



ปฏิบัติการออกซิเดชันของโพเพนที่ความเข้มข้นต่ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่า



นาย ต่อศักดิ์ นายวุฒิกุลชัย
นาย ถาวร เจริญชลาณสาร
นาย วิรุทธิ์ เลิศบำรุงสุข

วัน เดือน ปี.....	๕4.ค.ค.2544
เลขทะเบียน.....	038832
เลขเรียกหนังสือ.....	T 510423433 ป.

ปริญญาานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2540

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้ง **038832**

Oxidation of Propane at Low Concentration over Noble Metal Catalysts



A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Bachelor of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1997

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาานิพนธ์เรื่อง ปฏิกริยาออกซิเดชันของโพรเพนที่ความเข้มข้นต่ำบนตัวเร่งปฏิกริยา
โลหะมีค่า

โดย นาย ต๋อศักดิ์ ฉายวุฒิมิกุลชัย
นาย ถาวร เจริญชลาณสาร
นาย วีรยุทธ เลิศบำรุงสุข

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.สมชัย อัครทิวา¹


ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ²

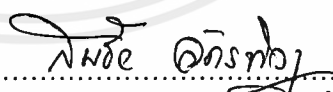
1. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร

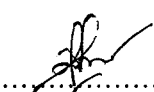
2. ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปริญญาานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์)


.....กรรมการ
(ดร.สมชัย อัครทิวา)


.....กรรมการ
(อ.สุรัตน์ อาริรัตน์)

เรื่อง ปฏิกริยาออกซิเดชันของโพรเพนที่ความเข้มข้นต่ำบนตัวเร่งปฏิกริยาโลหะมีค่า

โดย นาย ต่อศักดิ์ ฉายวุฒิกุลชัย

นาย ถาวร เหยี่ยญชลาณูสาร

นาย วีรยุทธ เลิศบำรุงสุข

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.สมชัย อัครทิวา¹

ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ²

1. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร

2. ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปริญญานิพนธ์

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ปฏิกริยาออกซิเดชันของโพรเพนที่ความเข้มข้นต่ำ (2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ใช้ศึกษาการกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวที่เหลือจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแพลตินัมและแพลลาเดียม ตัวเร่งปฏิกริยาแพลตินัมมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาสูงกว่าแพลลาเดียม แต่ที่ปริมาณโลหะต่ำ ๆ ทั้งตัวเร่งปฏิกริยาแพลตินัมและแพลลาเดียมมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาใกล้เคียงกัน เมื่อศึกษาผลของตัวซัพพอร์ตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแพลลาเดียมบนอะลูมินา ZSM-5 และเซอร์โคเนีย พบว่าตัวเร่งปฏิกริยาแพลลาเดียมบนอะลูมินาแสดงค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาที่สูงที่สุด ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกริยา และการเพิ่มขึ้นของปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกริยา

Report Title Oxidation of Propane at Low Concentration over Noble Metal Catalysts

By Mr. Torsak Shaivutikulchai

Mr. Thavorn Rienchalanusarn

Mr. Veerayoot Lertbamroongsuk

Advisor Dr. Anchaleeporn Waritswat

Co-Advisor Dr. Somchai Akaratiwa ¹

Dr. Gobboon Lothongkum ²

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Mahanakorn University

2. Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering,

Chulalongkorn University

Report for Bachelor Degree of Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

Oxidation of uncombustible saturated hydrocarbons in the exhaust gas from automobiles was studied using a model of the oxidation reaction of C_3H_8 at low concentration of 2.17 wt% on Pt and Pd catalysts. Actually Pt catalyst showed higher activity than Pd catalyst on the same support, however, at the small amount of metal both catalysts showed almost the same activity. The effect of three types of support which are Al_2O_3 , ZSM-5 and ZrO_2 on the oxidation activity were examined on Pd catalyst. Pd/ Al_2O_3 showed the highest activity. The catalytic activity increased with an increase in the acidity of catalyst and the amount of loaded metal on the catalyst.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ก็ด้วยความช่วยเหลือจากอาจารย์และเจ้าหน้าที่หลายฝ่าย

