

จุดไร้ประจุของออกไซด์กับการเตรียมคะตะลิสต์

ดร. สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงศ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

วราภรณ์ เนาววิริยะศิลป์

นักศึกษานิพนธ์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทคัดย่อ

การทดสอบหาจุดไร้ประจุของออกไซด์รองรับนับว่าเป็นสิ่งสำคัญสิ่งหนึ่งต่อการ เตรียมคะตะลิสต์โดยเฉพาะกับวิธีการฝังเยือก เพราะการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะบนพื้นผิวออกไซด์จะเกิดขึ้นจากอิทธิพลของแรงไฟฟ้าสถิตย์ จุดไร้ประจุจะบ่งบอกถึงสภาพความเป็นบวกหรือลบ (กรดหรือด่าง) บนพื้นผิวออกไซด์ที่ค่า pH ของสารละลายต่างๆ ซึ่งส่งผลทำให้เราทราบถึงสภาวะที่ควรใช้เตรียมคะตะลิสต์ (เช่น ชนิดของไอออนของสารประกอบเชิงซ้อน และ pH ของสารละลาย)

ในการศึกษาจุดไร้ประจุของออกไซด์ครั้งนี้ได้เลือกใช้วิธีการไทเทรตเชิงมวล และพบว่าจุดไร้ประจุของออกไซด์เดี่ยวที่ได้มีค่าสอดคล้องกับค่าที่ได้มีการบันทึกไว้ซึ่งหาได้จากวิธีการอื่น โดยค่า pH_{PZC} ของ Al_2O_3 , MgO , SiO_2 (Sigma) และ SnO_2 (Oriental, ประเทศไทย) มีค่าเท่ากับ 9.5 11.5 4.7 และ 6.7 ตามลำดับ สำหรับจุดไร้ประจุของออกไซด์ผสมพบว่ามีค่าอยู่ระหว่างจุดไร้ประจุของออกไซด์เดี่ยวทั้งสองที่นำมาทำเป็นออกไซด์ผสมนั้น โดยพบว่า pH_{PZC} ของ 6% MgO/Al_2O_3 มีค่าประมาณ 11.0 ซึ่งการเลือกจุดไร้ประจุของตัวรองรับได้นี้จะช่วยทำให้การเตรียมคะตะลิสต์โดยวิธีฝังเยือกมีประสิทธิภาพสูงขึ้น

จุดไร้ประจุของออกไซด์กับการเตรียมคะตะลิสต์

ดร. สุภาภรณ์ เทอดเทียนวงศ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

วราภรณ์ เนาววิริยะศิลป์

นักศึกษานิพนธ์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทคัดย่อ

การทดสอบหาจุดไร้ประจุของออกไซด์รองรับนับว่าเป็นสิ่งสำคัญสิ่งหนึ่งต่อการ เตรียมคะตะลิสต์โดยเฉพาะกับวิธีการฝังเปียก เพราะการดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะบนพื้นผิวออกไซด์จะเกิดขึ้นจากอิทธิพลของแรงไฟฟ้าสถิตย์ จุดไร้ประจุจะบ่งบอกถึงสภาพความเป็นบวกหรือลบ (กรดหรือด่าง) บนพื้นผิวออกไซด์ที่ค่า pH ของสารละลายต่างๆ ซึ่งส่งผลทำให้เราทราบถึงสภาวะที่ควรใช้เตรียมคะตะลิสต์ (เช่น ชนิดของไอออนของสารประกอบเชิงซ้อน และ pH ของสารละลาย)

ในการศึกษาจุดไร้ประจุของออกไซด์ครั้งนี้ได้เลือกใช้วิธีการไตเตรตเชิงมวล และพบว่าจุดไร้ประจุของออกไซด์เดี่ยวๆได้มีค่าสอดคล้องกับค่าที่ได้มีการบันทึกไว้ซึ่งหาได้จากวิธีการอื่น โดยค่า pH_{PZC} ของ Al_2O_3 , MgO , SiO_2 (Sigma) และ SnO_2 (Oriental, ประเทศไทย) มีค่าเท่ากับ 9.5, 11.5, 4.7 และ 6.7 ตามลำดับ สำหรับจุดไร้ประจุของออกไซด์ผสมพบว่ามีค่าอยู่ระหว่างจุดไร้ประจุของออกไซด์เดี่ยวทั้งสองที่นำมาทำเป็นออกไซด์ผสมนั้น โดยพบว่า pH_{PZC} ของ 6% MgO/Al_2O_3 มีค่าประมาณ 11.0 ซึ่งการเลือกจุดไร้ประจุของตัวรองรับได้นี้จะช่วยทำให้การเตรียมคะตะลิสต์โดยวิธีฝังเปียกมีประสิทธิภาพสูงขึ้น

Point of Zero Charge of Oxides for Catalyst Preparation

Dr. Supaporn Therdthianwong

Assistant Professor

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering, Khon Kaen University

Waraporn Metawiriyasilp

Undergraduate student

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering, Khon Kaen University

Abstract

Determination of the point of zero charge (PZC) of supported oxide is an essential step for catalyst preparation, especially via the wet impregnation method, because the adsorption of complex metallic ions on oxide surface is due to the electrostatic force at the interface-oxide solution. Knowing the PZC of oxide can be useful for the catalyst preparation in terms of the suitable condition (i.e., type of metal complex ions and pH of solution)

The mass titration technique was selected in this study to estimate the PZC of both single and composite oxides. The pH_{PZC} of single oxides found are corresponded with the value recorded by other investigators using different methods. For single oxides, Al_2O_3 , MgO , SiO_2 (Sigma) and SiO_2 (Oriental), their $PZCs$ are found to be 9.5, 11.5, 4.7 and 6.7, respectively. But the pH_{PZC} of mixed oxide of 6% MgO/Al_2O_3 approximately equals to 11.0 which is located in between PZC of pure Al_2O_3 and of pure MgO . This is an important information for the improvement the efficiency of wet impregnation method since the shift of PZC can be obtained.

บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยามักประกอบด้วยส่วนสำคัญ 3 ส่วน คือ ตัวรองรับ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวที่ให้พื้นที่ผิวสูง มีความพรุนตัว มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี มีความเสถียร ส่วนที่สองคือ ตัวองค์ประกอบไว (active component) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (chemical activity) ส่วนสุดท้ายคือ ตัวส่งเสริม (promoters) มีหน้าที่รับผิดชอบในหลายส่วนแล้วแต่วัตถุประสงค์ที่เติมลงไป เช่น ทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งในปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ ช่วยป้องกันไม่ให้คะตะลิสต์เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย หรือเพิ่มความเสถียรนั่นเอง นอกจากนี้ตัวส่งเสริมอาจช่วยทำให้ปฏิกิริยาที่เราต้องการดำเนินไปได้ดียิ่งขึ้นด้วย

วิธีการเตรียมคະตะลิสต์เพื่อให้ตัวองค์ประกอบไวต์ดุกะอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับสามารถทำได้ 4 วิธี คือ การตกตะกอน การดูดซับของอ็อกไซด์โลหะหรือการเตรียมโดยวิธีการฝังเปือก การแลกเปลี่ยนอ็อกไซด์ และการเตรียมแบบเปือกพอดี้หรือแบบฝังแห้ง บางครั้งห่อหุ้มการดูดซับและการแลกเปลี่ยนอ็อกไซด์มักถูกใช้สลับไปมาเพื่ออธิบายถึงการดูดซับ (แรงกระทำระหว่างอ็อกไซด์) ของตัวโลหะทรานซิชันไปยังพื้นผิวตัวรองรับ แต่อย่างไรก็ตามการแลกเปลี่ยนอ็อกไซด์ยังเกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนของอ็อกไซด์อื่นๆ นอกเหนือจากโปรตอน ซึ่งเกิดขึ้นในการดูดซับของอ็อกไซด์ วิธีการเตรียมแต่ละวิธีจะมีข้อได้เปรียบและเสียเปรียบในตัวมันเอง ตัวอย่างเช่น การตกตะกอนและการเตรียมแบบฝังแห้งจะเหมาะสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการปริมาณองค์ประกอบไวต์สูงถึง 10-20% แต่ในกรณีที่ต้องการให้มีการกระจายตัวขององค์ประกอบไวต์ โดยที่มีปริมาณน้อยกว่า 10% (เนื่องจากองค์ประกอบไวต์มีราคาสูง) เทคนิคการเตรียมโดยวิธีฝังเปือกจะเหมาะสมกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้

กระบวนการเตรียมคະตะลิสต์โดยวิธีฝังเปือก มีตัวแปรที่สำคัญ 3 ตัว ที่จะควบคุมปรากฏการณ์การดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะบนตัวรองรับคือ จุดไอโซอิเล็กทริก หรือจุดไอโซประจุ ค่า pH ของสารละลาย และคุณสมบัติรูปแบบของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

ขั้นตอนการเกิดโพลาริเซชัน

ในการเตรียมคະตะลิสต์โดยการดูดซับของอ็อกไซด์ กลไกการดูดซับและปรากฏการณ์การแลกเปลี่ยนประจุบนพื้นผิวของตัวรองรับสามารถอธิบายได้ดังนี้

เมื่อตัวรองรับที่เป็นอ็อกไซด์ถูกจุ่มลงในน้ำ พื้นผิวของตัวมันจะเกิดการโพลาริเซชันและมีประจุไฟฟ้าเกิดขึ้น เนื่องจากคุณสมบัติการเกิดได้ทั้งประจุบวกและลบ (amphoteric) ของโลหะอ็อกไซด์ ทำให้การกระจายตัวของประจุบนพื้นผิวจึงมีค่าเป็นฟังก์ชันกับค่า pH ของสารละลาย ตัวอย่างเช่น ในตัวกลางที่เป็นกรด โลหะอ็อกไซด์จะถูกโพลาริเซชันแล้วให้ประจุที่เป็นบวก โดยหลักการทางไฟฟ้าสถิตยเราย่อมทราบได้ทันทีว่า ถ้าหากในสารละลายมีประจุที่เป็นลบอยู่ ประจุดังกล่าวจะเข้ามาห่อหุ้มประจุบวกนั้นเป็นชั้นของอ็อกไซด์เพื่อให้เกิดสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 1 สมการของการเกิดโพลาริเซชันของพื้นผิวอ็อกไซด์ในตัวกลางที่เป็นกรดอาจเขียนได้ดังนี้



