

การตรวจคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี Characterization of Heterogeneous Catalyst via Spectroscopic Technique

อาทิตย์ อัสวสุชี*

ห้องปฏิบัติการวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุนาโนเพื่อพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม
สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน
อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

Artit Ausavasukhi*

Research Laboratory of Catalysts and Nanomaterials for Renewable Energy Development and
Environmental Conservation, Program in Applied Chemistry, Faculty of Sciences and Liberal Arts,
Rajamangala University of Technology Isan, Mueang, Nakhon Ratchasima 30000

บทคัดย่อ

เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีซึ่งประกอบด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการตรวจคุณลักษณะเคมีพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์และอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยา เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีช่วยให้บรรลุถึงเป้าหมายในการได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้นและปรับปรุงกระบวนการเร่งปฏิกิริยาจากความเข้าใจพื้นฐานที่ดีขึ้นของเคมีพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา บทความนี้จะบรรยายถึงการตรวจคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีเพื่อให้ได้ข้อมูลของตำแหน่งที่ว่างไวในการเร่งปฏิกิริยา การดำเนินไปภายใต้การเร่งปฏิกิริยา รวมถึงเสถียรภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

คำสำคัญ : การตรวจคุณลักษณะ; เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี; ตัวเร่งปฏิกิริยา

Abstract

Spectroscopic technique including UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (IR), and nuclear magnetic resonance (NMR) is highly effective for characterization of the surface chemistry of heterogeneous catalyst and the interaction between adsorbed molecules and the catalysts. This spectroscopic technique can provide major assistance in reaching the goals of better catalysts and improved catalytic processes, from a better fundamental understanding of

catalyst surface chemistry. The catalyst characterization with spectroscopic technique in order to obtain information of the active sites, reaction coordination, stability, and deactivation of catalyst is focused on this article.

Keywords: characterization; spectroscopic technique; catalyst

1. บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการมาอย่างต่อเนื่องในกระบวนการอุตสาหกรรม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดปริมาณของเสีย และใช้พลังงานที่ต่ำลงในกระบวนการผลิต งานวิจัยทางการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา การศึกษาโครงสร้าง และกลไกในการเร่งปฏิกิริยาจึงก้าวหน้ามาเป็นลำดับ การตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ทราบถึงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา การเลือกสรรผลิตภัณฑ์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา เสถียรภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี (spectroscopic technique) เป็นการศึกษาอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave) กับสสาร (matter) โดยพิจารณาสมบัติของสสารก่อนและหลังการเกิดอันตรกิริยากับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิซิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับการวัดการดูดกลืน (absorption) หรือการคาย (emission) คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอัลตราไวโอเลต (ultraviolet; UV) และช่วงวิซิเบิล (แสงที่มองเห็นได้) (visible; Vis) ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับของพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (infrared spectroscopy) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบและศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร โดยวัด

การดูดกลืนคลื่นอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล

เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (nuclear magnetic resonance) เป็นเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีที่ศึกษาอันตรกิริยาของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของนิวคลีไอ โดยนิวคลีไอของธาตุบางชนิดเท่านั้นที่สามารถตรวจวัดด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ กล่าวคือจะต้องมีเลขสปินที่มีค่ามากกว่าศูนย์ ($I > 0$) ซึ่งจะตอมันจะต้องมีเลขมวล (atomic mass) และเลขอะตอม (atomic number) ที่ไม่เป็นเลขคู่ เช่นในกรณีของ ^1H , ^2H , ^{13}C และ ^{35}Cl

เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่มีศักยภาพเป็นอย่างยิ่งในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถใช้ศึกษาตำแหน่งที่ว่องไว กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกปรับสภาพ และระหว่างการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงเสถียรภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา บทความนี้จะได้ยกตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิซิเบิลสเปกโทรสโกปี เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ในการตรวจคุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การวิเคราะห์ตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

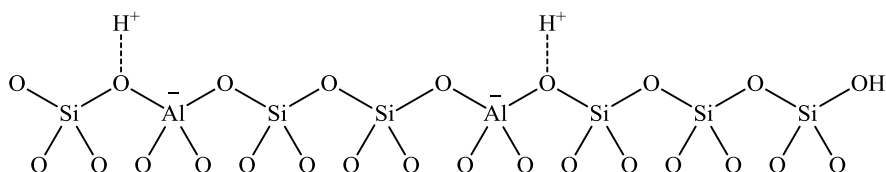
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นตำแหน่งกรด (acid site) ตำแหน่งเบส (basic site)

รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นตำแหน่งโลหะ (metal sites) สามารถใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีวิเคราะห์ตำแหน่งที่ว่างไว้ได้โดยตรง หรือใช้การดูดซับของโมเลกุล (probe molecule) เพื่อศึกษาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างตำแหน่งว่างไว้นั้นกับโมเลกุลที่ถูกดูดซับ ซึ่งในขั้นตอนการทดลองจะต้องทำความสะอาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษาด้วยการให้ความร้อน และการดึงโมเลกุลที่ถูกดูดซับออกด้วยระบบสุญญากาศ ก่อนที่จะป้อนตัวดูดซับที่ต้องการศึกษาเข้ามาในระบบโดยสามารถควบคุมความ

ดันได้จากการปรับอัตราการไหลของแก๊ส พร้อมกับใช้ระบบสุญญากาศ

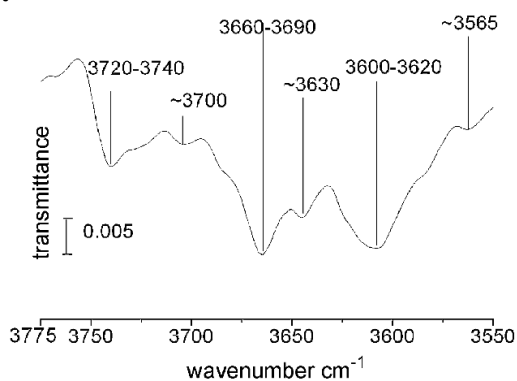
1.1 การวิเคราะห์ตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

Jin และคณะ [1] ได้ศึกษาดำเนินการของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ซึ่งซีโอไลต์เป็นสารอลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) ที่เกิดขึ้นจากหน่วยย่อยของ SiO_4^- และ AlO_4^- โดยการเชื่อมต่อกับออกซิเจนเป็นโครงสร้างเตตระฮีดรอล (tetrahedral) (รูปที่ 1)



รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ซึ่งมีโปรตอนเป็นไอออนสำหรับดุลประจุและมีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิล

เมื่อนำซีโอไลต์ HZSM-5 ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีให้ผลการทดลองดังรูปที่ 2



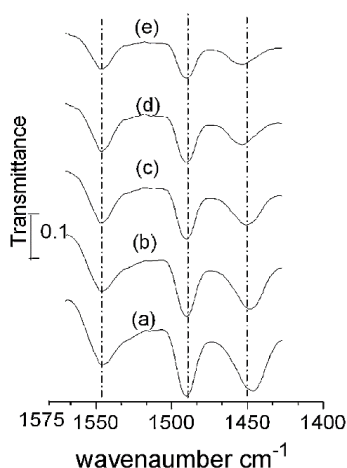
รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ผ่านการไล่ไอน้ำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส [1]