1. ดร. สมชัย อัครทิวา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร และ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้ความช่วยเหลือในด้านการให้คำปรึกษา
2. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานครที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ และเครื่องมือที่ใช้ทำการทดลอง
3. ดร. ตะวัน สุขน้อย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ ZSM-5 ที่ใช้ในการทดลอง และเจ้าหน้าที่อาคารซ่อมสร้างเครื่องมือ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
4. เจ้าหน้าที่กองเหมืองแร่ กรมวิทยาศาสตร์ กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ที่ให้ความช่วยเหลือในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และสุดท้าย ดร.อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้ความช่วยเหลือในการให้คำปรึกษา การจัดหาตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวซัพพอร์ต การตรวจแก้ไขปริญญาบัตร และพาหนะที่ใช้ในการเดินทาง

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูง มา ณ โอกาสนี้

ต่อศักดิ์ ฉายวุฒิมิกุลชัย

ถาวร เจริญชลาอนุสาร

วีรยุทธ เลิศบำรุงสุข

16 เมษายน 2541

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1. ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาและที่มาของปรีญูญานิพนธ์.....	1
1.2. วัตถุประสงค์ของปรีญูญานิพนธ์.....	1
1.3. ขอบเขตของปรีญูญานิพนธ์.....	2
2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง.....	3
2.1. เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยา.....	3
2.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาและการเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา.....	4
2.2.1. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	4
2.2.2. ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
2.2.3. ลักษณะทางวิศวกรรมที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
2.2.4. องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
2.2.5. การกระทำภายในระหว่างโลหะและตัวซัพพอร์ต (Metal-support interaction).....	23
2.2.6. การเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis).....	24
2.3. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว.....	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.3. ชุดควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Flow controller).....	48
3.2.4. การติดตั้งอุปกรณ์.....	48
3.2.5. การเดินท่อทองแดงภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง... ..	48
4. ขั้นตอนการทดลอง.....	50
4.1. การสอบเทียบ (Calibration).....	50
4.1.1. การสอบเทียบอัตราการไหลของอากาศ และแก๊สโพรเพน	50
4.1.2. การสอบเทียบพีค (Peak)ของอากาศ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และโพรเพน.....	50
4.2. คุณลักษณะของตัวซัพพอร์ตที่ใช้ในการทดลอง.....	50
4.2.1. อะลูมินา (Alumina).....	50
4.2.2. ZSM-5.....	51
4.2.3. เซอร์โคเนีย (Zirconia).....	51
4.3. การเตรียมสารที่ใช้ในการทดลอง.....	51
4.3.1. การเตรียมเซรามิก.....	51
4.3.2. การเตรียมอะลูมินา.....	52
4.3.3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนอะลูมินา.....	52
4.3.4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนอะลูมินา.....	52
4.3.5. การเตรียม ZSM-5.....	53
4.3.6. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5.....	53
4.3.7. การเตรียมเซอร์โคเนีย.....	53
4.3.8. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนเซอร์โคเนีย.....	54
4.4. การทำการทดลอง.....	54
4.4.1. การเตรียมเครื่องปฏิกรณ์ในการทำการทดลอง.....	54
4.4.2. การกำหนดอัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม.....	54

2.4.	ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	26
2.5.	การดูดซับ (Adsorption).....	29
2.6.	การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation).....	32
2.6.1.	พอยซันนิง (Poisoning).....	33
2.6.2.	ฟาวลิง (Fouling).....	35
2.6.3.	ซินเทอริง (Sintering).....	36
2.7.	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	36
2.7.1.	การเตรียมสารตั้งต้นและสารแอคทีฟ.....	36
2.7.2.	การล้าง (Washing).....	39
2.7.3.	การอบแห้ง (Drying).....	39
2.7.4.	การขึ้นรูป (Forming).....	39
2.7.5.	การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination).....	40
2.7.6.	การรีดักชัน (Reduction).....	40
2.7.7.	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น ๆ	41
3.	ลักษณะของชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีและเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.1.	การสร้างชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี.....	42
3.1.1.	การติดตั้งอุปกรณ์ภายในตู้อบ.....	42
3.1.2.	การบรรจุสารโครมาโตแพค (Chromatopack) และการประกอบแพคคอลัมน์ (Packed column).....	43
3.1.3.	การเดินท่อทองแดงและสายส่งสัญญาณ.....	45
3.2.	การสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	46
3.2.1.	เครื่องปฏิกรณ์.....	46
3.2.2.	ชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) และเครื่องทำความร้อน (Heater).....	48