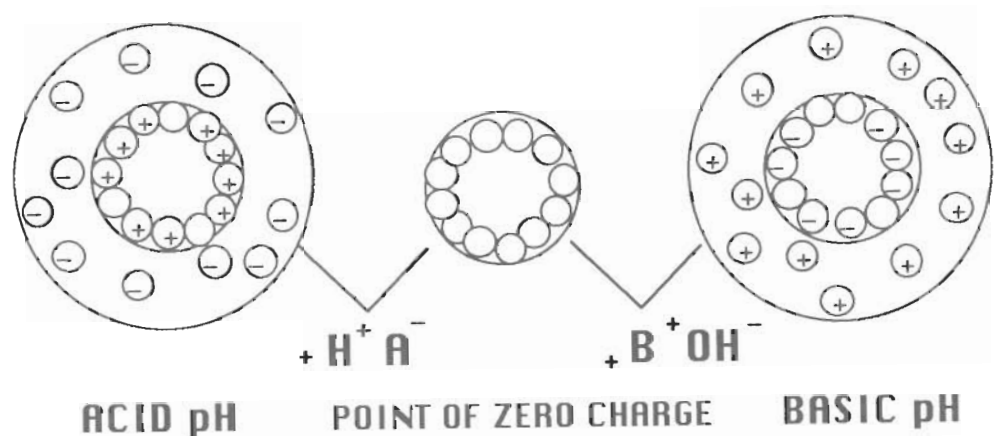
เมื่อ

 $|SOH$ หมายถึงพื้นผิวออกไซด์ H_s^+ มาจากการดissociateในสารละลาย

ในตัวกลางที่เป็นด่าง อนุภาคจะมีประจุเป็นลบ และจะถูกล้อมรอบด้วยแคทไอออน (ดูรูปที่ 1 ประกอบ) สมการการเกิดโพลาริเซชันของพื้นผิวอาจเขียนได้ดังนี้



เมื่อ

 OH มาจากด่างในสารละลาย

รูปที่ 1 จุดไอโซอิเล็กตริกหรือจุดไร้ประจุ

ขั้นตอนการดูดซับไอออน

การดูดซับของไอออนเชิงซ้อนบนพื้นผิวออกไซด์ที่มีประจุจะเกิดขึ้นโดยแรงดึงดูดไฟฟ้าสถิตย์ ในกระบวนการนี้ การที่พื้นผิวตัวรองรับมีประจุเป็นบวก ไอออนเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชันที่ใช้ควรเป็นแอนไอออน ในทางตรงกันข้ามควรเลือกโลหะทรานสิชันที่เป็นแคทไอออนในกรณีที่พื้นผิวตัวรองรับมีประจุเป็นลบ การดึงดูดกันระหว่างไอออนของโลหะทรานสิชันกับพื้นผิวตัวรองรับสามารถแสดงได้ดังนี้



และ



ทฤษฎีเกี่ยวกับจุดไร้ประจุ

จุดไร้ประจุ (PZC หรือ pH_{PZC}) ของออกไซด์ คือจุดที่ถูกนิยามว่าเป็นสถานะซึ่งประจุบนพื้นผิวมีสภาพเป็นศูนย์ หรือกล่าวง่ายๆ คือ เป็นจุดที่ประจุบวกและประจุลบบนพื้นผิวมีค่าเท่ากัน ($\equiv OH_2^+$ และ $\equiv O^-$) และพบว่า

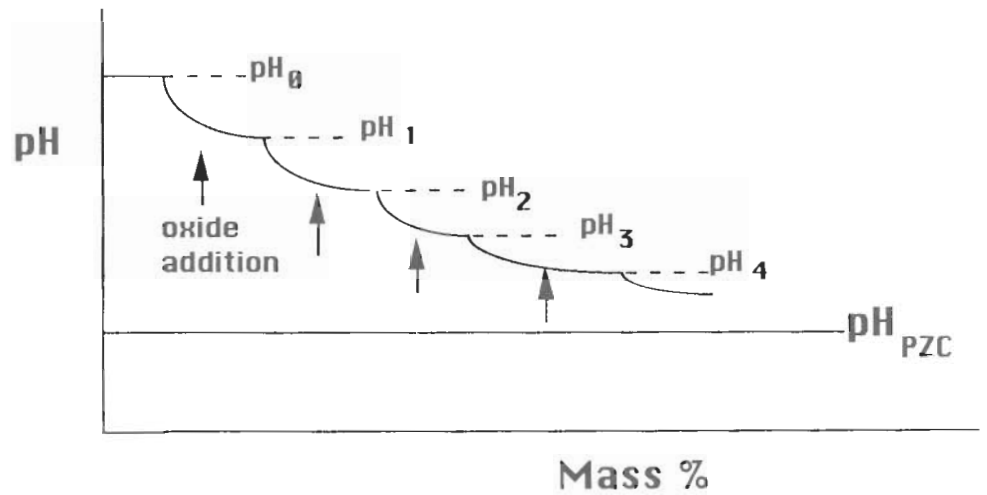
- ที่ $pH < pH_{PZC}$ ของออกไซด์ (หรือตัวรองรับ) ออกไซด์นั้นจะเกิดโพลาไรซ์แล้วให้ประจุที่เป็นบวก ดังนั้นในการเตรียมคະຕะลิสต์โดยวิธีฝังเปือกจึงควรเลือกใช้โลหะทรานสิชันที่อยู่ในรูปของแอนไอออนเมื่ออยู่ในสารละลาย
- ที่ $pH > pH_{PZC}$ ของออกไซด์ (หรือตัวรองรับ) ออกไซด์นั้นจะเกิดโพลาไรซ์แล้วให้ประจุที่เป็นลบ ดังนั้น ในการเตรียมคະຕะลิสต์โดยวิธีฝังเปือกจึงควรเลือกใช้โลหะทรานสิชันที่อยู่ในรูปแคทไอออนเมื่ออยู่ในสารละลาย

วิธีการที่ใช้วัดจุดไร้ประจุมียุหลายวิธี อาทิเช่น การไตเตรทเชิงมวล วิธีไตเตรทแบบอาศัยความต่างศักย์ วิธีการเลื่อน pH (pH drift) วิธี electrophoresis และอื่นๆ ซึ่งในที่นี้จะใช้เฉพาะวิธีการไตเตรทเชิงมวลในการหาจุดไร้ประจุของออกไซด์เท่านั้น

