



## การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ

### Characterization of Catalyst

### by Temperature-Programmed Technique

อาทิตย์ อัครสุชี<sup>1</sup>

#### บทคัดย่อ

แม้ว่าการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจะดำเนินมาอย่างต่อเนื่องมากกว่า 20 ปี แต่ความเข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการเร่งปฏิกิริยาเคมี และขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยายังมีอยู่อย่างจำกัด โดยประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา การดำเนินไปของปฏิกิริยา และการเลือกสรรผลิตภัณฑ์จะมีความแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเป็นเทคนิคซึ่งมีศักยภาพที่สามารถใช้ศึกษาคุณลักษณะ และประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาได้ บทความนี้จะได้บรรยายถึงเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิซึ่งประกอบไปด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของไอโซ-พรพิลามีน เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยา เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดขึ้นของไฮโดรเจน เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชัน และเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดซัลไฟเดชัน

<sup>1</sup>ห้องปฏิบัติการวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุนาโนเพื่อพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน จังหวัดนครราชสีมา 30000

## ABSTRACT

Although the catalyst has been studied for over 20 years, the understanding of the altering of catalyst during the reaction and also preparation are rather limited. It has been shown that different catalytic activities and the reaction pathway, and hence product selectivity are pronounced when different catalysts are introduced. The temperature-programmed technique can be used a potentially tool in order to study the characteristic and catalytic activity. The temperature-programmed technique including temperature-programmed desorption (TPD), temperature-programmed desorption of adsorbed *i*-propylamine (IPA-TPD), temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed reaction (TPRx), temperature-programmed hydrogen evolution (TPHE), temperature-programmed oxidation (TPO), and temperature-programmed sulfidation (TPS) are focused on this article.

**คำสำคัญ:** การวิเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยา เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ

**Keywords:** Characterization, Catalyst, Temperature-programmed technique

### บทนำ

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งต่อการพัฒนาประเทศ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญในการผลิตเชื้อเพลิง และผลิตภัณฑ์เคมี โดยสามารถลดปริมาณของเสีย และใช้พลังงานที่ต่ำลงในกระบวนการผลิต ดังนั้นนักวิจัยจึงได้บุกเบิกงานวิจัยทางด้านการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา การศึกษาโครงสร้าง และกลไกในการเร่งปฏิกิริยาจนทำให้งานวิจัยทางด้านนี้ก้าวหน้ามาเป็นลำดับ ปัจจุบันจึงมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ ๆ ถูกเตรียมขึ้นมาเป็นจำนวนมาก การศึกษาคุณลักษณะและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญ เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเป็นเทคนิคหนึ่งที่มีศักยภาพเป็นอย่างยิ่งในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถใช้ศึกษาตำแหน่งที่ว่างไว้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อถูกปรับสภาพ และระหว่างการทำงาน

ปฏิกิริยา รวมถึงเสถียรภาพ และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### หลักการเบื้องต้นของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทั้งทางกายภาพ และทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสารที่มีอันตรกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวถูกดูดซับ (adsorbate) หรือสารตั้งต้นในการทดสอบปฏิกิริยาเคมี โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้ เช่น ปริมาณไฮโดรเจนที่ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ปริมาณสารที่ถูกคายซับ (desorption) ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น ซึ่งมีรายละเอียดที่แตกต่างกัน ดังจะได้กล่าวต่อไป

## ส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ

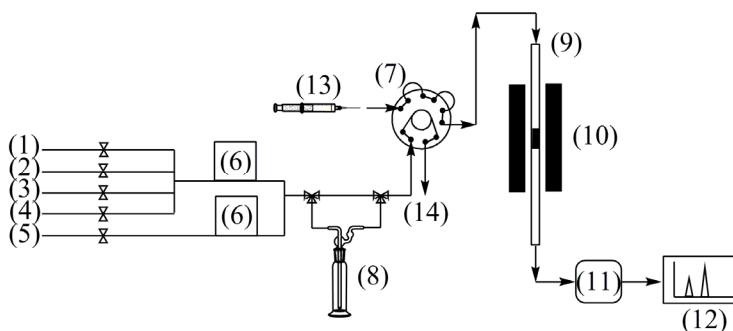
รูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิซึ่งประกอบด้วยแก๊สชนิดต่าง ๆ (1)-(5) ที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยสามารถเลือกใช้ได้ตามความเหมาะสม แก๊สที่ออกจากถังจะถูกควบคุมอัตราการไหลด้วยเครื่องควบคุมอัตราการไหล (6) ก่อนจะถูกส่งผ่านไปยังวาล์ว (7) ซึ่งสามารถเลือกให้เข้าท่อปฏิกิริยา (9) โดยตรงหรือให้ผ่านทิ้งไป (14) (โดยการปรับวาล์ว) หรืออาจเลือกให้แก๊สผ่านเครื่องแก้วช่วยให้เกิดไออิ่มตัว (8) โดยเครื่องแก้วนี้จะใส่สารที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งระเหยง่ายเพื่อให้เกิดการดูดซับในตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตัวอย่างที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาระเหยยากอาจใช้การป้อนด้วยเข็มฉีดยาโดยตรงจากตำแหน่งที่ (13) โดยปกติท่อปฏิกิริยานิยมทำด้วยควอตซ์ซึ่งเป็นวัสดุที่ทนอุณหภูมิสูงและเฉื่อยต่อปฏิกิริยา โดยจะบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ศึกษาในท่อซึ่งกั้นด้วยใยควอตซ์ หรือเศษควอตซ์เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถบรรจุอยู่ในท่อปฏิกิริยาได้ และท่อ

ปฏิกิริยานี้จะวางไว้ในเตาเผา (10) ซึ่งสามารถควบคุมหรือโปรแกรมอุณหภูมิได้ สารที่ออกจากท่อปฏิกิริยาจะถูกตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัด (11) ชนิดต่าง ๆ เช่น ตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer; MS) ตัวตรวจวัดชนิดไอออไนซ์ด้วยเปลวไฟ (flame ionization detector; FID) หรือตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน (thermal conductivity detector; TCD) Liu et al. (2005) และจะถูกประมวลผลออกมา (12)

## ชนิดของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ

### 1) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ (temperature-programmed desorption; TPD)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวถูกดูดซับซึ่งเป็นแก๊สและตัวดูดซับ (adsorbent) ซึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว้ (active sites) เป็นตำแหน่งกรด



