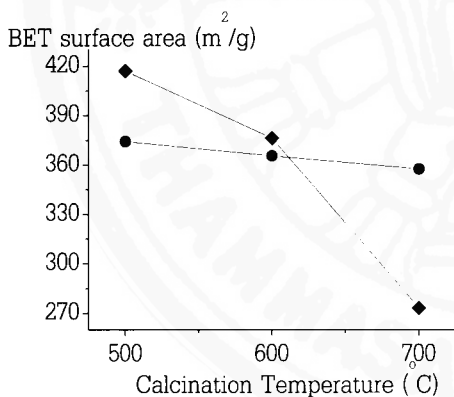
อุณหภูมิ (°C)	พื้นที่ผิวตาม BET (m ² /g) ของแกมมาอะลูมินาที่ได้จากสารตั้งต้นแต่ละชนิด	
	อะลูมินัมไนเตรท	อะลูมินัมฟอสเฟต
500	417.1	374.3
600	376.2	365.5
700	273.1	357.4





รูปที่ 8 Adsorption - Desorption isotherm plots ของแกมมาอะลูมินาจากการเตรียมที่อุณหภูมิ 600°C (ก) เตรียมจากอะลูมินัมไนเตรทและ (ข) เตรียมจากอะลูมินัมฟอสเฟต

(-O- Adsorption และ -* Desorption)



รูปที่ 9 พื้นที่ผิวตาม BET ของแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากอะลูมินัมไนเตรท (◆) และอะลูมินัมฟอสเฟต (●)

4. สรุปผลการทดลอง

โบรไมต์สามารถตกตะกอนจาก $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ กับ NH_4OH ได้ที่ pH 8 แต่ถ้า pH ต่ำกว่านี้จะได้ NH_4NO_3 ผสมอยู่ในปริมาณมาก เนื่องจากเป็น pH ที่เหมาะสมในการ

ตกตะกอน NH_4NO_3 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปเป็น 250°C ความเป็นผลึกของโบรไมต์เพิ่มมากขึ้น

แกมมาอะลูมินาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 500 - 700°C ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้จะเริ่มเปลี่ยนวัฏภาคเป็นเคลตาอะลูมินาแทน

แกมมาอะลูมินาที่เตรียมได้จากอะลูมินัมฟอสเฟตมีการลดลงของพื้นที่ผิวสูงกว่าแกมมาอะลูมินาที่เตรียมจากอะลูมินัมไนเตรทเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทั้งนี้อาจเนื่องมาจากโลหะหนักที่ปนอยู่ในอะลูมินัมฟอสเฟตในปริมาณที่มากกว่าอะลูมินัมไนเตรท ซึ่งเป็นตัวยับยั้งการหลอมรวมตัวของเม็ดเกรนในแกมมาอะลูมินาจนพื้นที่ผิวลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนวิจัยเสริมหลักสูตรมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ พ.ศ. 2547 ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัยในครั้งนี้ ขอขอบคุณ อ.ยิ่งยศ อินฟ้าแสง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ที่ให้ความช่วยเหลือทางด้านเทคนิค X-ray diffraction และนางสาวกชพรรณ นราวีรวุฒิ ผู้ช่วยวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] L.P. Cook, Phase Equilibria of Alumina, pp. 49 - 71, In L.D. Hart (Ed.), Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, The American Ceramic Society, Inc., United State of America, 1990.
- [2] L.H. Baumgardner, World Production and Economics of Alumina Chemicals, pp. 7 - 9, In L.D. Hart (Ed.), Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, The American Ceramic Society, Inc., United State of America, 1990.
- [3] I. Chorkendorff and J.W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 1st ed.,

- Wiley – VCH GmbH & Co. KGaA, the Federal of Germany, 192 – 193 p., 2003.
- [4] F.Klose, T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel – Morgenstern, Y. Suchorski, M. Piorkowska and H. Weiss, Active Species on γ - Alumina – Supported Vanadia Catalysts: Nature and Reducibility, *Journal of Catalysis*, 247, 176 – 193, 2007.
- [5] B.M.Reddy, K.N. Rao, G.K. Reddy and P. Bharali, Characterization and Catalytic Activity of $V_2O_5/Al_2O_3 - TiO_2$ for Selective Oxidation of 4 – Methylanisole, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253, 44 – 51, 2006.
- [6] M.O. Guerrero – Perez, J. Janas, T. Machej, J. Haber, A.E. Lewandowska J.L.G. Fierro and M.A. Banares, Selective Destruction of Nitrogen – Containing Organic Volatile Compounds over Sb – V – O Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 85 – 93, 2007.
- [7] J. Zhang, J. Chen, J. Ren and Y. Sun, Chemical Treatment of γ - Al_2O_3 and Its Influence on The Properties of Co – based Catalysts for Fisher – Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 243, 121 – 133, 2003.
- [8] M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt, M. Schneider, M. -M. Pohl and R. Fricke, The Effect of Hydrogen on The Selective Catalytic Reduction of NO in Excess Oxygen over Ag/Al_2O_3 , *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 261 – 274, 2004.
- [9] E. Heracleous, A.A. Lemonidou and J.A. Lercher, Mechanistic Features of The Ethane Oxidative Dehydrogenation by in situ FTIR Spectroscopy over a MoO_3/Al_2O_3 Catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 264, 73 – 80, 2004.
- [10] S.H. Vaidya, C.V. Rode and R.V. Chaudhari, Bifunctional Pt – Sn/ γ - Alumina Catalyst for Highly Selective Liquid Phase Hydrogenation of Diethyl Succinate to γ - Butyrolactone, *Catalysis Communications*, 8, 340 – 344, 2007.
- [11] K. Wefers, Nomenclature, Preparation and Properties of Aluminum Oxides, Oxide Hydroxides and Trihydroxides, pp. 13 – 22, In L.D. Hart (Ed.), *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, The American Ceramic Society, Inc., United State of America, 1990.
- [12] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen and H. Toulhoat, Theoretical Study of The Dehydration Process of Boehmite to γ - Alumina, *J. Phys. Chem. B*, 105, 5121 – 5130, 2001.
- [13] P.S. Santos, H.S. Santos and S.P. Toledo, Standard Transition Aluminas: Electron Microscopy Studies, *Material Research*, 3, 104 – 114, 2000.
- [14] M.L. Guzman – Castillo, X. Bokhimi, A. Toledo – Antioio, J. Salmones – Blasquez and Hernandez – Beltran, Effect of boehmite Crystallite Size and Streaminh on Alumina Properties, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2099 – 2106, 2001.
- [15] Z. Zhang, R.W. Hicks, T.R. Pauly and T.J. Pinnavaia, Mesoporous Structures of γ - Al_2O_3 , *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1592 – 1593, 2002.
- [16] X. Wang, G. Lu, Y. Wang and Y. Guo, Preparation of High Thermal – Stable Alumina by Reverse Microemulsion Method, *Materials Chemistry and Physics*, 90, 225 – 229, 2005.
- [17] M.A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu and E.L. Dreizin, Effect of Polymorphic Phase Transformations in Al_2O_3 Film on Oxidation

- Kinetics of Aluminum Powders, Combustion and Flames, 140, 310 – 318, 2005.
- [18] A.M. de Aguilar Cruz and J.G. Eon, Boehmite – Supported Vanadium Oxide Catalysts, Applied Catalysis A: General, 167, 203 – 213, 1998.
- [19] B. Bloch, B.G. Ravi and R. Chaim, Stabilization of Transition Alumina and Grain Growth Inhibition in Ultrafine Al_2O_3 – 5wt. % SrO Alloy, Materials Letters, 42, 61–65, 2000.