วิธีการไตเตรทเชิงมวล

วิธีการไตเตรทเชิงมวลนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดย Noh และ Schwarz (1989) โดยรูปที่ 2 เป็นการแสดงถึงหลักความคิดของการไตเตรทเชิงมวล ซึ่งวิธีการนี้ยึดอยู่บนพื้นฐานที่ว่าเมื่อมีการเพิ่มโลหะออกไซด์เข้าไปในสารละลายซึ่งเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของอนุภาคของแข็ง (โลหะออกไซด์) นี้จะนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลาย ในสารละลายเริ่มต้นที่ยังไม่มีการเติมของแข็งและมีค่า pH สูงกว่า PZC ของโลหะออกไซด์ ค่า pH ของสารละลายก็จะมีค่าลดลงเรื่อยๆ ตามการเพิ่มขึ้นของอนุภาคของแข็งที่เติมลงไป และนี่เป็นผลเนื่องมาจากว่าเมื่อค่า pH ของสารละลายเริ่มต้นมีค่าสูงกว่า PZC ของออกไซด์ อนุภาคของแข็งจะมีประจุเป็นลบโดยการที่ปล่อย H^+ (desorption) และการดูดไอออน OH^- เข้าไป การลดลงของค่า pH ของสารละลายจะมีค่าขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างค่า pH ของสารละลายใหม่ที่ยังไม่ได้เติมออกไซด์กับ pH ที่จุดไร้ประจุ (ซึ่งความแตกต่างนี้คือแรงผลักดัน) และในที่สุดค่า pH ของสารละลายจะเข้าสู่ค่าคงที่ค่าหนึ่งซึ่งถูกเรียกว่า pH_∞ สำหรับออกไซด์บริสุทธิ์ ค่า pH_∞ จะเป็นจุดเดียวกันกับ PZC ในทางตรง

กันข้ามถ้าสารละลายเริ่มต้นก่อนเติมของแข็งมีค่า pH ต่ำกว่า PZC ของออกไซด์ ค่า pH ของสารละลายจะมีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่ของแข็งออกไซด์ถูกเพิ่มมากขึ้น และจะมีค่าเข้าสู่จุดไร้ประจุในที่สุด



รูปที่ 2 แสดงหลักความคิดของการไตเตรทเชิงมวล

พื้นฐานทฤษฎีของการไตเตรทเชิงมวล

รูปแบบจำลองที่ใช้อธิบายพื้นฐานของการไตเตรทเชิงมวลได้มาจากการทำสมดุลมวลสาร และจากสมการที่ (1) และ (2) ค่า K_1 และ K_2 เป็นค่าคงที่การแตกตัวของไอออน (ionization constant) ซึ่งนิยามได้ดังนี้

$$K_1 = \frac{[SOH]}{[SOH_2^+]} [H_s^+] = \frac{N_t a_o}{N_t a_+} [H_s^+] = \frac{a_o}{a_+} [H_s^+] \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[SO^-]}{[SOH]} [H_s^+] = \frac{N_t a_-}{N_t a_o} [H_s^+] = \frac{a_-}{a_o} [H_s^+] \quad (6)$$

เมื่อ

N_t = จำนวนของแหล่งบนพื้นผิวที่สามารถเกิดการแตกตัวเป็นไอออน,
mole/liter

a_+, a_0, a_- = สัดส่วนของแหล่งบนพื้นผิวที่มีประจุเป็นบวก ไม่มีประจุ และเป็นลบ
ตามลำดับ

และ

$$a_+ + a_0 + a_- = 1 \quad (7)$$

$$a_+ = \frac{[SOH_2^+]}{[SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-]} = \frac{[H_s]^2}{[H_s]^2 + [H_s] K_1 + K_1 K_2} \quad (8)$$

$$a_- = \frac{[SO^-]}{[SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-]} = \frac{K_1 K_2}{[H_s]^2 + [H_s] K_1 + K_1 K_2} \quad (9)$$

เมื่อ $[SOH_2^+]$, $[SOH]$ และ $[SO^-]$ แทนถึงกลุ่มพื้นผิวออกไซด์ที่มีประจุเป็นบวก กลาง และลบ ส่วน H_s^+ คือความเข้มข้นของโปรตอนที่อยู่บนระนาบพื้นผิว

ถ้ากำหนดให้ σ คือ ค่าความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิว นั่นคือสภาพพื้นผิวที่มีค่า $\sigma = 0$ จะถูกเรียกว่าจุดไร้ประจุ ค่า σ มีหน่วยเป็น Coulombs/m²-solid และสามารถนิยามให้มีค่าเท่ากับผลรวมของประจุที่เป็นบวกและลบทั้งหมดบนพื้นผิว ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\sigma = F(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) = F([SOH_2^+] - [SO^-]) \quad (10)$$

ค่าความหนาแน่นของประจุบนพื้นผิวสามารถเปลี่ยนเป็นหน่วย moles/liter-solution และให้สัญลักษณ์เป็น T_σ ได้โดยการใช้สมการ

$$T_\sigma = [SOH_2^+] - [SO^-] = \frac{A_t \sigma}{F} \quad (11)$$

เมื่อ

$$[] = \text{moles/liter}$$

$$\{ \} = \text{moles/m}^2$$

$$F = \text{ค่าคงที่ของฟาราเดย์ (Faraday constant)}$$

ถ้านิยามให้ C_H และ C_{OH} คือค่าความเข้มข้นทั้งหมดที่สามารถสมดุลของอออน H^+ และ OH^- ดังนั้นปริมาณสุทธิของอออนไฮโดรเจนและอออนไฮดรอกไซด์ที่ถูกดึงดูดบนพื้นผิวของแข็ง (โดยคิดว่าอนุภาคของแข็งในตอนเริ่มต้นไม่มีประจุ) คือ

$$A_t(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) = T_\sigma = (C_{OH} - C_H) \quad (12)$$