รูปที่ 1 ไดอะแกรมแสดงส่วนประกอบเครื่องมือของเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิ (ปรับปรุงจาก Buzek and Lnenickova (2010)) (1)-(5) แก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น อากาศหรือออกซิเจน (Air/O<sub>2</sub>), ไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>), (6) เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (mass flow controller), (7) วาล์วชนิด 10 ช่อง, (8) เครื่องแก้วบรรจุสารที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้เกิดไออิ่มตัว (saturator), (9) ท่อปฏิกิริยาควอตซ์, (10) เตาเผา, (11) ตัวตรวจวัด (detector), (12) หน่วยประมวลผล (13) เข็มฉีดยาตัวอย่างที่ใช้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการพาของแก๊ส, (14) ทางออกของแก๊ส

สารที่ใช้เป็นตัวดูดซับจะมีสมบัติเป็นเบส เช่น แอมโมเนีย (ปกติใช้แอมโมเนียความเข้มข้น 5-10 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ แอมโมเนีย ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นตำแหน่งเบส สารที่ใช้เป็นตัวดูดซับจะมีสมบัติเป็นกรด เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ (ปกติใช้คาร์บอนไดออกไซด์ความเข้มข้น 1-5 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) ซึ่งอาจเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับ คาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2\text{-TPD}$ ) พื้นที่ได้พิกที่แสดงการคายซับ จะแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งที่ว่างไว้ของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่เกิดการคายซับจะแสดงถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อน (อุณหภูมิตามต้องการ) เพื่อทำความสะอาดพื้นผิว ในขั้นตอนนี้อาจใช้แก๊สเฉื่อย หรือถ้าต้องการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (treatment) เช่น การออกซิเดชัน (oxidation) ก็อาจใช้อากาศ (หรือออกซิเจน) หรือการรีดักชัน (reduction) ก็อาจใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพา (อัตราการไหลของแก๊ส 30-50 มิลลิลิตรต่อนาที) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลงภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (หรือแก๊สที่ต้องการ) จากนั้นจะผ่านแก๊สที่มีส่วนผสมของตัวดูดซับไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกิดการอิ่มตัว (ปกติทิ้งไว้ประมาณ 3 ชั่วโมง) เปลี่ยนแก๊สที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแก๊สเฉื่อยเพื่อกำจัดตัวดูดซับในส่วนที่มากเกินไปให้คงเหลือเฉพาะแก๊สที่เกิดอันตรกิริยากับอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการคายซับ (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10-20 องศาเซลเซียสต่อนาที)

โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน หรือตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์ขึ้นกับชนิดของสารที่เป็นตัวดูดซับ

### ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรด

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตที่มีซิลิกอนและอลูมิเนียมเป็นส่วนประกอบ โดยอลูมิเนียมในโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นเตตระไฮดรอล ทำให้มีประจุลบเกิดขึ้น และมีไอออนประจุบวกสำหรับทำหน้าที่ดุลประจุ (charge balancing cation) ซึ่งในกรณีของ HZSM-5 คือ กรดบรอนสเตด (Brønsted acid site;  $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}\equiv$ ) ปกติซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 จะแสดงพีคของการคายซับแอมโมเนียใน 2 ช่วงอุณหภูมิ ช่วงแรกอุณหภูมิ 50-200 องศาเซลเซียส แสดงการดูดซับทางฟิสิกส์ (physisorption) เกิดขึ้นเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ของซีโอไลต์ หรือจากโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ (non-zeolitic impurity) ในช่วงที่สองอุณหภูมิ 300-450 องศาเซลเซียส แสดงการดูดซับทางเคมี (chemisorption) เกิดขึ้นเนื่องจากตำแหน่งกรดบรอนสเตด

จากรูปที่ 2a ตัวเร่งปฏิกิริยา  $3\text{AgHZSM-5(11)}$  และ  $3\text{AgHZSM-5(28)}$  ที่ได้รับการแลกเปลี่ยนซิลเวอร์ไอออนในปริมาณที่เท่ากัน ( $\sim 3$  เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) บนซีโอไลต์ HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเป็น 11 และ 28 ตามลำดับ แสดงพีคของการคายซับแอมโมเนียในหลายช่วงอุณหภูมิ (เมื่อทำการวิเคราะห์พีคด้วยเทคนิคเกาส์เซียน (Gaussian deconvolution) (รูปที่ 2b-c) โดยปรากฏพีคของการคายซับที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียสซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการเติมแต่งซิลเวอร์ (ทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis acid site)) ในซีโอไลต์ ร่วมกับการคายซับซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากตำแหน่งกรดบรอนสเตด นอกจากนี้ปริมาณการคายซับของแอมโมเนียบนตัวเร่ง

ปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) จะมีค่ามากกว่าเนื่องจากมีตำแหน่งกรดที่อ่อนไวมากกว่าสอดคล้องกับค่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของซีโอไลต์ที่มีค่าต่ำกว่า

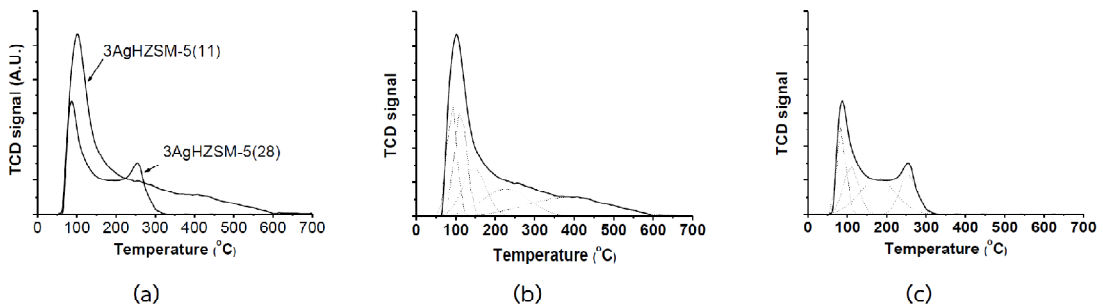
จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับแอมโมเนียสามารถใช้แสดงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นกับตัวดูดซับ (แอมโมเนีย) ได้ทั้งตำแหน่งกรดบรอนสเตด และตำแหน่งกรดลิวอิสพร้อมทั้งเปรียบเทียบปริมาณของตำแหน่งที่อ่อนไว และความแรงของตำแหน่งกรด (acid strength) ได้อีกด้วย

#### ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่อ่อนไวเป็นเบส

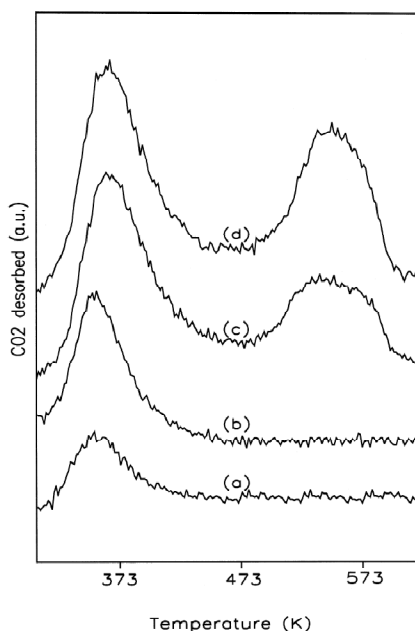
จากรูปที่ 3a ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ไม่ได้รับการเติมแต่งแคลเซียม และรูปที่ 3b ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งได้รับการเติมแต่งแคลเซียม (เติมแต่งแคลเซียมลงบนอลูมินาด้วยวิธีการฝังตัวก่อนที่จะเติมแต่ง Pd) ในปริมาณ 0.06 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Pd-Ca(0.06)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) จะปรากฏพีคของการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับที่อุณหภูมิต่ำ (~ 350 เคลวิน) ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับตำแหน่งเบสของไฮดรอกซิลของอลูมินา (basic hydroxyl groups

of alumina) แต่เมื่อมีการเติมแต่งแคลเซียมในปริมาณที่สูงขึ้น คือ 0.50 และ 0.93 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (รูปที่ 3c-d) พบว่าพีคของการคายซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำเกิดการเลื่อน (shift) โดยปรากฏที่อุณหภูมิประมาณ 360 เคลวิน และมีปริมาณเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบพีคของการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น (~ 550 เคลวิน) ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการเติมแต่งแคลเซียมซึ่งเป็นตำแหน่งเบสซึ่งมีอันตรกิริยาที่สูงกับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยปริมาณของการคายซับของคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับปริมาณของแคลเซียมที่ถูกเติมแต่งลงในตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่เพิ่มขึ้น

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับเป็นเทคนิคที่จะแสดงถึงอันตรกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวดูดซับโดยพิจารณาจากอุณหภูมิที่เกิดการคายซับ ส่วนปริมาณตำแหน่งที่อ่อนไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาได้จากปริมาณของการคายซับ (พื้นที่ใต้พีค) อย่างไรก็ตามอันตรกิริยาดังกล่าวอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการดูดซับชนิดหลายชั้น (multilayer adsorption) ทำให้ไม่สามารถคำนวณปริมาณของตำแหน่งที่อ่อนไวได้อย่างถูกต้อง



รูปที่ 2 โปรไฟล์ NH<sub>3</sub>-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 3AgHZSM-5(11) และ 3AgHZSM-5(28) (b) 3AgHZSM-5(11) ที่ทำการวิเคราะห์พีคด้วยเทคนิคแก๊สเซียน และ (c) 3AgHZSM-5(28) ที่ทำการวิเคราะห์พีคด้วยเทคนิคแก๊สเซียน (Ausavasukhi et al., 2008)



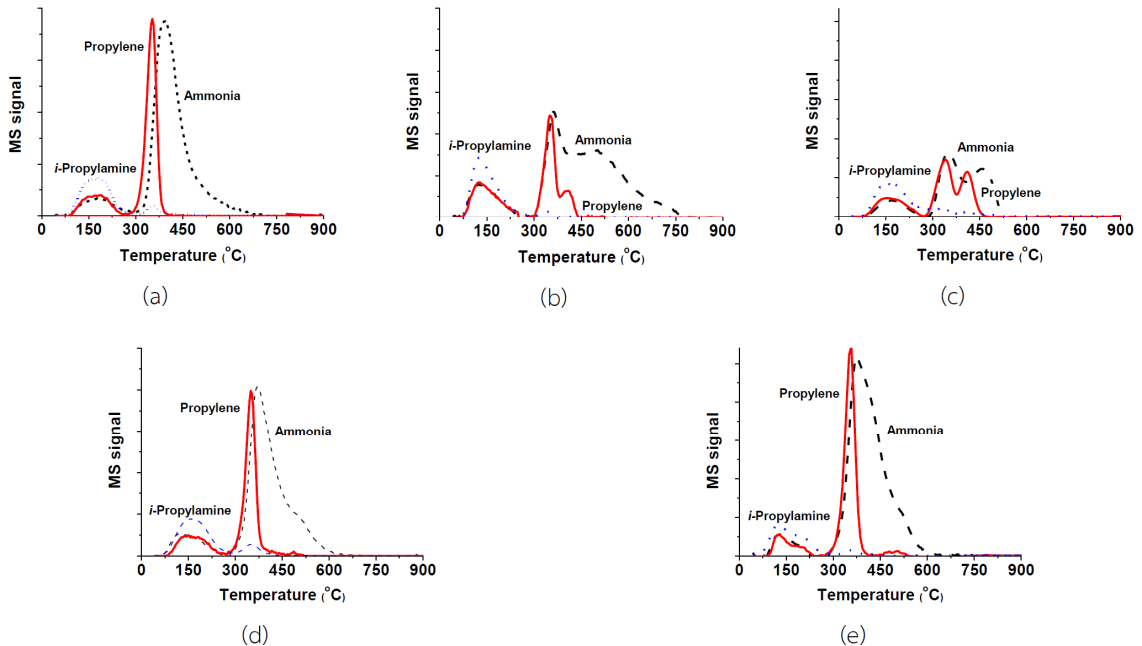
รูปที่ 3 โปรไฟล์  $\text{CO}_2$ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา; (a) undoped  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Pd-Ca}(0.06)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Pd-Ca}(0.50)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Pd-Ca}(0.93)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Scire et al., 1998)

