

การศึกษาความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ข้อมูลความเป็นเบสตลอดจนเทคนิคที่เหมาะสมและไม่สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมากนัก เป็นประเด็นที่อยู่ในความสนใจของนักวิจัยและอุตสาหกรรมในระดับกว้างขวางหัวข้อหนึ่ง เนื่องจากปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในกระบวนการผลิตจำนวนมาก สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้เลือกทำการศึกษาความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมาย และเป็นที่น่าสนใจอย่างกว้างขวาง เพื่อจัดทำเนียบความเป็นเบสเชิงเปรียบเทียบของโลหะออกไซด์และอนุพันธ์ของมัน ประกอบด้วย

- โลหะออกไซด์ MgO , Al_2O_3 , CaO , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 และ La_2O_3
- โลหะออกไซด์ผสมจากโลหะออกไซด์ทั้ง 8 ชนิดดังกล่าว
- การได้ไปโลหะออกไซด์เหล่านี้ ด้วยโลหะ Co , Na , Ni และ Pt

เทคนิคที่ใช้ศึกษาคือการคายซับที่มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิอย่างสม่ำเสมอตามที่กำหนดไว้ (Temperature Program Desorption, TPD) โดยมีฟินอลทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับ และใช้เทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) ในการตรวจสอบการคายซับของฟินอล

ผลการศึกษาพบว่าโลหะออกไซด์แต่ละชนิดจะให้ลักษณะของการคายซับแตกต่างกันในรายละเอียดที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวของมัน (characteristics) แต่เมื่อพิจารณาในภาพรวมแล้วโลหะออกไซด์ส่วนใหญ่จะแสดง peaks การคายซับมากกว่า 1 ตำแหน่งโดยมีรายละเอียดที่ขึ้นกับวิธีการเตรียม เช่น pH ของการตกตะกอนไฮดรอกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (precursors) และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา เมื่อพิจารณาข้อมูลของ chemisorption peaks ที่สังเกตพบได้ตั้งแต่ 2 peaks ขึ้นไป ทำให้สามารถสรุปได้ว่าบนผิวหน้าของโลหะออกไซด์เหล่านี้มีตำแหน่งที่ว่างไว (active sites) ต่อปฏิกิริยาการดูดซับฟินอลมากกว่า 1 ชนิด และ active sites เหล่านี้ก็คือ unsaturated coordination numbers ที่มีความว่างไวต่อปฏิกิริยาแตกต่างกัน อันเนื่องมาจากปริมาณและประเภทของ coordination numbers ที่เกิดขึ้น ยังมีจำนวนของ lowest coordination numbers บนผิวของโลหะออกไซด์มากเท่าไรก็จะมีค่าความแรงของการเป็นเบส (basic strength) มากขึ้นเท่านั้น โดยเราสามารถเปรียบเทียบความแรงของการเป็นเบสของโลหะออกไซด์ได้จากตำแหน่งของอุณหภูมิที่มีอัตราการคายซับฟินอลสูงสุด (T_M) ในกราฟการคายซับฟินอลของโลหะออกไซด์

ผลการศึกษากราฟการคายซับฟีนอลบนโลหะออกไซด์ผสมจำนวน 6 คู่ ประกอบด้วย CaO-MgO, CeO₂-Al₂O₃, CeO₂-MgO, La₂O₃-Al₂O₃, La₂O₃-MgO และ ZrO₂-MgO นั้น พบว่าโลหะออกไซด์ผสมทั้งหมดให้ลักษณะของการคายซับในรูปแบบที่คล้ายคลึงกัน นั่นคือค่า basic strength ของโลหะออกไซด์ผสมที่ตรวจพบมีค่าอยู่ระหว่างค่า base strength ของโลหะออกไซด์ทั้งสองตามสัดส่วนของการผสม กล่าวคือเมื่อมีโลหะออกไซด์ชนิดใดมากกว่าก็จะแสดงลักษณะเฉพาะของโลหะออกไซด์นั้นออกมามากกว่า โดยโลหะออกไซด์ที่มีปริมาณน้อยจะทำตัวเหมือนเป็นสารแปลกปลอมในโครงสร้างผลึกของโลหะออกไซด์ที่มีปริมาณมากกว่า ทำให้เกิด defects ในโครงสร้างผลึกของโลหะออกไซด์ที่มีปริมาณมากกว่า เป็นผลให้โครงสร้างที่ผิวหน้าและความเป็นเบสของมันเปลี่ยนไปด้วย ดังนั้นค่า T_m ของ peaks การคายซับจึงเปลี่ยนไปตามสัดส่วนของการผสมโลหะออกไซด์เหล่านั้น

ผลการศึกษาการคายซับฟีนอลบนโลหะออกไซด์ทั้ง 8 ชนิดซึ่งได้ไปด้วยโลหะ Co, Na, Ni และ Pt ในสัดส่วนต่าง ๆ นั้น พบว่าโลหะออกไซด์แต่ละชนิดจะให้ลักษณะของการคายซับแตกต่างกันในรายละเอียดที่เป็นลักษณะเฉพาะตัวของมัน (characteritis) แต่โดยสรุปแล้วการเติมโลหะ Co, Na, Ni หรือ Pt ลงในโลหะออกไซด์ทั้ง 8 ชนิดนี้จะไปมีผลกับโครงสร้างผลึกของโลหะออกไซด์เหล่านี้ ทำให้โครงสร้างที่ผิวหน้าของมันเปลี่ยนไปด้วย การเปลี่ยนแปลงนี้จะมีผลต่อค่าพื้นที่ผิว (BET) ค่า basic strength และค่า basicity ของโลหะออกไซด์ ซึ่งอาจจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์และโลหะที่เติมลงไป นอกจากนี้ยังมีความเป็นไปได้ที่การคายซับฟีนอลอาจเกิดบนตำแหน่งของโลหะที่เติมลงไป เช่น Na, Ni และ Pt เนื่องจากสังเกตพบ peaks การคายซับฟีนอลที่มีค่า T_m ในช่วงอุณหภูมิสูง ๆ เช่น 400 - 600 °C และให้สัญญาณการคายซับฟีนอลในปริมาณสูงมากจนคาดว่าอาจเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของฟีนอลเป็นสายโซ่สั้น ๆ บนตำแหน่งนี้ด้วย