กำหนดให้สัดส่วนพื้นผิวที่มีประจุ a มีนิยามดังนี้

$$a = a_+ + a_- \quad (13)$$

แทนสมการที่ (8) และ (9) ลงในสมการที่ (13)

$$a = \frac{[SOH_2^+][SO^-]}{[SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-]} \quad (14)$$

จากสมการที่ (10) และ (11) จะได้

$$\begin{aligned} \sigma A_t &= FA_t(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) = FA_t\left(\{SOH_2^+\} - \{SO^-\}\right) \\ \frac{\sigma A_t}{F} &= A_t(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) = A_t\left(\{SOH_2^+\} - \{SO^-\}\right) = T_\sigma \end{aligned} \quad (15)$$

สมการที่ (12) เท่ากับสมการที่ (15)

$$A_t\left(\{SOH_2^+\} - \{SO^-\}\right) = (C_{OH} - C_H)$$

หรือจากสมการที่ (11)

$$[SOH_2^+] - [SO^-] = (C_{OH} - C_H) \quad (16)$$

จากสมการที่ (14)

$$\begin{aligned} [SOH_2^+] - [SO^-] &= a([SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-]) \\ &= (a_+ - a_-)([SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-]) \end{aligned} \quad (17)$$

เนื่องจาก $N_t = ([SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-])$ ดังนั้น

$$\begin{aligned} [SOH_2^+] - [SO^-] &= aN_t = N_t(a_+ - a_-) \\ &= (C_{OH} - C_H) \end{aligned} \quad (18)$$

หรือ

$$N_t = \frac{(C_{OH} - C_H)}{(a_+ - a_-)} \quad (19)$$

จากสมการที่ (8) ลบด้วยสมการที่ (9)

$$(a_+ - a_-) = \frac{[H_s^+] - K_1 K_2}{[H_s^+]^2 + [H_s^+]K_1 + K_1 K_2} \quad (20)$$

แทนสมการที่ (20) ลงในสมการที่ (19)

$$N_t = \frac{C_{OH} - C_H}{[H_s^+]^2 - K_1 K_2} \left([H_s^+]^2 + [H_s^+]K_1 + K_1 K_2 \right) \quad (21)$$

จากสมการที่ (19) จะเห็นได้ว่า เมื่อ N_t มีค่าเข้าสู่นันต์ ค่า a_+ จะมีค่าเท่ากับ a_- หรือคือจุดไอโซอิเล็กทริก การที่ N_t จะมีค่าเป็นอนันต์นั่นคือ การที่เราเพิ่มอนุภาคของแข็งเข้าไปในระบบมากๆ และค่า pH ที่เข้าสู่ค่าขอบเขตค่าหนึ่งในขณะที่มีการเพิ่มปริมาณของอนุภาคของแข็งขึ้นเรื่อยๆ ย่อมมีค่าโดยประมาณเท่ากับค่า pH ที่จุดไอโซอิเล็กทริก (pH_{pzc}) นั่นเอง

วิธีการทดลอง

การไทเตรตเชิงมวลจะกระทำที่อุณหภูมิห้อง โดยการนำน้ำกลั่นแบบดีงเคออสอนออก (deionized distilled water) มาแบ่งใส่ในขวดพลาสติก (วิธีที่ดีก่อนที่จะนำเอาหัวดังกล่าวมาใช้ควร

ปล่อยให้ก๊าซ N_2 ไหลผ่านเสียก่อนเพื่อไล่ก๊าซอื่นๆ ที่ละลายอยู่ในน้ำออกไป) ปริมาณของน้ำที่ใส่ในแต่ละขวดจะมีค่าเท่ากัน (≈ 40 ml) จากนั้นทำการเติมโลหะออกไซด์ลงไปในปริมาณที่แตกต่างกัน เช่น 0.01% 0.1% 1% 5% 10% 15% และ 20% (โดยน้ำหนัก) แล้วทำการปิดขวดที่บรรจุออกไซด์/น้ำ และนำไปผสมกันโดยเครื่องเขย่า (shaker ในการทดลองนี้ใช้ของบริษัท Cole Parmer รุ่น dual motion) ความเร็วรอบ 200 รอบ/นาที เป็นเวลา 24-36 ชั่วโมง แล้วทำการวัดและบันทึกค่า pH สุดท้ายซึ่งเป็นสภาวะที่เข้าสู่สภาวะสมดุล มิเตอร์วัดค่า pH ที่ใช้เป็นแบบ bench top ของบริษัท Cole Parmer

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ในการทดสอบหาค่าจุดไร้ประจุของออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นตัวรองรับคะตะลิสต์จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน กล่าวคือ การหาจุดไร้ประจุของออกไซด์เดี่ยว และของออกไซด์ผสม