## 2) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของไอโซ-โพรพิลามีน (temperature-programmed desorption of adsorbed *i*-propylamine; IPA-TPD)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของไอโซ-โพรพิลามีน ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ ) เป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณกรดบรอนสเตด แม้ว่าจะมีชื่อว่าการคายซับ แต่แท้จริงแล้วเป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมีของไอโซ-โพรพิลามีนบนตำแหน่งกรดบรอนสเตด เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สโพรพิลีน (propylene;  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) และแอมโมเนีย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่มีความแรงสูง (high acid strength) จะสามารถทำให้ไอโซ-โพรพิลามีนเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ และปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถนำไปคำนวณปริมาณของกรดบรอนสเตดได้โดยตรง การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของไอโซ-โพรพิลามีน

สามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรกจะทำความสะอาดพื้นผิวหรือปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (ตามการออกแบบการทดลอง) จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลง และฉีดไอโซ-โพรพิลามีนในตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (ปกติที่อุณหภูมิต่ำ 50 องศาเซลเซียส) ในปริมาณที่มากเกินไป จากนั้นจะผ่านแก๊สเฉื่อยเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดไอโซ-โพรพิลามีนที่มากเกินไป ให้คงเหลือเฉพาะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเกิดการดูดซับบนตำแหน่งกรดบรอนสเตด ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์

จากรูปที่ 4 พบว่าตำแหน่งกรดบรอนสเตดที่แรงสามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซ-โพรพิลามีนได้ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 350 องศาเซลเซียส (พีคที่ปรากฏที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียสเกิดจากการคายซับของไอโซ-โพรพิลามีน)



**รูปที่ 4** โพรไฟล์ IPA-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา; (a) HZSM-5, (b) red-1Ga/HZSM-5, (c) red-3Ga/HZSM-5, (d) 3Ga/HZSM-5, และ (e) st-3Ga/HZSM-5 (Ausavasukhi et al., 2009)

โดย 3Ga/HZSM-5 (มีการเติมแต่งแกเลียม 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) (รูปที่ 4d) ให้ปริมาณกรดที่ใกล้เคียงกับ HZSM-5 (รูปที่ 4a) ที่ทำหน้าที่เป็นวัสดุรองรับ ทั้งนี้เนื่องจากแกเลียมที่เติมแต่งเข้าไปบนซีโอไลต์ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของออกไซด์ (เช่น  $Ga_2O_3$ ) จึงไม่ส่งผลต่อปริมาณกรดบนซีโอไลต์ แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการเติมแต่งแกเลียมไปผ่านการรีดักชันด้วยไฮโดรเจน (red-1Ga/HZSM-5 และ red-3Ga/HZSM-5 ซึ่งมีการเติมแต่งแกเลียม 1 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ) (รูปที่ 4b-c) พบว่าปริมาณของกรดบรอนสเตดจะลดต่ำลง เนื่องจากแกเลียมออกไซด์เกิดการรีดักชันเป็นแกเลียมไอออน (เช่น  $Ga^+$ ) และแกเลียมไอออนนี้จะสามารถแลกเปลี่ยนตำแหน่งกรดบรอนสเตด ทำให้ปริมาณกรดบรอนสเตดมีค่าลดลง โดยปริมาณกรดที่ลดลงนี้สอดคล้องกับปริมาณการเติมแต่งของแกเลียม

กล่าวคือ red-3Ga/HZSM-5 < red-1Ga/HZSM-5 < HZSM-5 ส่วนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา st-3Ga/HZSM-5 (รูปที่ 4e) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพด้วยไอน้ำ (steaming) จะมีปริมาณกรดที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากน้ำสามารถทำปฏิกิริยากับแกเลียมเกิดเป็น  $GaO(OH)$  ซึ่งเป็นตำแหน่งกรดชนิดใหม่ หรือตำแหน่งกรดที่เกิดขึ้นเนื่องจากการแทรกตัวของแกเลียมในโครงสร้างของซีโอไลต์ ( $\equiv Si-OH-Ga \equiv$ ) (Ausavasukhi and Sooknoi, 2009)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายซับของไอโซ-โพรพิลามีนสามารถใช้วิเคราะห์ปริมาณกรดบรอนสเตดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพิจารณาได้จากพื้นที่ใต้พีคของโพรพิลีน (ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา) และความแรงของกรดบรอนสเตดโดยพิจารณาจากอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา

### 3) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชัน (temperature-programmed reduction; TPR)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นโลหะไอออน หรือโลหะออกไซด์ซึ่งมีสถานะออกซิเดชัน (oxidation state) สูง แก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจะรีดิวซ์โลหะไอออน และ/หรือโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีสถานะออกซิเดชันลดลง พิกที่แสดงอุณหภูมิของการรีดักชัน จะช่วยให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (ในกรณีที่ต้องการเตรียมตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นโลหะ) รวมถึงสามารถแสดงสปีชีส์ของตำแหน่งที่ว่างไว้ ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

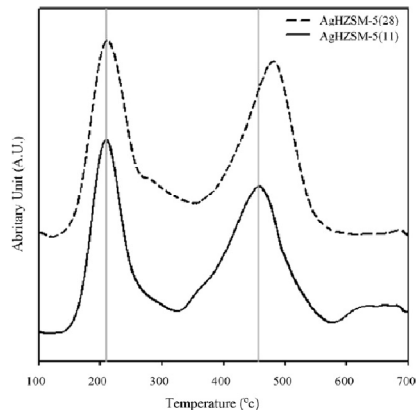
การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของอากาศ (หรือออกซิเจน) เพื่อทำให้ตำแหน่งที่ต้องการทดสอบการรีดักชันอยู่ในรูปออกไซด์ หรือมีสถานะออกซิเดชันสูง หรือแก๊สเฉื่อยเมื่อต้องการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะปกติ และเพื่อเป็นการทำความสะอาดพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลง (ปกติที่อุณหภูมิ 50 หรือ 100 องศาเซลเซียส) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย จากนั้นจะผ่านแก๊สไฮโดรเจน (ปกติจะใช้ไฮโดรเจนความเข้มข้น 2-7 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สอาร์กอน) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยา ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการรีดักชัน ปฏิกิริยารีดักชันที่เกิดขึ้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ดังนั้นจึง

ต้องทำการดักจับ (trap) น้ำด้วยไอของไนโตรเจนเหลว (อุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียส) หรืออะซิโตน/น้ำแข็งแห้ง (อุณหภูมิ -78 องศาเซลเซียส) ปริมาณของไฮโดรเจนที่เหลือจากการรีดักชันจะถูกวิเคราะห์ด้วยตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน (ในกรณีของการใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นตัวตรวจวัด ไม่จำเป็นต้องมีการดักจับน้ำเพราะตัวตรวจวัดนี้สามารถแยกความแตกต่างระหว่างน้ำและไฮโดรเจนได้)