4.4.3. การหาเส้นพื้นฐาน (Base line) ของ ชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี.....	54
4.4.4. การกำหนดความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	55
4.4.5. สภาวะที่ใช้ในการทดลอง.....	55
5. ผลการทดลอง.....	56
5.1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวซัพพอร์ต.....	56
5.2. ผลของปริมาณและชนิดของโลหะที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา...	59
5.3. ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5 ที่มีต่อ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา	60
5.4. ผลของชนิดของตัวซัพพอร์ตที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา.....	61
5.5. เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Pd/Al ₂ O ₃ และ Pd/ZSM-5	62
5.6. ระยะเวลาและเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง.....	63
6. สรุป วิจาร์ณผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	64
7. รายการอ้างอิง.....	68
8. ภาคผนวก.....	70
8.1. ภาคผนวก ก รูปแสดงอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง.....	ก-1
8.2. ภาคผนวก ข วิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสารตั้งต้น ไปเป็นผลิตภัณฑ์.....	ข-1
8.3. ภาคผนวก ค ข้อมูลดิบที่ได้จากการทดลอง.....	ค-1

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1. ออกไซด์ของโลหะที่มีจุดหลอมเหลวสูง.....	8
ตารางที่ 2.2. ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
ตารางที่ 2.3. การแบ่งประเภทของสารแอคทีฟ.....	11
ตารางที่ 2.4. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์.....	14
ตารางที่ 2.5. ซีโอไลต์ที่สำคัญในการเร่งปฏิกิริยาเคมี.....	17
ตารางที่ 2.6. ผลของตัวซัพพอร์ตต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมในปฏิกิริยารีดักชัน ของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 553 องศาเซลวิน	19
ตารางที่ 2.7. ตัวอย่างของตัวโปรโมเตอร์ที่ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อวัตถุประสงค์ต่าง ๆ	22
ตารางที่ 2.8. ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี.....	32

สารบัญญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1. เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
รูปที่ 2.2. การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	6
รูปที่ 2.3. ลักษณะทางวิศวกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
รูปที่ 2.4. องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
รูปที่ 2.5. การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	14
รูปที่ 2.6. การเข้าเกาะของโมเลกุลของน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา.....	15
รูปที่ 2.7. ลักษณะของหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของอะลูมินา.....	16
รูปที่ 2.8. กรดบรอนสเตด กรดลิวอิส และการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลอะลูมินา เมื่อทำการอบไล่ความชื้น.....	16
รูปที่ 2.9. โครงสร้างของ ZSM-5	18
รูปที่ 2.10. ผลของตัวซัพพอร์ตที่มีต่อปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน	20
รูปที่ 2.11. กลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันจากนอร์มัลเฮกเซนไปเป็นไอโซเฮกเซน.....	24
รูปที่ 2.12. กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวีริฟันธุ์.....	27
รูปที่ 2.13. แรงที่กระทำต่ออะตอมที่ตำแหน่งต่าง ๆ กันในผลึกของแข็ง.....	30
รูปที่ 2.14. อะตอมที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนผลึกของแข็ง.....	30
รูปที่ 2.15. การเลือกเกาะของสารพอยซันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
รูปที่ 2.16. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน.....	38
รูปที่ 2.17. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการแบบฝังตัว.....	39
รูปที่ 2.18. ตัวอย่างรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
รูปที่ 3.1. องค์ประกอบของชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีภายในตู้อบ.....	43