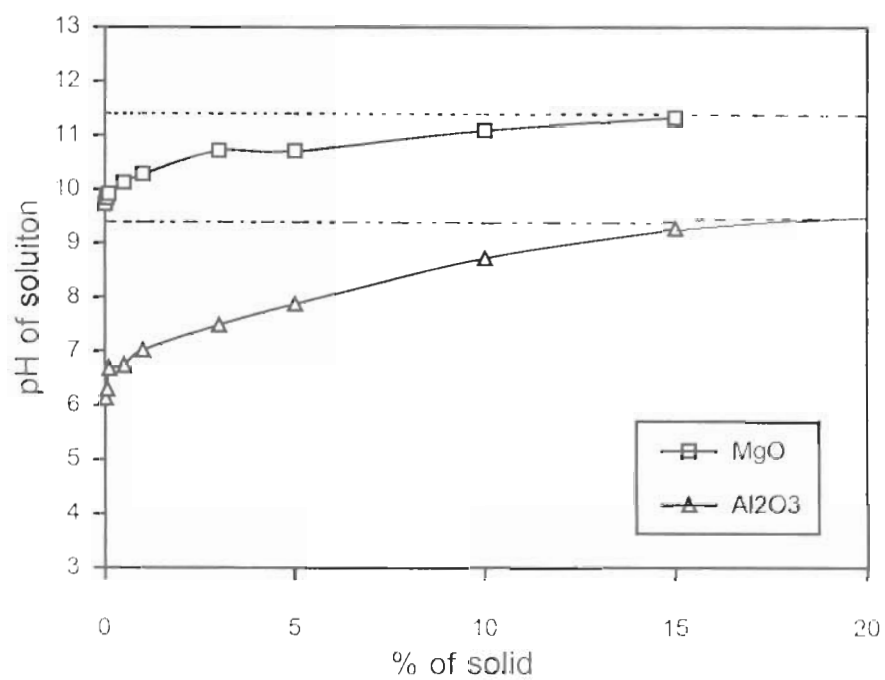
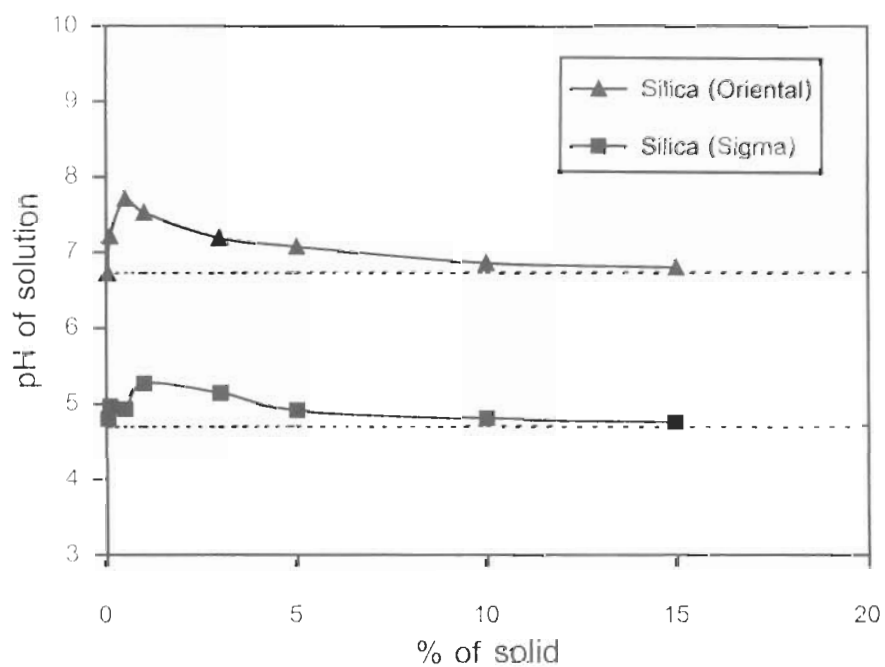
การหาจุดไร้ประจุของออกไซด์เดี่ยว

การหาจุดไร้ประจุของออกไซด์เดี่ยวได้ทำโดยใช้การใช้ออกไซด์บริสุทธิ์ดังต่อไปนี้

- Al_2O_3 จากบริษัท Fluka
- SiO_2 จากบริษัท Sigma และ บริษัท Oriental (ประเทศไทย)
- MgO จากบริษัท Merck

นอกจากนี้เพื่อเป็นการศึกษาหาความเป็นไปได้ในการใช้ SiO_2 ในประเทศเพื่อนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตตัวรองรับ จึงได้มีการนำเอา SiO_2 ที่ได้รับความอนุเคราะห์มาจากบริษัท Oriental (ประเทศไทย) มาทำการทดสอบด้วย จากผลการทดสอบด้วยวิธีไทเทรตเชิงมวลและนำค่า pH สุดท้ายของสารละลายมาพล็อตกับค่าความเข้มข้นโดยมวล (mass %) ของออกไซด์ Al_2O_3 MgO และ SiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 3 และ 4

จากผลการทดสอบของออกไซด์ทั้ง 4 อย่าง (Al_2O_3 MgO และ SiO_2 ของ Sigma และ Oriental) จะเห็นได้ว่าค่า pH ของออกไซด์ทั้ง 4 อย่างนี้จะมีค่าเข้าสู่ค่าคงที่ค่าหนึ่ง ค่าคงที่นี้ จะถูกเรียกว่า pH_∞ หรือคือค่า pH_{PZC} ที่ได้จากวิธีการไทเทรตเชิงมวล และได้ถูกนำมาสรุปไว้ในตารางที่ 1 โดยได้เปรียบเทียบกับค่า pH_{PZC} ที่ได้มาจากเอกสารอ้างอิงด้วย

รูปที่ 3 ผลการไตเตรตเชิงมวลของ Al₂O₃ และ MgOรูปที่ 4 ผลการไตเตรตเชิงมวลของ SiO₂

ตารางที่ 1

ค่าจุดไอประจุของอ็อกไซด์เดี่ยวชนิดต่างๆ

อ็อกไซด์	ค่า pH_{PZC} จากวิธีไทเตรตเชิงมวล	ค่า pH_{PZC} จากเอกสารอ้างอิง
Al_2O_3	9.5	6.9-9.5
MgO	11.5	12.1-12.7
SiO_2 (Sigma)	4.7	1.5-4.0
SiO_2 (Oriental)	6.7	.