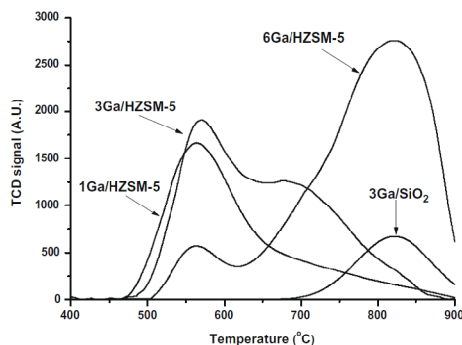
### ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นโลหะไอออน

จากรูปที่ 5 แสดงการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และ AgHZSM-5(28) ที่ได้รับการแลกเปลี่ยนซิลเวอร์ไอออนในปริมาณที่เท่ากัน บน HZSM-5 ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมเป็น 11 และ 28 ตามลำดับ พบว่าการใช้ไฮโดรเจนเพื่อการรีดักชัน ( $H_2$  consumption) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และ AgHZSM-5(28) ซึ่งเป็นพีคของการรีดักชันซิลเวอร์ไอออน ( $Ag^+$ ) ที่ทำหน้าที่เป็นไอออนสำหรับดูลประจุของซีโอไลต์เป็นซิลเวอร์แคตไอออนคลัสเตอร์ ( $Ag^+$  cationic clusters;  $Ag_n^+$ ) และพีคการรีดักชันที่สองเกิดขึ้นที่ 457 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และที่อุณหภูมิ 485 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(28) ซึ่งเป็นพีคของการรีดักชันซิลเวอร์แคตไอออนคลัสเตอร์เป็นโลหะซิลเวอร์ ( $Ag$  metallic;  $Ag_n$ ) ความแตกต่างของอุณหภูมิในการรีดักชันในช่วงที่สองของตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และ AgHZSM-5(28) แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของซีโอไลต์ HZSM-5 มีผลต่อการเกิดรีดักชัน





รูปที่ 5 โพรไฟล์  $H_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา AgHZSM-5(11) และ AgHZSM-5(28) (Ausavasukhi et al., 2008)



รูปที่ 6 โพรไฟล์  $H_2$ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 1Ga/HZSM-5, 3Ga/HZSM-5, 6Ga/HZSM-5, และ 3Ga/SiO<sub>2</sub> (Ausavasukhi et al., 2009)

#### ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นโลหะออกไซด์

จากรูปที่ 6 พบพีกของการรีดักชันของ 1Ga/HZSM-5 และ 3Ga/HZSM-5 (ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ที่มีการเติมแต่งแกลเลียมด้วยเทคนิคการฝังตัว (impregnation) ในปริมาณ 1 และ 3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักตามลำดับ) ในช่วงแรกที่อยู่อุณหภูมิ 550-560 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีกที่แสดงการรีดักชันของ แกลเลียมออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก (small Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles) และในช่วงที่สองที่อยู่อุณหภูมิ 600-660 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นพีกที่แสดงการรีดักชันของ GaO<sup>+</sup> ซึ่งเป็นสปีชีส์ (ชนิดของโลหะที่แตกต่างกัน) ที่มีอันตรกิริยากับซีโอไลต์ และในช่วงที่สามที่อยู่อุณหภูมิ 700-760

องศาเซลเซียสซึ่งเป็นพีกที่แสดงการรีดักชันของ แกลเลียมออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ (larger Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles) (การวิเคราะห์พีกทำด้วยเทคนิคแก๊สเซียน)

จากข้อมูลนี้แสดงถึงสปีชีส์ของแกลเลียมที่แตกต่างกันเมื่อเติมแต่งแกลเลียมในซีโอไลต์ HZSM-5 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณแกลเลียมลงบนซีโอไลต์ถึง 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (6Ga/HZSM-5) จะพบพีกของการรีดักชันที่อยู่อุณหภูมิสูงเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งคาดว่าเกิดขึ้นเนื่องจากการเกาะกลุ่ม (agglomerate) ของแกลเลียมเมื่อมีปริมาณเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา 3Ga/SiO<sub>2</sub> ที่มีการเติมแต่งแกลเลียมบนซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) ซึ่งเป็นวัสดุรองรับ (supporting material) ที่มีตำแหน่งกรดที่แรงน้อยกว่าซีโอไลต์ HZSM-5 จะพบ

พิกของการรีดักชันเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงเช่นกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุรองรับมีผลต่อการกระจายตัวของแก๊สเฉื่อย

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันสามารถแสดงความแตกต่างของสปีชีส์ของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับ โดยพิจารณาจากจำนวนพิกของการรีดักชันที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่าง ๆ และปริมาณของสปีชีส์ของโลหะซึ่งสามารถพิจารณาได้จากพื้นที่ใต้พิกซึ่งแสดงปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดรีดักชัน

#### 4) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยา (temperature-programmed reaction; TPRx)

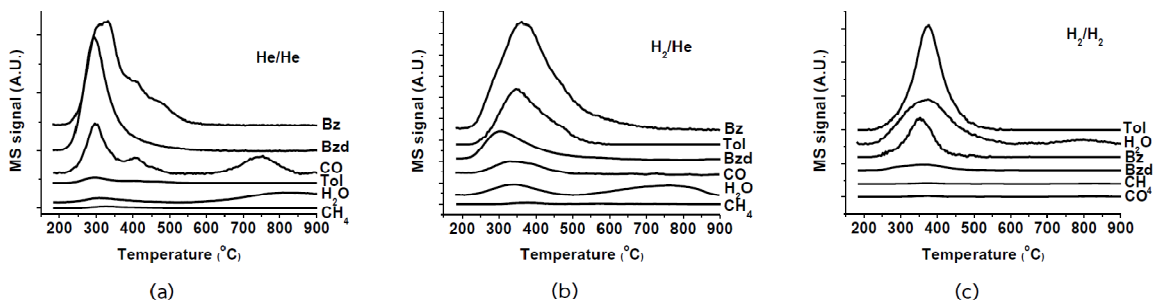
เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน หรือมีตำแหน่งที่ว่างไวต่างกัน (อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการปรับสภาพที่แตกต่างกัน) จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน และเทคนิคนี้ยังสามารถใช้ทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย หรือสภาวะที่ต้องการปรับสภาพ (ออกซิเจน หรือไฮโดรเจน) เพื่อทำให้เกิดตำแหน่งที่ว่างไวในการทดสอบ และเป็นการทำความสะดวกด้านพื้นผิว จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลง (ปกติที่อุณหภูมิ 50 หรือ 100 องศาเซลเซียส) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (หรือสภาวะที่ต้องการ) จากนั้นจะผ่านแก๊สที่ใช้เป็นตัวพา (ขึ้นกับสภาวะที่ต้องการทดสอบ) ไปยังสารป้อนเพื่อพาไออัมตัวไปยัง