จากรูปที่ 2 จะพบแถบการสั่นของกรดบรอนสเตด (Brønsted acid site; $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}\equiv$) ที่

เลขคลื่น 3600-3620 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งแสดงตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่เกิดจากโปรตอน (proton; H^+) ซึ่งทำหน้าที่เป็นไอออนประจุบวกไปดุลประจุลบที่เกิดขึ้นจากอลูมิเนียมเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึก (framework) ของซีโอไลต์ [2] ในขณะที่แถบการสั่นที่เลขคลื่น 3660-3690 เซนติเมตร⁻¹ จะแสดง Al-O-H ซึ่งเป็นโครงสร้างพิเศษ (extraframework) ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของผลึกซีโอไลต์ และแถบการสั่นที่เลขคลื่น 3720-3740 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งแสดงหมู่ปลายของไฮดรอกซิล ($\text{Si}-\text{O}-\text{H}$) และยังปรากฏแถบการสั่นเล็ก ๆ ที่เลขคลื่น ~3565, ~3630 และ ~3700 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลที่มีลักษณะแตกต่างกัน

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสามารถใช้แสดงตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ได้ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของพันธะของ

หมู่ O-H บนอะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังสามารถพิจารณาความแรงของกรด (acid strength) และปริมาณกรด (acidity) ได้จากตำแหน่งของแถบการสั่นและพื้นที่ใต้พีกของแถบการสั่นตามลำดับ โดยแถบการสั่นที่ปรากฏที่เลขคลื่นต่าง ๆ จะแสดงค่าพลังงานพันธะระหว่าง O-H ถ้าแถบการสั่นปรากฏที่เลขคลื่นสูงแสดงว่ามีพันธะที่แข็งแรงและเป็นกรดอ่อน (กรดที่มีความแรงของกรดต่ำ) ในทางตรงกันข้ามถ้าแถบการสั่นปรากฏที่เลขคลื่นต่ำกว่าแสดงว่ามีพันธะ O-H ที่แข็งแรงน้อยกว่าและเป็นกรดแก่ (กรดที่มีความแรงของกรดสูง) และถ้าแถบการสั่นมีพื้นที่ใต้พีกมากแสดงว่ามีปริมาณของกรดชนิดนั้น ๆ สูง



รูปที่ 3 อินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ผ่านการดูดซับไพริดีนและนำมาเพิ่มอุณหภูมิเพื่อศึกษาการคายซับที่อุณหภูมิ (a) 125 องศาเซลเซียส (b) 150 องศาเซลเซียส (c) 200 องศาเซลเซียส (d) 300 องศาเซลเซียส และ (e) 450 องศาเซลเซียส [1]

นอกจากการวิเคราะห์ตำแหน่งกรดด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีได้โดยตรงยังสามารถวิเคราะห์ตำแหน่งกรดบรอนสเตดหรือตำแหน่งกรด

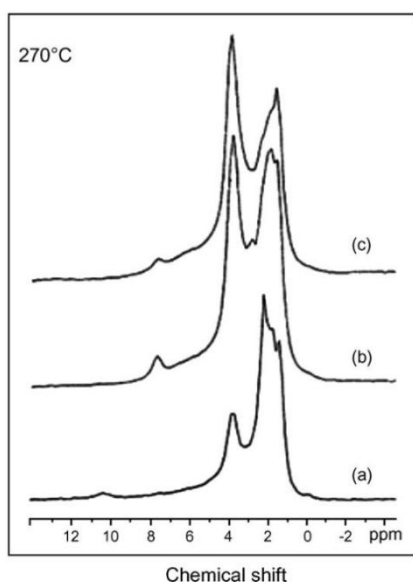
ลิวอิส (Lewis acid site) ได้จากการศึกษาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเกิดการดูดซับระหว่างโมเลกุลที่เป็นเบส เช่น ไพริดีน (pyridine; C_5H_5N) กับตำแหน่งกรด ดังแสดงในรูปที่ 3

จากรูปที่ 3 เมื่อวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีไพริดีนดูดซับอยู่บนตำแหน่งกรด จะปรากฏแถบการสั่น 3 แถบที่เลขคลื่น 1450 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการสั่นแบบยืด (stretching vibration) ของ C-C ในโมเลกุลของไพริดีนที่เกิดการดูดซับเนื่องจากตำแหน่งกรดลิวอิส ที่เลขคลื่น 1540 เซนติเมตร⁻¹ แสดงการสั่นแบบยืดของ C-C ในโมเลกุลของไพริดีนที่เกิดการดูดซับทางเคมีเนื่องจากตำแหน่งกรดบรอนสเตดเกิดเป็นไพริดีเนียมไอออน (pyridinium ion) และที่เลขคลื่น 1490 เซนติเมตร⁻¹ แสดงไพริดีนสปีชีส์ที่เกิดอันตรกิริยากับทั้งกรดลิวอิสและกรดบรอนสเตด เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นพบว่าแถบการสั่นที่เลขคลื่น 1450 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งแสดงอันตรกิริยาของไพริดีนที่เกิดการดูดซับเนื่องจากตำแหน่งกรดลิวอิสมีค่าลดลงอย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบกับที่เลขคลื่น 1490 และ 1540 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลของไพริดีนที่เกิดการดูดซับจะเกิดการคายซับได้ โดยอันตรกิริยาระหว่างไพริดีนกับตำแหน่งกรดลิวอิสมีค่าต่ำทำให้เกิดการคายซับได้มาก และอาจสรุปได้ว่าตำแหน่งกรดลิวอิสในตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีความแรงของกรดต่ำกว่าตำแหน่งกรดบรอนสเตด และตำแหน่งกรดลิวอิส-บรอนสเตดที่ทำหน้าที่ร่วมกัน การประยุกต์เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิร่วมกับเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์มากขึ้นในการศึกษาดำเนินการที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีช่วยยืนยันตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอันตรกิริยากับไพริดีนได้ โดยสังเกตได้จากแถบการสั่นที่ปรากฏ และ

การเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดจากความเข้มข้นของการสั่น

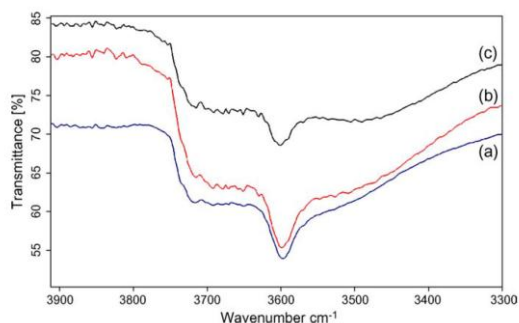
อาทิตย์ และตะวัน [3] ได้ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 และซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ได้รับการเติมแต่งเกลือด้วยวิธีการฝังตัว (impregnation) ทั้งที่ไม่ผ่านการปรับสภาพด้วยไอน้ำ ([Ga]HZSM-5) และผ่านการปรับสภาพด้วยไอน้ำ (st-[Ga]HZSM-5) ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดของแข็งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 $^1\text{H-NMR}$ ของ (a) HZSM-5 (b) [Ga]HZSM-5 และ (c) st-[Ga]HZSM-5 [3]