หมายเหตุ : * จาก Noh และ Schwarz (1989)

** จาก Brunelle (1978) โดยวิธี electrophoresis

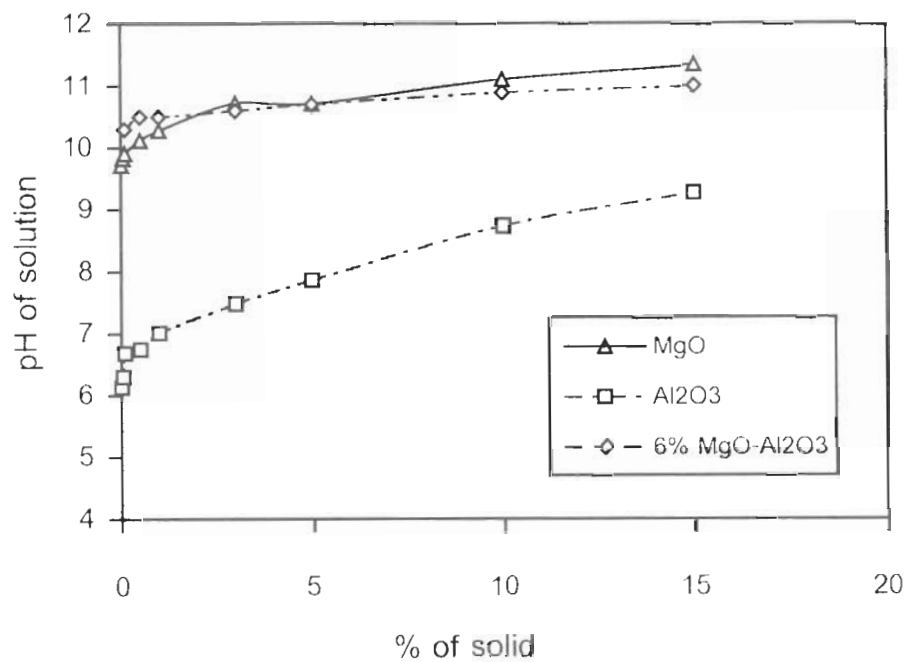
จากการเปรียบเทียบค่า PZC ของอ็อกไซด์เดี่ยวชนิดต่างๆ ที่ได้จากวิธีการไทเตรตเชิงมวลพบว่า มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่บันทึกไว้ในเอกสารอ้างอิงซึ่งเป็นค่าที่หาจากวิธีอิเล็กโตรโฟรีซิส ยกเว้นในกรณีของ SiO_2 ซึ่งมีค่าเบี่ยงเบนไปบ้าง โดยเฉพาะ SiO_2 ที่ผลิตในไทยพบว่ามีความ pH_{PZC} ประมาณ 6.7 ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ SiO_2 ดังกล่าวมีสิ่งเจือปนอยู่ (หมายเหตุ: ทางบริษัทไม่ได้มีวัตถุประสงค์ที่จะผลิต SiO_2 ที่มีความบริสุทธิ์สูงๆ)

การหาจุดไอประจุของอ็อกไซด์ผสม

นอกเหนือจากโลหะอ็อกไซด์องค์ประกอบเดี่ยวที่ถูกใช้เป็นตัวรองรับแล้วพบว่าโลหะอ็อกไซด์ผสมจะเป็นอีกประเภทหนึ่งที่มีความสนใจมาก ทั้งนี้เนื่องจากจำนวน ชนิด และความแรงของด่างที่เป็นกรด สามารถถูกควบคุมได้โดยการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของโลหะอ็อกไซด์ผสมนั้น ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจศึกษาถึงจุดไอประจุของอ็อกไซด์ผสม ตัวอย่างที่ใช้ศึกษาในกรณีนี้คือ 6% MgO / Al_2O_3 ซึ่งเตรียมมาจากการเผาอ็อกไซด์ผสมระหว่าง $(MgCO_3)_4 Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ กับ Al_2O_3 (จากบริษัท Fluka) ที่ $1100^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สำหรับ Al_2O_3 นั้นค่า pH_{PZC} เท่ากับ 9.5 และเมื่อทำการผสม MgO ลงไปใน Al_2O_3 ประมาณ 6% พบว่าค่าจุดไอประจุของอ็อกไซด์ผสมมีค่าอยู่ในระหว่างค่า pH_{PZC} ของ Al_2O_3 และ ของ MgO คือมีค่าประมาณ 11.0 ดังแสดงในรูปที่ 5

ในรูปที่ 5 นี้ยังได้ทำการพล็อตค่า pH_{PZC} ของ Al_2O_3 และ MgO บริสุทธิ์ไว้เพื่อการเปรียบเทียบ จากผลที่ได้พบว่าอิทธิพลของความเป็นด่างของ MgO ต่อค่า pH_{PZC} มีค่อนข้างมาก ดังจะเห็นได้จากการที่เมื่อผสม MgO เพียงเล็กน้อยกลับทำให้ ค่า pH_{PZC} ของอ็อกไซด์ผสมมีค่าเข้าสู่ (PZC) ของ MgO บริสุทธิ์