รูปที่ 3.2.	สารโครมาโตแพคชนิดแก๊สโครแพค 54 60/88 เฮลเฮล.....	44
รูปที่ 3.3.	ผลจากการวิเคราะห์โดยใช้แก๊สโครแพค 54 60/88 เฮลเฮล.....	45
รูปที่ 3.4.	แผนผังแสดงการเชื่อมต่อท่อทองแดงและสายส่งสัญญาณของ ชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี.....	46
รูปที่ 3.5.	แบบของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	47
รูปที่ 3.6.	การติดตั้งอุปกรณ์บนโครงสร้าง.....	49
รูปที่ 3.7.	แผนผังแสดงการเชื่อมต่อท่อทองแดงภายในของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	49
รูปที่ 5.1.	ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของอะลูมินา ZSM-5 และเซอร์โคเนีย.....	56
รูปที่ 5.2.	ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pt/Al_2O_3 ที่ปริมาณของโลหะต่าง ๆ	57
รูปที่ 5.3.	ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pd/Al_2O_3 ที่ปริมาณของโลหะต่าง ๆ	58
รูปที่ 5.4.	ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pt/Al_2O_3 และ Pd/Al_2O_3 ที่ปริมาณของโลหะต่าง ๆ	59
รูปที่ 5.5.	ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ $Pd/ZSM-5$ ที่ปริมาณของโลหะต่าง ๆ	60
รูปที่ 5.6.	ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pd/Al_2O_3 , $Pd/ZSM-5$ และ Pd/ZrO_2	61
รูปที่ 5.7.	การเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนโพรเพนโดยใช้ Pd/Al_2O_3 และ $Pd/ZSM-5$ เมื่อเทียบกับ Al_2O_3 และ ZSM-5 ตามลำดับ.....	62
รูปที่ 5.8.	ระยะเวลาและเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ใช้ในการทดลอง.....	63

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

E_a	พลังงานกระตุ้น
E_{a_1}	พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
E_{a_2}	พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
ΔG	ค่าพลังงานอิสระ
K_{eq}	ค่าคงที่สมดุล
Me^{n+}	แคตไอออน
R	ค่าคงที่ของแก๊ส
T	อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน



บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาและที่มาของปฏิกิริยานิพนธ์

การเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากในการผลิตทางอุตสาหกรรม นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์ในการควบคุมมลภาวะทางอากาศ ซึ่งมีการศึกษาและใช้งานอย่างกว้างขวาง สาเหตุของมลภาวะทางอากาศส่วนใหญ่เกิดจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) สารประกอบของไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) สารประกอบของซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (HC) ซึ่งเป็นผลมาจากโรงงานอุตสาหกรรมและไอเสียจากรถยนต์ ในประเทศสหรัฐอเมริกาเริ่มให้ความสนใจอย่างมากกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิมัลด์ในสภาวะความเข้มข้นต่ำที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ [1] ซึ่งไฮโดรคาร์บอนอิมัลด์นี้มีคุณสมบัติในการเกิดปฏิกิริยาได้ยาก มีการศึกษาวิจัยการกำจัดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิมัลด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ [2, 3, 4 และ 5]

1.2. วัตถุประสงค์ของปฏิกิริยานิพนธ์

สำหรับโครงการนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิมัลด์ในสภาวะความเข้มข้นต่ำ โดยใช้โพรเพนเป็นตัวแทนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิมัลด์ และศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่าบนตัวซัพพอร์ตต่าง ๆ ที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิมัลด์

1.3. ขอบเขตของปริญญาโท

- 1.3.1. ศึกษาผลของตัวศัพท์แต่ละชนิดที่มีต่อปฏิกิริยา
- 1.3.2. ศึกษาผลของโลหะมีค่าคือแพลตินัมและแพลลาเดียมบนอะลูมินาที่มีต่อปฏิกิริยา
- 1.3.3. ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณโลหะมีค่าที่มีต่อปฏิกิริยา
- 1.3.4. ศึกษาผลของแพลลาเดียมบนตัวศัพท์แต่ละชนิดที่มีต่อปฏิกิริยา
- 1.3.5. ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด



บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง

2.1. เเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยา [6]

ในการศึกษาปฏิกิริยาเคมีใด ๆ เช่น $A \rightarrow B$ จำเป็นต้องทราบคำตอบของคำถามที่สำคัญ 2 คำถาม ด้วยกัน คือ

1. ปฏิกิริยาเคมีนั้นเกิดขึ้นได้หรือไม่ และถ้าเกิดขึ้นได้จะเกิดไปข้างหน้ามากน้อยเพียงใด
2. ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะเกิดขึ้นได้รวดเร็วเท่าใด

คำตอบของคำถามแรกจะได้จากความรู้ทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์โดยคำนวณจากค่าพลังงานอิสระ ΔG (Gibbs free energy) ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

เมื่อ R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน

K_{eq} คือ ค่าคงที่สมดุล

สมการนี้บอกให้ทราบว่าปฏิกิริยาเคมีที่เราศึกษานี้มีโอกาสที่จะเกิดไปข้างหน้าได้มากน้อยเท่าใด ยิ่งค่า ΔG ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเป็นลบมากเท่าใดค่าคงที่สมดุลก็จะมีค่าเพิ่มมากตามไปด้วย สิ่งที่ต้องระลึกไว้ คือ เเทอร์โมไดนามิกส์บอกให้เราทราบแต่เพียงว่าปฏิกิริยาเคมีเกิดได้หรือไม่ ถ้าเกิดได้จะไปข้างหน้าได้มากเท่าใด แต่เทอร์โมไดนามิกส์ไม่ได้กล่าวถึงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งเป็นคำถามที่สอง ทั้งนี้เพราะเทอร์โมไดนามิกส์พิจารณาเฉพาะจุดเริ่มต้นและจุดสิ้นสุดเท่านั้น

คำตอบของคำถามที่สองจะได้จากความรู้ทางจลนพลศาสตร์ซึ่งข้อมูลในส่วนนี้จะขึ้นอยู่กับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีและมักจะได้มาจากการทดลอง ความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ทำให้ทราบว่าปฏิกิริยาเคมีจำนวนมากสามารถเกิดขึ้นได้ สำหรับบางกรณีเมื่อนำสารตั้งต้นมาผสมกันแล้วปล่อยให้

ทั้งไว้นานเท่าใดก็ตามปฏิกิริยาเคมีก็ไม่เกิดขึ้น ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิห้อง เทอร์โมไดนามิกส์บอกให้ทราบว่าที่อุณหภูมิห้องปฏิกิริยาสามารถเกิดไปข้างหน้าได้อย่างสมบูรณ์แบบ แต่เมื่อนำเอาแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สออกซิเจนมาผสมกันและทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องปรากฏว่าไม่ว่าจะทิ้งไว้นานเท่าไรก็ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น แต่เมื่อใส่โลหะบางชนิดเข้าไป เช่น แพลตินัม (Platinum) ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นอย่างทันทีและรุนแรงซึ่งแพลตินัมที่เติมเข้าไปนั้นจัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

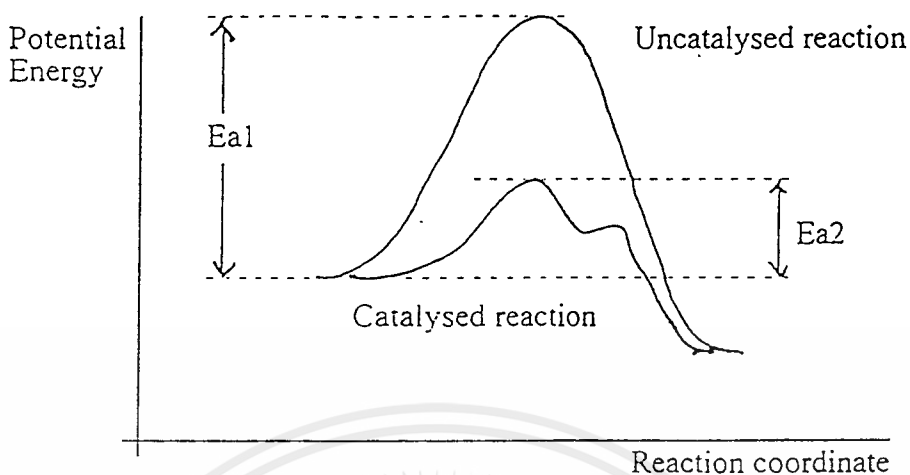
2.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาและการเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