จากรูปที่ 4a แสดง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ HZSM-5 ที่ปรากฏฟีกของการเลื่อนทางเคมี (chemical shift) ที่ 1.5-2.3 ppm ซึ่งแสดงหมู่ไฮดรอกซิลที่ไม่สมบูรณ์ของโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ การเลื่อนทางเคมีที่ 3.9 ppm ซึ่งแสดงตำแหน่งกรดบรอนสเตดในซีโอไลต์ ($\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$) และฟีกที่ตำแหน่ง 10.4 ppm ซึ่งอาจเป็นแอมโมเนียมไอออนที่

คงค้างในซีโอไลต์ เมื่อพิจารณารูปที่ 4b และ 4c ซึ่งแสดง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังการเติมแต่งเกลือลงในซีโอไลต์ พบว่าซีโอไลต์ทั้งที่ไม่ผ่านและผ่านการปรับสภาพด้วยไอน้ำ (steaming) มีตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่เพิ่มขึ้น และมีการเลื่อนไปที่ตำแหน่ง 3.7 ppm ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นเกิดขึ้นจากการแทรกตัวของเกลือเข้าไปในโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ ($\equiv\text{Si-OH-Ga}\equiv$) สอดคล้องกับการลดลงของฟีกที่แสดงความไม่สมบูรณ์ในผลึกของซีโอไลต์ (1.5-2.3 ppm) นอกจากนี้ยังพบฟีกที่ตำแหน่ง 7.7 ppm ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็น $\text{GaO}(\text{OH})$ ที่อยู่นอกโครงร่างผลึกของซีโอไลต์ เมื่อเปรียบเทียบผลของการปรับสภาพด้วยไอน้ำ (รูปที่ 4c) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วยไอน้ำ (st-[Ga]HZSM-5) ให้ผลของการแทรกตัวของเกลือในโครงร่างผลึกของซีโอไลต์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งพิจารณาได้จากการลดลงของฟีกที่ตำแหน่ง 1.5-2.3 และ 7.7 ppm แต่มีฟีกที่ตำแหน่ง 3.7 ppm เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (รูปที่ 5) ซึ่งแถบการสั่นของกรดบรอนสเตด (Brønsted acid site; $\equiv\text{Si-OH-Al}\equiv$) ที่เลขคลื่น ~ 3600 เซนติเมตร $^{-1}$ ของ st-[Ga]HZSM-5 และ [Ga]HZSM-5 มีค่าสูงกว่าของ HZSM-5

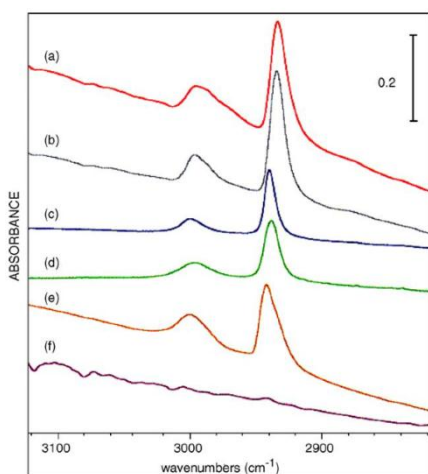


รูปที่ 5 อินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของ (a) st-[Ga]HZSM-5 (b) [Ga]HZSM-5 และ (c) HZSM-5 [3]

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์และเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีในการแสดงตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นของ HZSM-5 ภายหลังจากการเติมแต่งเกลือ โดยพิจารณาจากฟีกของการเลื่อนทางเคมีและแถบการสั่น ซึ่งการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมแต่งเกลือจะมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งที่ว่องไวและมีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

1.2 การวิเคราะห์ตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

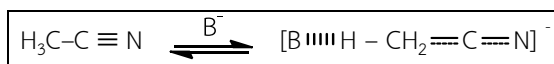
ตะวัน และคณะ [4] ได้ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ที่ได้รับปรับปรุงให้มีสมบัติเป็นเบสโดยการแลกเปลี่ยนไอออน และวิเคราะห์ตำแหน่งเบสโดยศึกษาการดูดซับของอะซิโตนไนโตรล์และนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีให้ผลการทดลองดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 อินฟราเรดสเปกโทรสโคปีซึ่งแสดงแถบการยืดของ C-H ของอะซิโตนไนโตรล์ที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง (a) CsNaX-CsOH, (b) CsNaX, (c) CsNaEMT-CsOH, (d) CsNaY-CsOH, (e) NaX และ (f) Na-silicalite [4]

จากรูปที่ 6 อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นจากการดูดซับทางเคมีของอะซิโตนไนโตรล์และตำแหน่งเบสเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงความยาวพันธะของ C-H ในโมเลกุลของอะซิโตนไนโตรล์ กล่าวคือ ถ้าอะซิโตนไนโตรล์ดูดซับบนตำแหน่งเบสที่มีความแรงสูง จะส่งผลทำให้ความแข็งแรงของพันธะ C-H ลดลง หรือความยาวระหว่างพันธะ C-H มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากตำแหน่งเบสสามารถดึงดูไฮโดรเจน (สมการที่ 1) ได้มากขึ้น เป็นผลให้แถบการสั่นของพันธะ C-H ที่เลขคลื่น ~2940 เซนติเมตร⁻¹ มีค่าเลื่อนไปทางที่มีเลขคลื่นลดลง ดังรูปที่ 6

สมการที่ 1

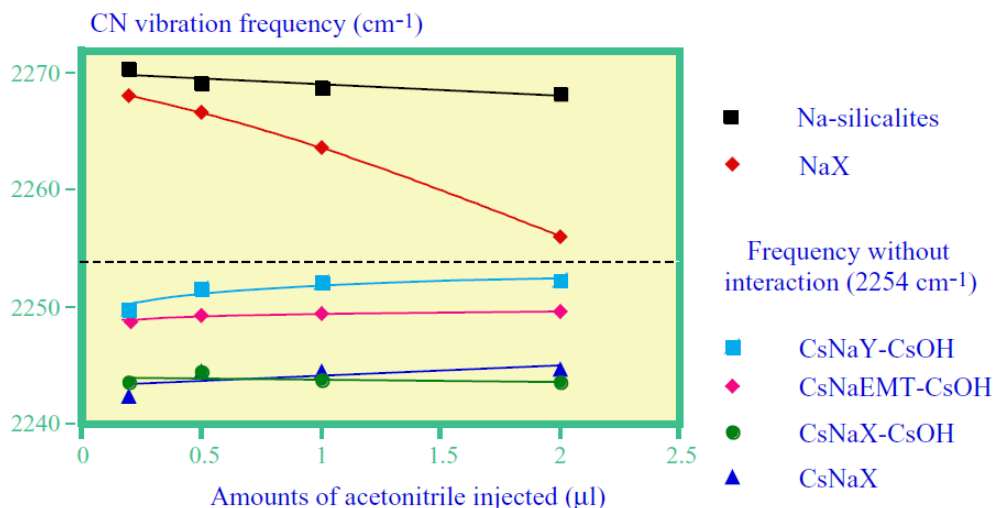


จากรูปที่ 6 ตัวเร่งปฏิกิริยา CsNaX-CsOH ซึ่งเตรียมได้จากการแลกเปลี่ยนไอออนของ Cs⁺ ในซีโอไลต์ NaX และมี CsOH ที่มากเกินไปให้แถบการสั่นของพันธะ C-H ที่เลขคลื่นต่ำที่สุดจึงเป็นเบสที่แรงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา CsNaX, CsNaEMT-CsOH, CsNaY-CsOH, NaX และ Na-silicalite