ข้อมูลทั้งหมดที่ได้จากการศึกษาความเป็นเบสของโลหะออกไซด์ โลหะออกไซด์ผสมและโลหะออกไซด์ได้โดยโลหะ Co, Na, Ni และ Pt ในสัดส่วนต่าง ๆ เหล่านี้ แสดงให้เห็นว่าเราสามารถปรับแต่งความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยการนำโลหะออกไซด์ที่เราทราบค่าความเป็นเบสและ basic strength มาผสมกันด้วยอัตราส่วนต่าง ๆ หรือใช้วิธีการได้โดยโลหะ หรืออาจทำทั้งสองวิธีก็ได้ และแสดงให้เห็นว่าเราสามารถใช้นิยาม TPD โดยมีฟีนอลเป็นตัวดูดซับในการศึกษาความเป็นเบสในเชิงเปรียบเทียบได้ อีกทั้งยังสามารถหาค่า Arrhenius parameters ซึ่งประกอบด้วย ค่าพลังงานการกระตุ้นและค่าคงที่ exponential สำหรับการคายซับฟีนอลบนโลหะออกไซด์ได้ โดยการปรับเปลี่ยนอัตราการให้ความร้อนในการคายซับฟีนอลตามที่เสนอโดย Readhead (1962) และ Cvetanovic และ Aminomiya (1972)

Due to the massive consumption of catalysts in industries, then research on surface basicity and basic strength as well as the techniques used for investigation are widely carried out. This research work is concerned with the explanation of the relative basicity and basic strength of a wide range of catalysts. These are as follows:

- MgO, Al₂O₃, CaO, ZnO, ZrO₂, CeO₂, TiO₂ และ La₂O₃
- mixture of these oxides
- these metal oxides doped with Co, Na, Ni และ Pt

The technique called temperature program desorption (TPD) of phenol has been employed for the study of the basicity and basic strength of these catalysts. Thermogravimetric Analysis technique has been used to study the desorption profiles and amount of desorbed phenol.

It was found that all metal oxides have their own characteristics of phenol desorption profiles and most of them display more than one chemisorption peak. The methods of preparation such as pH for precipitation of precursors, temperatures of calcination and atmospheric condition for calcinations are found to have an influence on the position of phenol desorption peaks as well as the maximum desorption temperature (T_M). As many chemisorption peaks were obtained, it was proposed that there are different types of active sites on the surface of metal oxides. The active sites are assigned to be the unsaturated coordination numbers that exhibited different activities due to the amount and types of coordination numbers, the lower coordination numbers, the higher the basic strength. The basic strength of catalysts is obtained from the position of T_M in the phenol desorption profiles, while basicity is evaluated from the amount of desorbed phenol per surface area.

Results from 6 mixtures of metal oxides, CaO-MgO, CeO₂-Al₂O₃, CeO₂-MgO, La₂O₃-Al₂O₃, La₂O₃-MgO และ ZrO₂-MgO, at different compositions, show similar patterns of phenol desorption profiles. It was found that the basic strengths of these mixtures are located between the basic strength of the mixed metal oxides and depend on the mixture

compositions. The metal oxides with higher amounts in the compositions have greater influence on the phenol desorption profile characteristics, while the metal oxides with lesser amounts act as the impurities that cause defects in the crystal structure of the metal oxides with the higher amounts. This results in the modification of crystal structure and leads to the change of active sites on the surface of metal oxides. The position of phenol desorption peaks and T_M therefore varied with respect to the composition of mixtures.

For the results from phenol desorption on metal oxides doped with Co, Na, Ni and Pt at different compositions, distinct characteristics of phenol desorption profiles with respect to the types and amount of dopants were obtained. The change of surface structures and the lowering surface area of metal oxides are assumed to be due largely to the defect arising in the crystal structure of metal oxides as a consequence of the dopants. It was also noted that the change of basic strength and basicity of doped metal oxides, increasing or decreasing in comparison with pure metal oxides, was due to the types of dopants and metal oxides. Moreover, it was observed that some desorption peaks occurred at significantly high temperatures of 400°C - 600°C , accompanied with high amounts of phenol desorption. These phenomena supported the fact that the distinct active sites are assigned to be the doped metals, displaying different characteristics of phenol desorption peaks and T_M from active sites on metal oxides.

All information gained from this research project shows that we can modify the basicity and basic strength of catalysts not only by preparation methods but also by mixing with other metal oxides and/or doping with metals. It is also suggested that the TPD technique using phenol as a probe molecule is a promising method to investigate the relative basicity and basic strength of catalysts. Arrhenius parameters, activation energy and pre-exponential factor, for phenol desorption on metal oxides are also evaluated using the method proposed by Readhead (1962) and Cvetanovic and Aminomiya (1972).