2.2.1. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) [6]

ตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึง สารซึ่งเร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีเพื่อเข้าสู่จุดสมดุลโดยที่ไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยา และใช้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเทียบกับปริมาณสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ช่วยให้ปฏิกิริยาเคมีเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้นเท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถปรับเปลี่ยนสภาวะต่าง ๆ ที่จุดสมดุล

สิ่งที่ต้องพึงระลึกไว้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาเคมีเฉพาะปฏิกิริยาที่เทอร์โมไดนามิกส์บอกว่าสามารถเกิดได้เท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เทอร์โมไดนามิกส์บอกว่าไม่สามารถเกิดได้ ก่อนที่จะทำการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาใหม่ ๆ จึงควรที่จะต้องพิจารณาความเป็นไปได้ก่อนโดยอาศัยความรู้ทางเทอร์โมไดนามิกส์

ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานโดยการสร้างให้เกิดเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเส้นทางใหม่ที่มีพลังงานกระตุ้น (Activated energy) ต่ำลงเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาเคมีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.1

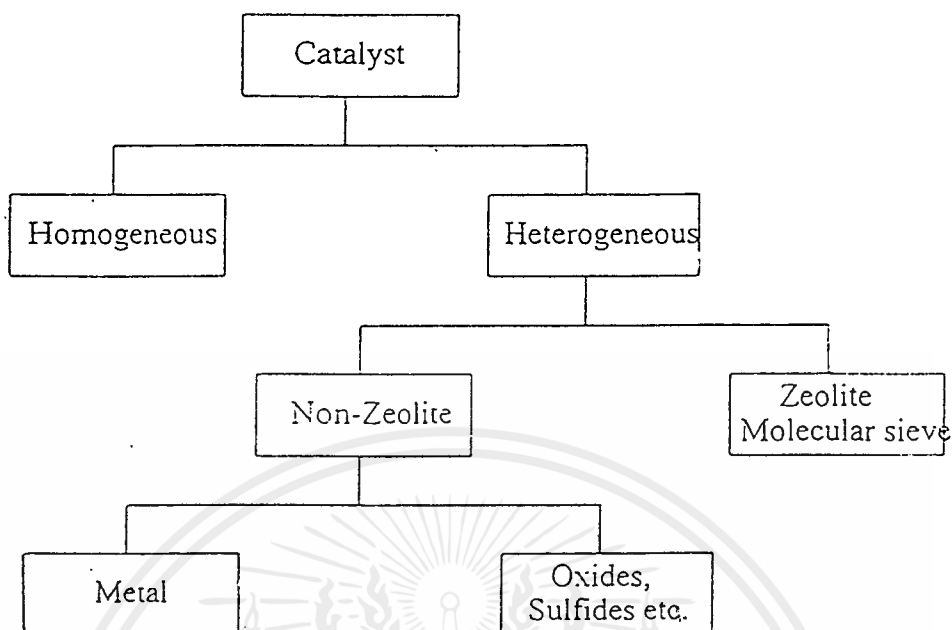


รูปที่ 2.1 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [7]

ปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีจำนวนขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาเคมีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย แต่ในแต่ละขั้นตอนนั้นจะมีระดับพลังงานกระตุ้นที่ลดลงต่ำกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.2. ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยานิยมทำโดยการพิจารณาว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้นหรือไม่ การใช้เกณฑ์นี้ทำให้เราสามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้นจัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่คนละสถานะกับสารตั้งต้นจัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) การแบ่งประเภทตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ คือ ทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เดิมเข้าไปในระบบจะมีลักษณะที่เหมือน ๆ กัน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ซึ่งส่วนมากเป็นของแข็งนั้น เฉพาะส่วนของโครงสร้างที่อยู่บนพื้นผิวเท่านั้นที่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น อะตอม ไอออนหรือหมู่โครงสร้างที่อยู่ตำแหน่งต่าง ๆ กันของโครงสร้างผลึก เช่น ที่มุม ขอบหรือบริเวณตอนกลางจะมีคุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาที่ไม่เหมือนกันจึงทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยานอกจากปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่าย

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะให้ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ก็ตามทั้งนี้เพราะทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกันหมด แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีเสถียรภาพ (Stability) ที่ต่ำกว่าเพราะโครงสร้างอาจเกิดการสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูงทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงซึ่งเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วได้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ยังมีข้อจำกัดในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ และในบางครั้งยังมีปัญหาในการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านความสามารถในการละลาย ด้วยเหตุนี้การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ในอุตสาหกรรมเคมี การกลั่นน้ำมัน และปิโตรเคมีจึงอยู่ในวงแคบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ระบบปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นอาจเป็นระบบที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งกับสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว หรือทั้งแก๊สและของเหลวรวมกัน หรือระบบที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลวกับสารตั้งต้นเป็นแก๊สซึ่งเป็นระบบที่มีไม่มากนัก

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นยังแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อย ๆ ได้อีก 2 กลุ่ม คือ กลุ่มของซีโอไลต์ (Zeolite) หรือ Molecular sieve และกลุ่มพวกที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ (Non-zeolite)

กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จัดเป็นหัวข้อใหญ่หัวข้อหนึ่ง แต่ในที่นี้จะเน้นไปที่กลุ่มที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ซึ่งแยกออกได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ ซัลไฟด์ ฯลฯ ของโลหะต่าง ๆ

โลหะที่ใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกือบทั้งหมดเป็นโลหะทรานซิชัน โลหะทรานซิชันจัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนเข้ามาเกี่ยวข้อง ทั้งนี้เพราะโลหะเหล่านี้สามารถที่จะดูดซับสารตั้งต้นเหล่านี้ไว้บนพื้นผิวได้ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนี้ไม่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทั้งนี้เพราะตัวมันเองจะถูกออกซิไดซ์ให้กลายเป็นออกไซด์ จะมียกเว้นเฉพาะโลหะในตระกูลมีค่า เช่น แพลตินัม แพลลาเดียม ทอง และเงิน เท่านั้น ที่สามารถทนต่อการออกซิไดซ์ได้ ในกรณีของปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือออกไซด์ของโลหะต่าง ๆ ในทำนองเดียวกันออกไซด์ของโลหะไม่เหมาะที่จะนำมาใช้กับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนเกี่ยวข้อง ทั้งนี้เพราะตัวมันเองจะถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะ ออกไซด์ของโลหะบางชนิดก็ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งออกไซด์ของโลหะแอลคาไลบางตัว เพราะตัวมันเองจะเปลี่ยนสภาพไปเป็นสารประกอบคาร์บอเนตซึ่งไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยา

ออกไซด์บางชนิด เช่น อะลูมินา (Al_2O_3) ซิลิกา (SiO_2) จะไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่ดี อย่างไรก็ตามเนื่องด้วยสารเหล่านี้สามารถดูดจับน้ำได้ดี จึงอาจนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ ตารางที่ 2.1 แสดงตัวอย่างของออกไซด์ต่าง ๆ พร้อมด้วยจุดหลอมเหลว

ตารางที่ 2.1 ออกไซด์ของโลหะที่มีจุดหลอมเหลวสูง [8]