จากรูปที่ 7 เมื่อพิจารณาแถบการสั่นของหมู่ C≡N ในอะซิโตนไนโตรล์ที่ดูดซับบน Na-silicalite และ NaX ซึ่งปรากฏที่เลขคลื่น 2270 และ 2268 เซนติเมตร⁻¹ ตามลำดับพบว่ามีความสูงกว่าอะซิโตนไนโตรล์ที่ไม่มีอันตรกิริยากับตัวดูดซับ (2254 เซนติเมตร⁻¹) และเมื่อมีปริมาณการดูดซับอะซิโตนไนโตรล์เพิ่มขึ้นจะทำให้แถบการสั่นของหมู่ C≡N มีค่าลดลง ในทางตรงกันข้ามแถบการสั่นของหมู่ C≡N ในอะซิโตนไนโตรล์ที่ดูดซับบนซีโอไลต์ที่มีซีเลียมไอออนเป็นไอออนสำหรับดุลประจุจะมีค่าต่ำกว่าอะซิโตนไนโตรล์ที่ไม่มีอันตรกิริยากับตัวดูดซับ และเมื่อปริมาณการดูดซับของอะซิโตนไนโตรล์เพิ่มขึ้นจะทำให้แถบการสั่นของหมู่ C≡N มีค่า

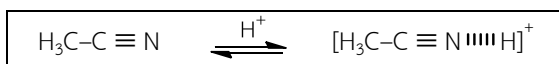
เพิ่มขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ว่าในกรณีของ Na-silicalite และ NaX อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นกับอะซิโตนไนไตรล์กับตำแหน่งกรดลิวอิส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้แถบความถี่ของการสั่นของพันธะ $C\equiv N$ มีค่า

เพิ่มขึ้นเนื่องจากการให้คู่อิเล็กตรอนของไนโตรเจนแก่ตำแหน่งกรดลิวอิสเป็นผลให้ความยาวพันธะลดลง ซึ่งเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของอะซิโตนไนไตรล์กับโปรตอน (สมการที่ 2) และไอออนของธาตุทรานซิชัน

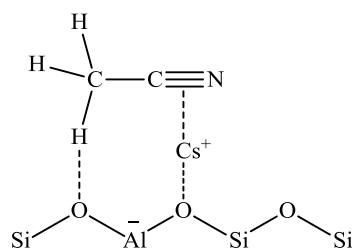


รูปที่ 7 การเปลี่ยนแปลงแถบการสั่นของ CN เมื่อเพิ่มปริมาณการดูดซับของอะซิโตนไนไตรล์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ [4]

สมการที่ 2



อย่างไรก็ตาม ในกรณีของซีโอไลต์ที่มีซีเซียมไฮดรอกไซด์เป็นไอออนสำหรับดุลประจุไม่ได้เกิดปรากฏการณ์เช่นนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสสูงกว่า และมีการเพิ่มการกระจายอิเล็กตรอนในพันธะเนื่องจากอันตรกิริยาของแอลฟา-ไฮโดรเจนกับโครงสร้างผลึกที่เป็นเบสของซีโอไลต์ (สมการที่ 1) และอาจเกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาของหมู่ CN กับซีเซียมซึ่งทำหน้าที่เป็นไอออนสำหรับดุลประจุ ดังแสดงในรูปที่ 8



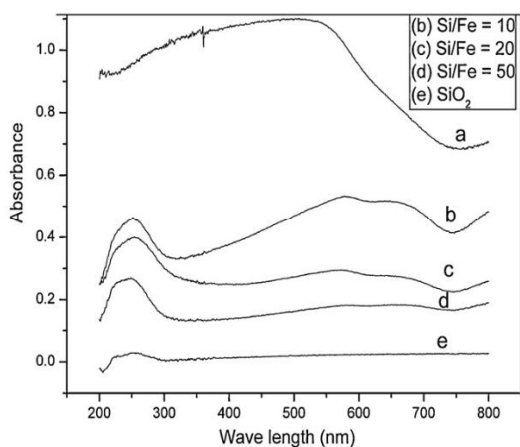
รูปที่ 8 โครงร่างผลึกของซีโอไลต์ (อย่างย่อ) ซึ่งมีซีเซียมเป็นไอออนสำหรับดุลประจุเกิดอันตรกิริยากับอะซิโตนไนไตรล์

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถใช้การดูดซับอะซิโตนไนไตรล์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

เบสชนิดต่างๆ แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีเพื่อวิเคราะห์ความแรงของตำแหน่งเบสในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ โดยพิจารณาจากแถบการสั่นของพันธะ C-H และพันธะ C≡N ในโมเลกุลของอะซีโตไนไตรล์ โดยซีโอไลต์ที่มีไอออนดูลประจุขนาดใหญ่ เช่น ซีเซียมไอออนจะทำให้ซีโอไลต์มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นเบสเนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่อยู่ที่โครงสร้างผลึกของซีโอไลต์

1.3 การวิเคราะห์ตำแหน่งโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา

Panda และคณะ [5] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนซิลิกา ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) ที่มีอัตราส่วนของเหล็กต่อซิลิกาที่แตกต่างกันเพื่อนำมาใช้กำจัดสีของเมทิลออเรนจ์ (methyl orange; MO) โดยใช้กระบวนการเฟ้นต้นออกซิเดชัน จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิชิเบิลสเปกโตรสโคปีให้ผลการทดลองดังรูปที่ 9



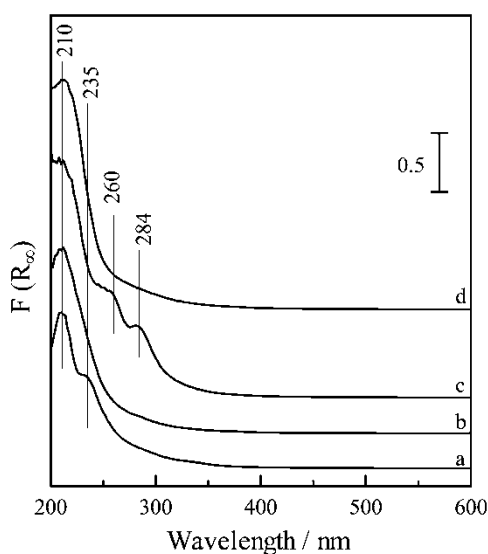
รูปที่ 9 สเปกตรากการดูดกลืนของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Si/Fe = 10), (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Si/Fe = 20), (d) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Si/Fe = 50) และ (e) SiO_2 [5]