รูปที่ 5 การไตเตรทเชิงมวลของอ็อกไซด์ผสม 6% MgO/Al_2O_3

สรุปผลการทดลอง

ในการทดสอบหาจุดไร้ประจุโดยวิธีไตเตรทเชิงมวลของทั้งอ็อกไซด์เดี่ยวและผสม พบว่า จุดไร้ประจุของ Al_2O_3 , MgO , SiO_2 (Sigma) และ SiO_2 (Oriental) มีค่าเท่ากับ 9.5, 11.5, 4.7 และ 6.7 ตามลำดับ โดยค่าที่ได้มีความสอดคล้องกับค่าที่บันทึกในเอกสารอ้างอิง ถึงแม้ว่าค่าดังกล่าวจะถูกวิเคราะห์มาจากวิธีอื่น ข้อได้เปรียบของวิธีการไตเตรทเชิงมวลมีอยู่ว่าการทดสอบสามารถทำได้ง่าย แต่วิธีนี้ก็ยังมีข้อเสียเปรียบคือ สารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องมีปริมาณเพียงพอ นอกจากนี้วิธีการไตเตรทเชิงมวลยังมีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถใช้กับปริมาณของอนุภาคของแข็งมากกว่า 20% เนื่องจากค่าความเข้มข้นจะมีค่าสูงเกินไปจนทำให้การวัดค่า pH กระทำได้ไม่ถูกต้องด้วย electrode probe ธรรมดา นอกจากนี้หากสารตัวอย่างมีสิ่งเจือปนอยู่มาก ค่า pH_∞ ที่วัดจากการไตเตรทเชิงมวลจะเบี่ยงเบนไปจาก pH_{PZC} เพราะการใช้ปริมาณสารอ็อกไซด์สูงๆ จะยังทำให้อิทธิพลของสิ่งเจือปนมีมากขึ้น

ผลการทดสอบค่าจุดไอโซอิเล็กทริกของวัสดุชนิดต่างๆ สามารถแนะนำได้ว่า การดูดซับของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่ต้องการนำมาเกาะที่ผิว Al_2O_3 สามารถกระทำได้ 2 รูปแบบ คือ อาจใช้ทั้งแบบ anion adsorption (ในกรณีที่ pH ของสารละลายมีค่าน้อยกว่า 9.5) และแบบ cation adsorption (ในกรณีที่ pH ของสารละลายมีค่ามากกว่า 9.5)

สำหรับ MgO และ SiO_2 จะมีพฤติกรรมที่ค่อนข้างตรงกันข้ามกัน กล่าวคือ MgO มีค่า pH_{PZC} ที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ควรจะทำได้โดยใช้ anion adsorption ในขณะที่ pH_{PZC} ของ SiO_2 มีค่าค่อนข้างต่ำ ดังนั้นการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแบบ cation adsorption จะดีกว่า

การศึกษาจุดไอโซอิเล็กทริกของวัสดุผสมนั้นจะช่วยในด้านการกำหนด หรือควบคุมประจุที่ผิวให้เป็นไปตามที่เราต้องการได้โดยการผสมออกไซด์อีกชนิดหนึ่งลงไป ในกรณีนี้จะเห็นได้ว่า MgO ทำให้ pH_{PZC} ของ Al_2O_3 มีค่าเพิ่มขึ้นและใกล้เคียงกับตัวมันเอง ซึ่งสิ่งนี้เป็นประโยชน์ในกรณีที่ถ้าสารประกอบเชิงซ้อนที่ต้องการนำมาดูดซับที่ผิว Al_2O_3 มีประจุลบเป็นส่วนมาก การเลื่อนจุด pH_{PZC} ของ Al_2O_3 จาก 9.5 ไปเป็น 11.0 ทำให้ความสามารถในการดูดซับแอนไอออนมีค่าเพิ่มขึ้นเพราะพื้นผิวของออกไซด์จะมีความเป็นบวกมากขึ้น ทั้งนี้การที่จะทำเป็นออกไซด์ผสมนั้นจะต้องคำนึงถึงคุณสมบัติของตัวรองรับที่อาจเปลี่ยนไปด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Noh, J.S., and Schwarz, J.A., "**Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxide by Mass Titration**", *J. Colloid Interface Sci.*, 130(1); 157-164, 1989.
2. Subramanian, S., Noh, J.S., and Schwarz, J.A., "**Determination of the Point of Zero Charge of Composite Oxides**", *J. Catal.*, 114; 433-439, 1988.
3. Brunelle, K.P., "**Preparation of Catalysts by Metallic Complex Adsorption on Mineral Oxides**", *Pure & Appl. Chem.*, 50; 1211-1229, 1978.
4. Richardson, J.T., "**Principles of Catalyst Development**", Plenum Press, New York, 1989.
5. Lyklema, J., "**Structure of the Solid/Liquid Interface and the Electrical Double Layer**", Chapter 3 in: *Solid/Liquid Dispersion*, Tadros, Th.F. (Ed.), 63-90, Academic Press, 1987.

6. กำพล อติวัฒนานนท์ และ ชานินท์ จันทรพัฒนะ, "การศึกษาสภาวะการเตรียม $Ni/Mg,Ca/Al_2O_3$ ", โครงการทางวิศวกรรมเคมี, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2540.
7. วรรัตน์ รัตนวงษ์ ศิริประภา พุ่มแก้ว และ อินทพันธ์์ คันทา, "การศึกษาคุณสมบัติของซิลิกาเพื่อใช้เป็นคะตะลิสต์", โครงการทางวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2540.