ตัวเร่งปฏิกิริยา (หรืออาจทำได้โดยใช้การฉีดสารป้อนไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง) จากนั้นผ่านแก๊สตัวพาไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสารป้อนในส่วนที่มากเกินไป (ให้คงเหลือเฉพาะสารป้อนที่เกิดอันตรกิริยาที่อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ) ตรวจสอบสัญญาณจนกระทั่งสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยา สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกตรวจสอบด้วยตัวตรวจวัดชนิดแมสสเปกโตรมิเตอร์เพื่อใช้จำแนกผลิตภัณฑ์

#### ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่างไวขึ้นกับสภาวะในการปรับสภาพ

รูปที่ 7a แสดงผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเร่งปฏิกิริยาด้วย 3Ga/HZSM-5 ที่ปรับสภาพด้วยฮีเลียมและเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา พบว่าเบนซัลดีไฮด์ (benzaldehyde;  $C_6H_5CHO$ ) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ทดสอบถูกเร่งปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเบนซีน (benzene;  $C_6H_6$ ) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbonmonoxide; CO) ผ่านปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชัน (decarbonylation) โดยใช้ตำแหน่งกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่การเร่งปฏิกิริยาด้วย 3Ga/HZSM-5 ที่ปรับสภาพด้วยไฮโดรเจนและเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพา (รูปที่ 7c) พบว่าเบนซัลดีไฮด์ถูกเร่งปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นโทลูอีน (toluene;  $C_6H_5CH_3$ ) และน้ำ ( $H_2O$ ) ผ่านการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนชัน/ไฮโดรจีโนไลซิส (hydrogenation/hydrogenolysis) โดยใช้ตำแหน่งที่ว่างไวเป็นแก๊สเฉื่อยไดไฮไดรด์ (gallium dihydride;  $GaH_2^+$ ) ซึ่งเกิดขึ้นจากการรีดักชันแก๊สออกไซด์ด้วยไฮโดรเจน และผลิตภัณฑ์รองเป็นเบนซีน ซึ่งผ่านการเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันด้วยตำแหน่งกรดตั้งที่ได้กล่าวไปแล้ว



**รูปที่ 7** โพรไฟล์ benzaldehyde-TPRx ของตัวเร่งปฏิกิริยา 3Ga/HZSM-5 ซึ่งถูกปรับสภาพ และเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่แตกต่างกัน ดังนี้ He/He (ปรับสภาพด้วยฮีเลียม และเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา), H<sub>2</sub>/He (ปรับสภาพด้วยไฮโดรเจน และเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา), และ H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (ปรับสภาพด้วยไฮโดรเจน และเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีไฮโดรเจนเป็นแก๊สตัวพา) (Bz = เบนซีน, Bzd = เบนซิลดีไฮด์, Tol = โทลูอิน) (Ausavasukhi et al., 2009)

ในกรณีของการเร่งปฏิกิริยาด้วย 3Ga/HZSM-5 ที่ปรับสภาพด้วยไฮโดรเจนและเกิดปฏิกิริยาในสภาวะที่มีฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา (รูปที่ 7b) พบว่าเบนซิลดีไฮด์ถูกเร่งปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเบนซีน และคาร์บอนมอนอกไซด์ และให้ผลิตภัณฑ์รองเป็นโทลูอิน และน้ำ แสดงให้เห็นว่าตำแหน่งแกลเลียมไดไฮโดรด์ที่เกิดขึ้นในขณะที่มีการปรับสภาพด้วยไฮโดรเจนสามารถคงสภาพอยู่ได้ และสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน / ไฮโดรจิโนไลซิสในบรรยากาศของฮีเลียมได้ จากการทดลองสามารถแสดงให้เห็นถึงบทบาทหน้าที่ของตำแหน่งที่ว่องไวต่างๆ ต่อการเลือกสรรการเกิดผลิตภัณฑ์

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดปฏิกิริยาสามารถใช้ทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสปีชีส์ที่แตกต่างกัน (ขึ้นกับการเตรียมและการปรับสภาพ) รวมถึงสามารถทำนายกลไกของการเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาได้จากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

**5) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดขึ้นของไฮโดรเจน (temperature-programmed hydrogen evolution; TPHE)**

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดขึ้นของไฮโดรเจนเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid state reaction) ของโลหะกับตำแหน่งกรดบรอนสเตด โดยโลหะจะถูกออกไซด์เปลี่ยนเป็นโลหะไอออน ในขณะที่กรดจะถูกรีดิวซ์ให้เป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งจะถูกรวบรวมด้วยตัวตรวจวัดต่อไป

การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดขึ้นของไฮโดรเจนสามารถทำได้โดยให้อุณหภูมิแก่ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยตามโปรแกรมที่ต้องการ เพื่อศึกษาการเกิดขึ้นของไฮโดรเจน ตัวตรวจวัดที่นิยมใช้คือแมสสเปกโตรมิเตอร์ ปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์เทียบกับปริมาณโลหะที่ถูกเติมแต่งเข้าไป

**ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นโลหะสามารถทำปฏิกิริยากับตำแหน่งกรดบรอนสเตด**

จากรูปที่ 8 พบว่าเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใส่ผงโลหะสังกะสี (Zn) บน HZSM-5 และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดขึ้นของไฮโดรเจน พบว่ามีไฮโดรเจนเริ่มเกิดขึ้น