จากรูปที่ 9a พบว่า $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ให้พีกของการดูดกลืนเป็นช่วงกว้างที่ความยาวคลื่น 320-700 นาโนเมตร โดยให้พีกของการดูดกลืนสูงสุดที่ 560 นาโนเมตร ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนซิลิกา ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) ที่ถูกเตรียมขึ้นมาให้มีอัตราส่วนของ Si/Fe แตกต่างกันให้พีกของการดูดกลืนที่เด่นชัดในช่วง 210-330 นาโนเมตร (รูปที่ 9b-d) ซึ่งสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดขึ้นจากการดูดกลืนของเหล็กที่อยู่ในรูปเตตระไฮดรอล (FeO_4^-) ซึ่งเกิดขึ้นในขณะที่เตรียมเหล็กบนซิลิกา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไม่มีพีกการดูดกลืนที่ 560 นาโนเมตรในกรณีที่มีการเติมแต่งเหล็กในปริมาณน้อย ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าเหล็กที่อยู่บนซิลิกานั้นไม่ได้มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนขนาดใหญ่ (bulk) เหมือนเช่นในกรณีของ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ แต่สันนิษฐานว่าเหล็กในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ น่าจะเกิดการเชื่อมโยงกับซิลิกาเกิดเป็นพันธะ Fe-O-Si ในกรณีที่มีการเติมแต่งเหล็กในปริมาณที่เพิ่มขึ้นเหล็กบางส่วนสามารถรวมกันเป็นอนุภาคนาโนขนาดใหญ่และมีลักษณะการดูดกลืนคล้ายกับ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

จากผลการทดลองทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถตรวจคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนซิลิกาได้ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิชิเบิลสเปกโตรสโคปี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีการกระจายตัวของเหล็กบนซิลิกาที่ดี และมีลักษณะต่างกับเหล็กออกไซด์ซึ่งมีลักษณะเป็นอนุภาคนาโนขนาดใหญ่ โดยสังเกตจากความแตกต่างของความยาวคลื่นที่ดูดกลืน นอกจากนี้ค่าการดูดกลืน (absorbance) ยังมีปริมาณสอดคล้องกับปริมาณเหล็กที่ถูกเติมแต่งในตัวเร่งปฏิกิริยา

Shibata และคณะ [6] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเงินบนซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ซึ่งมีโครงสร้างแบบ MFI และมีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเท่ากับ 22 โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน

และสามารถเตรียมเงินในซีโอไลต์ให้มีเปอร์เซ็นต์การแลกเปลี่ยน 58 เปอร์เซ็นต์ (Ag-MFI-58) เพื่อนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ (nitrogen monoxide; NO) ด้วยโพรมิโดโดยใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกสรร (selective catalytic reduction; SCR) ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจนจากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิชิเบิลสเปกโทรสโคปีให้ผลการทดลองดังรูปที่ 10

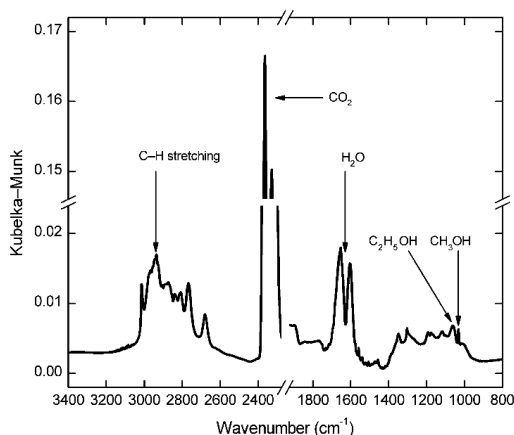


รูปที่ 10 สเปกตรากการดูดกลืนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-MFI-58 ภายหลังจากการผ่านแก๊ส (a) O_2 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง, (b) $NO + O_2 + C_3H_8$ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที, (c) $NO + O_2 + C_3H_8 + H_2$ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที, และ (d) $NO + O_2 + C_3H_8$ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ภายหลังจากขั้นตอน (c) [6] [สภาวะ : $NO = 0.1$ เปอร์เซ็นต์, $C_3H_8 = 0.1$ เปอร์เซ็นต์, $O_2 = 10$ เปอร์เซ็นต์ และ $H_2 = 0.5$ เปอร์เซ็นต์]

จากรูปที่ 10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยแก๊สออกซิเจน 10 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (รูปที่ 10a) จะพบสเปกตรากการดูดกลืนที่ 210 และ 235 นาโนเมตร ซึ่งแสดงการเปลี่ยนสถานะแทรนซิชันจาก $4d^{10}$ เป็น $4d^9 s^1$ ของไอออนเงิน (Ag^+) แต่ภายหลังจากการผ่าน NO , O_2 และ C_3H_8 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ในสภาวะที่ไม่มี H_2 พบว่าสเปกตรากการดูดกลืนที่ 235 นาโนเมตรหายไป (รูปที่ 10b) ซึ่งเกิดขึ้นจากการดูดซับของแก๊สผลิตภัณฑ์ NO_x และ H_2O บนไอออนเงิน (Ag^+) อย่างไรก็ตามเมื่อผ่านแก๊ส NO , O_2 และ C_3H_8 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ในสภาวะที่มี H_2 จะพบสเปกตรากการดูดกลืนที่ 260 และ 284 นาโนเมตรเกิดขึ้น (รูปที่ 10c) เนื่องจากการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลต-วิชิเบิลสเปกโทรสโคปีของแคตไอออนคลัสเตอร์ (cationic cluster) ซึ่งเป็นกลุ่มอะตอมที่มีประจุของ Ag_4^{2+} หรือ Ag_3^{2+} ซึ่งเป็นสปีชีส์ใหม่ที่เกิดขึ้นในระหว่างการเร่งปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกสรรภายใต้บรรยากาศของ H_2 แต่เมื่อทำการทดลองเพิ่มเติมโดยการผ่าน NO , O_2 และ C_3H_8 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ในสภาวะที่ไม่มี H_2 พบว่าสเปกตรากการดูดกลืนที่ 260 และ 284 นาโนเมตรจะหายไป (รูปที่ 10d) เหมือนกับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการผ่านแก๊สในรูปที่ 10b เมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วย โพรมิโดโดยใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกสรรให้ผลการทดลองที่แตกต่างกันขึ้นกับสปีชีส์ของตำแหน่งโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Ag-MFI-58 ได้ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิชิเบิลสเปกโทรสโคปี ซึ่งการเปลี่ยนแปลง

ตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสังเกตได้จากการปรากฏขึ้นของพีการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นที่เปลี่ยนแปลงไป และการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา



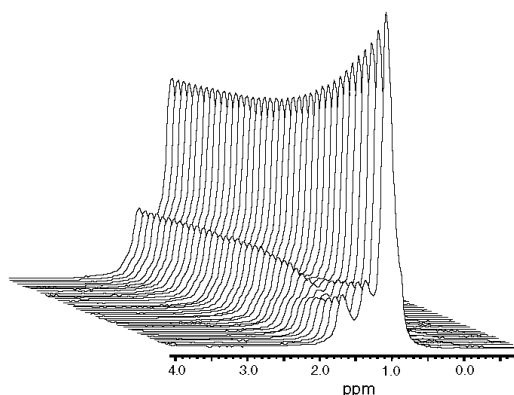
รูปที่ 11 อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของสปีชีส์แก๊สที่เกิดขึ้นจากการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt. % Rb-2 wt. % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [7]

2. การวิเคราะห์การดำเนินไปภายใต้การเร่งปฏิกิริยา

Shou และคณะ [7] ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการผลิตแอลกอฮอล์ที่มีขนาดโมเลกุลสูงขึ้นจากแก๊สสังเคราะห์ (syngas) ซึ่งเป็นแก๊สผสมระหว่างแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และแก๊สไฮโดรเจน (H_2) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมคาร์ไบด์นาโนคลัสเตอร์ (molybdenum carbide nanocluster) ซึ่งอยู่บนวัสดุรองรับอลูมินาซึ่งถูกโปรโมท (promote) ด้วยรูบิเดียมคาร์บอเนต (Rb_2CO_3) และตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค

อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีแบบดิฟฟิวส (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; DRIFT) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ตัวอย่างซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งโดยอาศัยหลักการการสะท้อน (reflection) และการเลี้ยวเบน (diffraction) ของแสงในเวลาเดียวกัน โดยให้ผลการทดลองดังรูปที่ 11

จากรูปที่ 11 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเมื่อผ่านแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วน 1:1 ลงไปในระบบเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และตรวจสอบด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีพบแถบของการสั่นของสาร CH_4 , CO_2 , H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ และ CH_3OH ซึ่งปรากฏที่เลขคลื่น 3015, 2360, 1650, 1062 และ 1030 เซนติเมตร⁻¹ ตามลำดับ



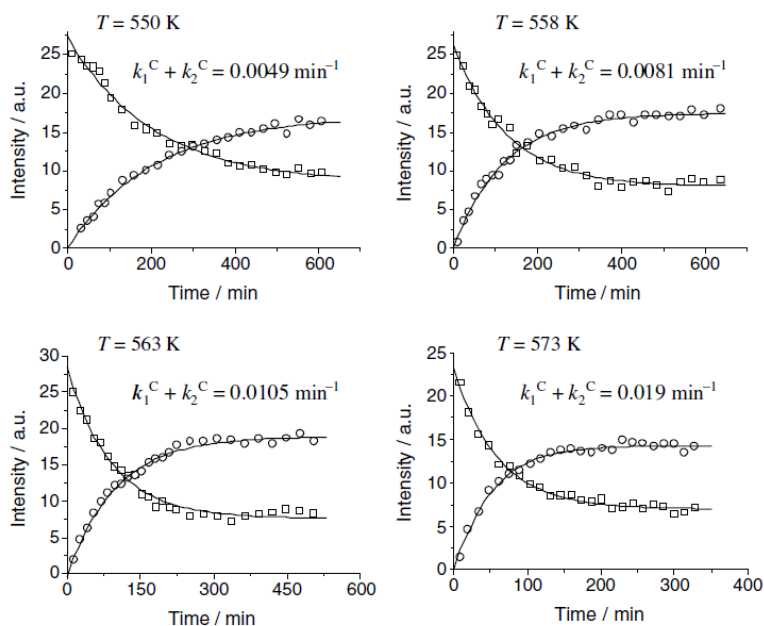
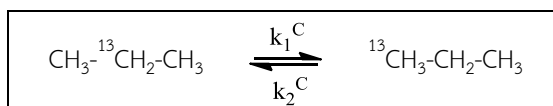
รูปที่ 12 ^1H -NMR ของโพรเพนที่มีคาร์บอนตำแหน่งที่สองเป็นคาร์บอน-13 (propane-2- ^{13}C) ที่ถูกดูดซับบน HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส สัญญาณที่ 1.0 ppm แทนหมู่เมทิล (methyl) และสัญญาณที่ 1.5 ppm แทนหมู่เมทิลีน (methylene) โดยสเปกตรัมแรกบันทึกที่เวลา 3 นาที หลังจากอุณหภูมิถึง 290 องศาเซลเซียส และจากนั้นจะบันทึกสเปกตรัมทุก 14 นาที [8]

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีช่วยยืนยันความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมคาร์ไบด์บนโนคลัสเตอร์ซึ่งอยู่บนวัสดุรองรับอลูมินาซึ่งถูกโปรโมทด้วยรูบิเดียมคาร์บอเนต (5 wt. % Rb-2 wt. % $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นได้ โดยสังเกตได้จากแถบของการสั่นที่เพิ่มขึ้น และสอดคล้องกับพันธะในโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์

Stepanov และคณะ [8] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว (scrambling) ของสารประกอบอัลเคนที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของซีโอไลต์ที่อุณหภูมิ 267-297 องศาเซลเซียส โดยใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดของแข็งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 12

จากรูปที่ 12 พบว่า $^1\text{H-NMR}$ ของโพรเพนที่มีคาร์บอนตำแหน่งที่สองเป็นคาร์บอน-13 (propane-2- ^{13}C) ที่ถูกดูดซับบน HZSM-5 ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียสให้ฟังก์ชันของการเลื่อนทางเคมีที่แสดงลักษณะการแยกออก (splitting) แบบซิงเกิล (singlet) เพิ่มขึ้น และที่แสดงดับเลต (doublet) (ซึ่งมีค่าเจสปริตติง (J-splitting) เป็น 125 Hz) ลดลงที่ 1.5 ppm เมื่อเวลาเปลี่ยนแปลงไป แสดงให้เห็นว่าโพรเพนที่มีคาร์บอนตำแหน่งที่สองเป็นคาร์บอน-13 (propane-2- ^{13}C) (เป็นหมู่เมทิลีน) สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยคาร์บอน-13 สามารถเลื่อนที่ไปยังปลายสายโซ่ของโมเลกุล (เป็นหมู่เมทิล) เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิว ดังสมการที่ 3

สมการที่ 3



รูปที่ 13 การศึกษาจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิว (scrambling) ของโพรเพนที่มีคาร์บอนตำแหน่งที่สองเป็นคาร์บอน-13 (propane-2- ^{13}C) ที่ถูกดูดซับบน H-ZSM-5 ที่อุณหภูมิ 550, 558, 563 และ 573 เคลวิน หรือ 277, 285, 290 และ 300 องศาเซลเซียส [8]

จากรูปที่ 13 พบว่าพีคดับเลทที่สัญญาณ 1.5 ppm (แสดงด้วยสัญลักษณ์ □) จะมีค่าลดลง ในขณะที่พีคซิงเกิลที่สัญญาณเดียวกันมีค่าเพิ่มขึ้น (แสดงด้วยสัญลักษณ์ ○) ซึ่งค่าการลดลง และเพิ่มขึ้นนี้สอดคล้องกับเส้นกราฟ (เส้นทึบ) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นจากผลรวมของ $k_1^C + k_2^C$ แสดงว่าปฏิกิริยาที่พื้นผิวเกิดขึ้นจริงตามสมการที่ 3

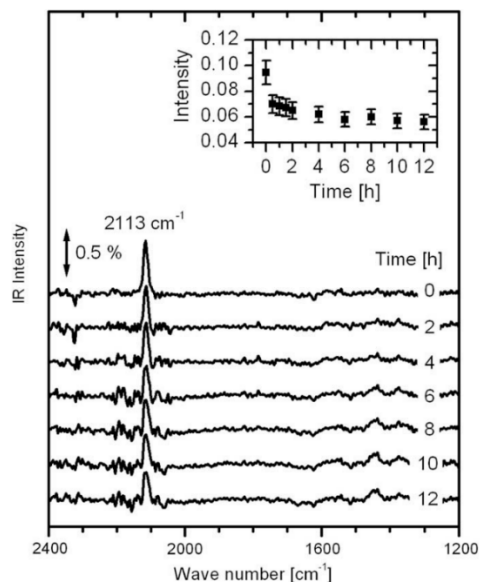
จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ในการหากลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารไฮโดรคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งว่างไวเป็นกรด โดยสามารถสังเกตได้จากตำแหน่งของพีค หรือการแยกออกของพีค รวมถึงความเข้มของสัญญาณที่แสดงปริมาณการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นด้วย

3. การวิเคราะห์เสถียรภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

Diemant และคณะ [9] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Au/TiO₂) และศึกษาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีโดยใช้จำนวนสแกน 2,048 ครั้ง และค่าความละเอียด (resolution) เป็น 4 เซนติเมตร⁻¹ ให้ผลการทดลองดังรูปที่ 14

จากรูปที่ 14 พบว่าความเข้มของสัญญาณซึ่งแสดงแถบการสั่นของคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO band) ที่เลขคลื่น 2113 เซนติเมตร⁻¹ มีค่าลดลงเมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายว่าตำแหน่งที่ว่างไวของอนุภาคทองคำเกิดการขัดขวางการดูดซับ (blocking of adsorption) เนื่องจากการเกิดขึ้นของคาร์บอนेटซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ และเกิดการเกาะติดบนตำแหน่งที่ว่างไวของอนุภาคทองคำทำให้อ

อนุภาคทองคำซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยาไม่สามารถดูดซับคาร์บอนมอนอกไซด์ได้อีกเป็นผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ

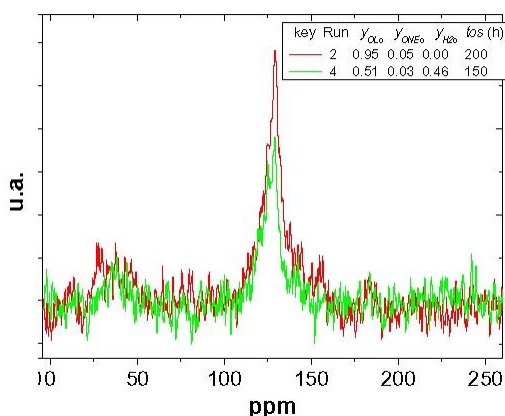


รูปที่ 14 อินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO₂ ขณะเกิดการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันในสภาวะ 2:1 CO/O₂ (ความดัน 20 มิลลิบาร์) อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส [9]

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีในการศึกษาเสถียรภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งว่างไวเป็นอนุภาคทองคำ โดยสามารถสังเกตได้จากความเข้มของสัญญาณของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลงซึ่งแสดงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเอง

Simon และคณะ [10] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของไซโคลเฮกซานอลเกิดเป็นไซโคลเฮกซานอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงบนสังกะสีออกไซด์ (Cu/ZnO) และศึกษาการเสื่อมสภาพของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดของแข็งให้ผลการทดลองดังรูปที่ 15



รูปที่ 15 ^{13}C -NMR ของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของไซโคลเฮกซานอล [10]

จากรูปที่ 15 พบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของไซโคลเฮกซานอลในการทดลองที่ 2 (เศษส่วนโมลของไซโคลเฮกซานอล 0.95 ไซโคลเฮกซานอน 0.05) และการทดลองที่ 4 (เศษส่วนโมลของไซโคลเฮกซานอล 0.51 ไซโคลเฮกซานอน 0.03 และไฮโดรเจน 0.46) มาวิเคราะห์จะปรากฏสัญญาณของคาร์บอน-13 ที่ 110-150 ppm ซึ่งแสดงความเข้มข้นของสารเสมือนพอลินิวเคลียร์อะโรมาติกส์ (polynuclear aromatic like structure) และกราไฟต์ (graphite like structure) แต่เมื่อมีการเติมไฮโดรเจนในระบบ (การทดลองที่ 4) พบว่าความเข้มข้นของสัญญาณของคาร์บอน-13 ที่ 110-150 ppm มีค่าลดลง แสดงว่าเมื่อเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (ในสถานะที่ไม่มีไฮโดรเจน) ของไซโคลเฮกซานอลเกิดเป็นไซโคลเฮกซานอนซึ่งมีคาร์บอนส่วนใหญ่เป็น sp^3 ไฮบริไดเซชัน (ปรากฏพิกที่สัญญาณ 10-60 ppm) สามารถ

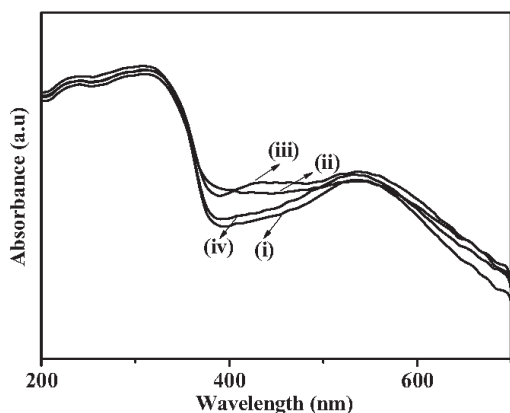
ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพได้เนื่องจากการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงของสารเสมือนพอลินิวเคลียร์อะโรมาติกส์และกราไฟต์ ซึ่งมีคาร์บอนส่วนใหญ่เป็น sp^2 ไฮบริไดเซชัน (ปรากฏพิกที่สัญญาณ 110-150 ppm) แต่เมื่อมีการเติมไฮโดรเจนจะทำให้ปริมาณสารเสมือนพอลินิวเคลียร์อะโรมาติกส์ และกราไฟต์มีค่าลดลง