ที่อุณหภูมิ 650 เคลวิน (377 องศาเซลเซียส) คาดว่า โลหะสังกะสีจะทำปฏิกิริยากับกรดบรอนสเตดในซีโอไลต์โดยเปลี่ยนเป็นสังกะสีไอออน ( $Zn^{2+}$ ) และทำหน้าที่เป็นไอออนสำหรับดุลประจุในโครงสร้างของซีโอไลต์ ในขณะที่กรดบรอนสเตดจะเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรเจน

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดขึ้นของไฮโดรเจนสามารถใช้แสดงการเปลี่ยนแปลงซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาในสถานะของแข็งระหว่างโลหะ กับตำแหน่งกรดบรอนสเตด โดยพิจารณาได้จากปริมาณของการเกิดขึ้นของไฮโดรเจน รวมถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดไฮโดรเจน

#### 6) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชัน (temperature-programmed oxidation; TPO)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดโค้ก (coke) หรือสารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ ซึ่งเป็นสารอินทรีย์โดยจะขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่เข้ามาใหม่ เป็นสาเหตุให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ (deactivation)

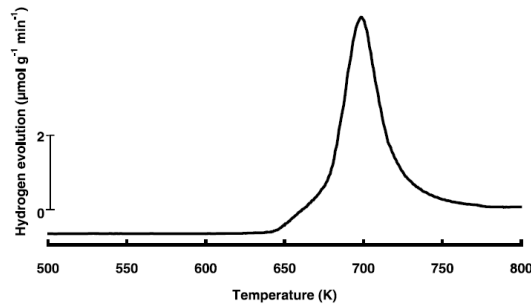
การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของออกซิเจน (ปกติใช้ออกซิเจนความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์ในแก๊สฮีเลียม) เพื่อทำให้โค้กในตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเผาไหม้เปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกผ่านไปยังถึงปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

บนอลูมินา (15 เปอร์เซ็นต์ของ  $Ni/Al_2O_3$ ) ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสเพื่อเปลี่ยนเป็นแก๊สมีเทน (methane;  $CH_4$ ) โดยมีเทนที่เกิดขึ้นจะถูกตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัดชนิดไอออนซ์ด้วยเปลวไฟ และแก๊สมีเทนนี้จะเป็นตัวแทนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเผาไหม้ของโค้กที่เกาะติดอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา

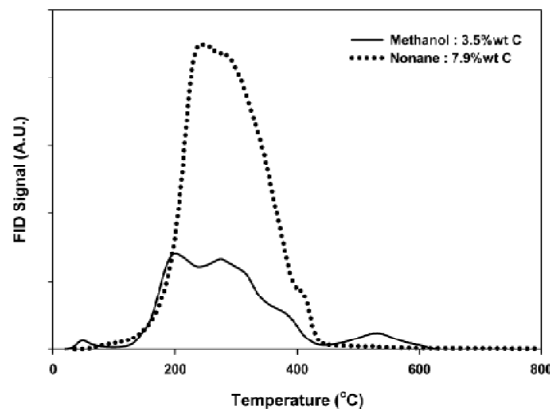
#### ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดการเสื่อมสภาพ

จากรูปที่ 9 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาดีคาร์บอนิลชันของเมทิลเอสเทอร์เพื่อเปลี่ยนเป็นสารไฮโดรคาร์บอนโดยการเร่งปฏิกิริยาของ  $CsNaX$  เมื่อใช้เมทานอล และโนเนนเป็นตัวทำละลายเมทิลเอสเทอร์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $CsNaX$  จะมีโค้กเกิดขึ้นมากกว่าเมื่อใช้โนเนนเป็นตัวทำละลายเมทิลเอสเทอร์ นอกจากนี้โค้กที่เกิดขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยา  $CsNaX$  คาดว่าจะเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เพราะสามารถสลายตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำ ไม่ใช่โค้กที่เป็นสารพอลินิวเคลียร์อะโรมาติกส์ (polynuclear aromatics) ซึ่งจะต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าในการทำให้โค้กเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามการใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายเมทิลเอสเทอร์จะพบโค้กบางส่วนที่คาดว่าจะ เป็นสารพอลินิวเคลียร์อะโรมาติกส์ (พีคที่อุณหภูมิ 450-650 องศาเซลเซียส) (Guisnet et al., 2009)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดออกซิเดชันสามารถใช้วิเคราะห์การเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากโค้กได้ โดยพิจารณาปริมาณโค้ก และชนิดของโค้กได้จากพื้นที่ใต้พีค และอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันตามลำดับ



รูปที่ 8 โพรไฟล์ TPHE ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสังกะสี (Zn) บน HZSM-5 (Heemsoth et al., 2001)



รูปที่ 9 โพรไฟล์ TPO ของตัวเร่งปฏิกิริยา CsNaX ที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้โนเนน (nonane) และเมทานอล (methanol) เป็นตัวทำละลาย (Sooknoi et al., 2008)

#### 7) เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดซัลไฟเดชัน (temperature-programmed sulfidation; TPS)

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดซัลไฟเดชันเป็นเทคนิคที่ใช้เพื่อทดสอบการเกิดซัลไฟด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการปรับสภาพด้วยไฮโดรเจน (hydrotreating) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (hydrodesulfurization) ซึ่งใช้กำจัดสารอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบ (organosulfur compound) ที่ปนมากับสารไฮโดรคาร์บอนสำหรับผลิตเป็นน้ำมันดีเซล หรือน้ำมันเครื่องบิน ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะช่วยทำให้สารอินทรีย์ที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบเปลี่ยนเป็นสารไฮโดรคาร์บอน และแก๊ส

ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) ภายใต้สภาวะที่มีไฮโดรเจน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีเสถียรภาพสูงภายใต้บรรยากาศของทั้งไฮโดรเจนซัลไฟด์ และไฮโดรเจน

การทดลองเทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดซัลไฟเดชันสามารถทำได้โดย ขั้นตอนแรกตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของอากาศ (เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปออกไซด์ที่สมบูรณ์) หรือแก๊สเฉื่อย จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นลง (ปกติที่ 50 หรือ 100 องศาเซลเซียส) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย จากนั้นจะผ่านแก๊สผสมของไฮโดรเจนซัลไฟด์ และไฮโดรเจน (ไฮโดรเจนซัลไฟด์ 3 เปอร์เซ็นต์, ไฮโดรเจน 25 เปอร์เซ็นต์ และอาร์กอน 72 เปอร์เซ็นต์) จนสัญญาณคงที่ เพิ่มอุณหภูมิตามโปรแกรมที่ต้องการเพื่อศึกษา