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ในการหาเสถียรภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO ได้ โดยพิจารณาจากตำแหน่งของพีก รวมถึงการเปลี่ยนแปลงความเข้มของสัญญาณ และสามารถอธิบายการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยพิจารณาจากตำแหน่งของพีกซึ่งแสดงการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไปขัดขวางการเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาจากตำแหน่งของพีกคาร์บอน-13 ของสารป้อนเปรียบเทียบกับสารผลิตภัณฑ์

Hao และคณะ [11] ได้ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทองคำบนไทเทเนียมไดออกไซด์ (Au/TiO_2) เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ *o*-chloronitrobenzene ในสภาวะที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ในสภาวะวิกฤต (supercritical carbon dioxide) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายในระบบ จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิซิเบิลสเปกโทรสโคปีให้ผลการทดลองดังรูปที่ 16

จากรูปที่ 16 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการเร่งปฏิกิริยามีอนุภาคนาโนของทองคำซึ่งให้สัญญาณที่ 500-600 นาโนเมตร และคลัสเตอร์ของทองคำขนาดเล็ก ($[\text{Au}]_n$) ให้สัญญาณที่ 390 นาโนเมตร แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มี CO_2 ในสภาวะวิกฤต และทดสอบการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มี $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ จะปรากฏสัญญาณที่ 430 นาโนเมตรซึ่งแสดงถึงสปีชีส์ของทองคำที่ถูกออกซิไดซ์ (oxidized Au species)

และทองคำที่ถูกออกซิไดซ์นี้ไม่สามารถถูกรีตัวกลับเป็นโลหะทองคำได้ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส (สภาวะที่ทดสอบการเร่งปฏิกิริยา) โดยการเปลี่ยนแปลงสปีชีส์นี้เป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง



รูปที่ 16 สเปกตรากการดูดกลืนของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO₂ (i) ยังไม่ผ่านการเร่งปฏิกิริยา, (ii) ผ่านการเร่งปฏิกิริยาเมื่อมี CO₂ ในสภาวะวิกฤต, (iii) ผ่านการเร่งปฏิกิริยาเมื่อมี H₂O/CO₂ และ (iv) ผ่านการเร่งปฏิกิริยาเมื่อมี CO₂ [11] [สภาวะ: *o*-chloronitrobenzene = 1.5 กรัม, Au/TiO₂ = 0.15 กรัม, H₂ = 4 เมกะพาสคาล, อุณหภูมิ = 140 องศาเซลเซียส และ เวลา = 1 ชั่วโมง]

จากผลการศึกษาทำให้สรุปได้ว่าคณะผู้วิจัยสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Au/TiO₂ ได้ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิซิเบิลสเปกโทรสโคปี ซึ่งการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสังเกตได้จากการปรากฏขึ้นของฟีกการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นที่เปลี่ยนแปลงไป และการเปลี่ยนแปลงนี้เป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

4. บทสรุป

เทคนิคทางสเปกโทรสโคปีเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในกระบวนการอุตสาหกรรมเคมี ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้แก่ การศึกษาตำแหน่งที่ว่างไวในการเร่งปฏิกิริยาทั้งที่เตรียมขึ้นโดยตรง หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงในขณะที่ปรับสภาพ หรือระหว่างการเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยา เสถียรภาพและการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เทคนิคทางสเปกโทรสโคปียังสามารถประยุกต์ใช้ได้ตามการออกแบบการทดลองของนักวิจัยเพื่อตอบสนองมาตรฐานที่นักวิจัยตั้งไว้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการติดตั้งกล่องควบคุมบรรยากาศ (control chamber) และระบบให้ความร้อนซึ่งทำให้สามารถศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยทำการปรับเปลี่ยนชนิดของตัวดูดซับ ปริมาณของตัวดูดซับ และการให้ความร้อน ทำให้สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับโมเลกุลที่ถูกดูดซับ รวมถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ตลอดเวลา [12-15]

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Jin, F. and Li, Y., 2009, A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule, *Catal. Today* 145: 101-107.
- [2] Bruce, C.G., 1992, *Catalytic Chemistry*, 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, 254 p.
- [3] Ausavasukhi, A. and Sooknoi, T., 2009, Additional Brønsted acid sites in

- [Ga]HZSM-5 formed by the presence of water, Appl. Catal. A 361: 93-98.
- [4] Sooknoi, T. and Dwyer, J., 2004, Role of substrate's electrophilicity in base catalysis by zeolites: alkylation of acetonitrile with methanol, J. Mol. Catal. A 211: 155-164.
- [5] Panda, N., Sahoo, H. and Mohapatra, S., 2011, Decolourization of methyl orange using fenton-like mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite, J. Hazard. Mater. 185: 359-365.
- [6] Shibata, J., Takada, Y., Shichi, A., Satokawa, S., Satsuma, A. and Hattori, T., 2004, Ag cluster as active species for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen over Ag-MFI, J. Catal. 222: 368-376.
- [7] Shou, H., Li, L., Ferrari, D., Sholl, D.S. and Davis, R.J., 2013, Use of infrared spectroscopy and density functional theory to study the influence of rubidium on alumina-supported molybdenum carbide catalyst for higher alcohol synthesis from syngas, J. Catal. 299: 150-161.
- [8] Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Ernst, H. and Freude, D., 2006, ^1H MAS NMR monitoring of the ^{13}C -labeled carbon scrambling for propane in zeolite H-ZSM-5, Chem. Phys. Lett. 420: 574-576.
- [9] Diemant, T., Bansmann, J. and Behm, R.J., 2010, CO oxidation on planar Au/TiO₂ model catalysts: Deactivation and the influence of water, Vacuum 84: 193-196.
- [10] Simon, E., Rosas, J.M., Santos, A. and Romero, A., 2013, Coke formation in copper catalyst during cyclohexanol dehydrogenation: Kinetic deactivation model and catalyst characterization, Chem. Eng. J. 214: 119-128.
- [11] Hao, Y., Liu, R., Meng, X., Cheng, H. and Zhao, F., 2011, Deactivation of Au/TiO₂ catalyst in the hydrogenation of o-chloronitrobenzene in the presence of CO₂, J. Mol. Catal. A 335: 183-188.
- [12] Bañares, M.A., 2005, Operando methodology: combination of *in situ* spectroscopy and simultaneous activity measurements under catalytic reaction conditions, Catal. Today 100: 71-77.
- [13] Meunier, F.C., 2010, The power of quantitative kinetic studies of adsorbate reactivity by operando FTIR spectroscopy carried out at chemical potential steady-state, Catal. Today 155: 164-171.
- [14] Brückner, A. and Kondratenko E., 2006, Simultaneous operando EPR/UV-vis/laser-Raman spectroscopy - A powerful tool for monitoring transition metal oxide catalysts during reaction, Catal. Today 113: 16-24.
- [15] Sundaramurthy, V., Cognec, J.P., Thomas, K., Knott, B., Engelke, F. and Fernandez, C., 2006, A continuous gas flow MAS NMR probe for operando studies of hydrocarbon conversion on heterogeneous catalysts, C. R. Chim. 9: 459-465.