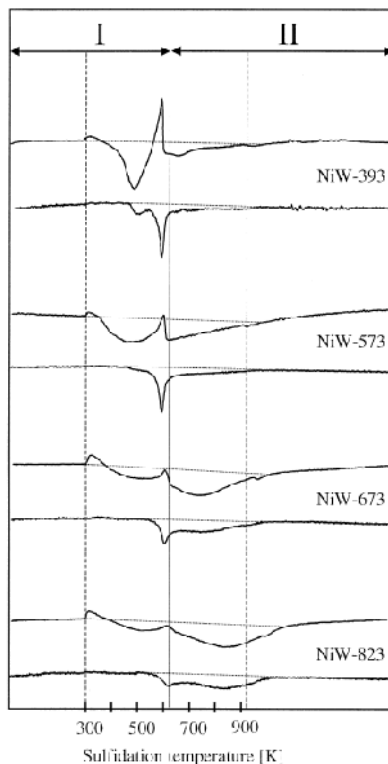
การเกิดซัลไฟเดชัน ไฮโดรเจนซัลไฟด์จะถูกตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัดชนิดอุตราไวโอเล็ต (UV spectrometer) และไฮโดรเจนจะถูกตรวจวัดด้วยตัวตรวจวัดชนิดการนำความร้อน ซึ่งจะต้องดักกับน้ำ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ออกมาด้วยตัวดูดซับซึ่งเป็นซีโอไลต์ชนิด 5A โดยพีคที่ปรากฏด้านบน (หัวตั้ง) แสดงถึงการปรากฏขึ้นของสารที่ตรวจวัด ในขณะที่พีคที่ปรากฏด้านล่าง (หัวกลับ) แสดงการใช้ไปของสารที่ตรวจวัด

**ตัวอย่างการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดการซัลไฟเดชัน**

จากรูปที่ 10 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 393-823 เคลวิน ซึ่งถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน สามารถเกิดซัลไฟเดชันได้แตกต่างกัน ขึ้นกับอุณหภูมิในการปรับสภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา

NiW-393 ซึ่งผ่านการปรับสภาพที่อุณหภูมิต่ำจะเกิดซัลไฟเดชันได้มาก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-823 ซึ่งผ่านการปรับสภาพที่อุณหภูมิสูงจะเกิดซัลไฟเดชันได้น้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากการปรับสภาพด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงจะช่วยให้เกิดพันธะ W-O-Al ซึ่งมีเสถียรภาพสูงขึ้น

เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการเกิดซัลไฟเดชันสามารถใช้แสดงเสถียรภาพ และการเกิดซัลไฟเดชันของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชันภายใต้บรรยากาศที่มีไฮโดรเจนซัลไฟด์ และไฮโดรเจน โดยพิจารณาจากปริมาณการใช้ไฮโดรเจน และไฮโดรเจนซัลไฟด์ และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาจากพื้นที่ได้พีค และอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาซัลไฟเดชัน



**รูปที่ 10** โปรไฟล์ TPS ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-393, NiW-573, NiW-673 และ NiW-823 ที่ผ่านการปรับสภาพ ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (หน่วยเป็นเคลวิน) โดยโปรไฟล์ด้านบนแสดงสัญญาณของไฮโดรเจนซัลไฟด์ และด้านล่างแสดงสัญญาณของไฮโดรเจน (Reinhoudt et al., 1999)

## บทสรุป

เทคนิคการโปรแกรมอนุภูมิภาคเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในกระบวนการอุตสาหกรรมเคมี ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการโปรแกรมอนุภูมิภาค ได้แก่ การศึกษาตำแหน่งที่ว่างไวกรด-เบส รวมถึงโลหะที่เติมแต่งลงในตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยา เสถียรภาพ และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เทคนิคการโปรแกรมอนุภูมิภาคยังสามารถประยุกต์ใช้ได้ตามการออกแบบการทดลองของนักวิจัย เพื่อตอบสนองมาตรฐานที่นักวิจัยตั้งไว้

## เอกสารอ้างอิง

- Ausavasukhi, A., Sooknoi, T. and Resasco, D.E. (2009). Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite. *Journal of Catalysis* 268: 68-78.
- Ausavasukhi, A. and Sooknoi, T. (2009). Additional Brønsted acid sites in [Ga]HZSM-5 formed by the presence of water. *Applied Catalysis A: General* 361: 93-98.
- Ausavasukhi, A., Suwannaran S., Limtrakul J. and Sooknoi, T. (2008). Reversible interconversion behavior of Ag species in AgHZSM-5: XRD,  $^1\text{H}$  MAS NMR, TPR, TPHE, and catalytic studies. *Applied Catalysis A: General* 345: 89-96.
- Buzek, F. and Lnenickova, Z. (2010). Temperature programmed desorption of coal gases- Chemical and carbon isotope composition. *Fuel* 89: 1514-1524.
- Guisnet, M., Costa, L. and Ramoa, R.F. (2009). Prevention of zeolite deactivation by coking. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 305: 69-83.
- Heemsoth, J., Tegeler, E., Roessner, F. and Hagen, A. (2001). Generation of active sites for ethane aromatization in ZSM-5 zeolites by a solid-state reaction of zinc metal with Brønsted acid sites of the zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 46(2-3): 185-190.
- Liu, D.G., Lee, J.F. and Tang, M.T. (2005). Characterization of Pt-Ru/C catalysts by X-ray absorption spectroscopy and temperature-programmed surface reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240: 197-206.
- Reinhoudt, H.R., van der Meer, Y., van der Kraan, A.M, van Langeveld, A.D. and Moulijn, J.A. (1999). The sulfidation mechanism of NiW/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a function of the calcination temperature studied with  $^{57}\text{Fe}$ -MAS and temperature programmed sulfidation. *Fuel Processing Technology* 61: 43-54.
- Scire`, S., Crisafulli, C., Maggiore, R., Minico`, S. and Galvagno, S. (1998). Effect of the acid-base properties of Pd-Ca/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts on the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone: FT-IR and TPD characterization. *Applied Surface Science* 136: 311-320.
- Sooknoi, T., Danuthai, T., Lobban, L.L., Mallinson, R.G. and Resasco, D.E. (2008). Deoxygenation of methylesters over CsNaX. *Journal of Catalysis* 258(1): 199-209.