Type	Oxide	Melting point (°C)
Basic	MgO	3073
	CaO	2853
	Ca ₂ SiO ₄	2407
	BaO	2196
	Ca ₃ SiO ₅	2173
Amphoteric	TiO ₂	2323
	ZrO ₂	2988
	CeO ₂	2873
	Cr ₂ O ₃	2708
	La ₂ O ₃	2588
	α-Al ₂ O ₃	2318
	TiO ₂	2113
Neutral	MgAl ₂ O ₄	2408
	MgCr ₂ O ₄	2300
	ZnCr ₂ O ₄	2173
	ZnAl ₂ O ₄	2100
	CaSiO ₃	1813
Acidic	γ-Al ₂ O ₃	2318
	SiO ₂	1973
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1818

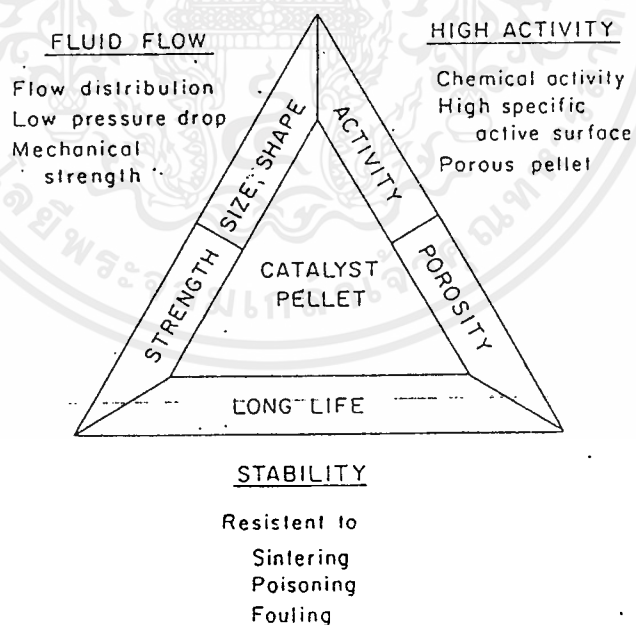
2.2.3. ลักษณะทางวิศวกรรมที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

หลังจากถูกผลิตออกมาในลักษณะเป็นผง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้อยู่ในลักษณะต่าง ๆ โดยที่ขนาดและรูปร่างจะขึ้นอยู่กับการใช้งาน ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในตารางที่ 2.2

โดยทั่ว ๆ ไปถ้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยายิ่งมีขนาดใหญ่ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีราคาถูก แต่ทั้งนี้สิ่งนี้ไม่ใช่ปัจจัยสำคัญสำหรับการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่สำคัญในการพิจารณาการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การไหลของสารตั้งต้นต้องเป็นไปได้อย่างสม่ำเสมอ ความดันตกคร่อม (Pressure drop) ไม่สูงเกินไป และผลของการแพร่ของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ไม่เป็นที่จำกัดอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะทางวิศวกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.2 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

Type	Characteristics
Pellets	Made in high-pressure press Shape: cylindrical, very uniform, rings Size: 2-10 mm diam Use: packed, tubular reactors
Extrudates	Squeezed through holes Shape: irregular lengths circular, star or lobe cross section Use: packed, tubular reactors, ebulating beds
Spheres	Made by aging liquid drops Size: 1-20 mm Use: packed tubular reactors, moving beds
Granules	Fusing and crushing, particle granulation Size: 8-14 to 2-4 mesh Use: packed tubular reactors
Flakes	Powder encapsulated in wax Use: liquid phase reactors
Powders	Spray-dried hydrogels Size: <math>< 100 \mu\text{m}</math> Use: fluidized reactors, slurry reactors



รูปที่ 2.3 ลักษณะทางวิศวกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การไหลของสารตั้งต้นอย่างสม่ำเสมอผ่านเบดเป็นสิ่งที่ต้องการ เพื่อการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นประโยชน์มากที่สุด และเพื่อการควบคุมกระบวนการได้ง่าย สิ่งสำคัญในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอัตราส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์เคมีต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคควรอยู่ระหว่าง 5-10 และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์อย่างน้อยที่สุดต้องมีขนาด 50-100 เท่าของเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

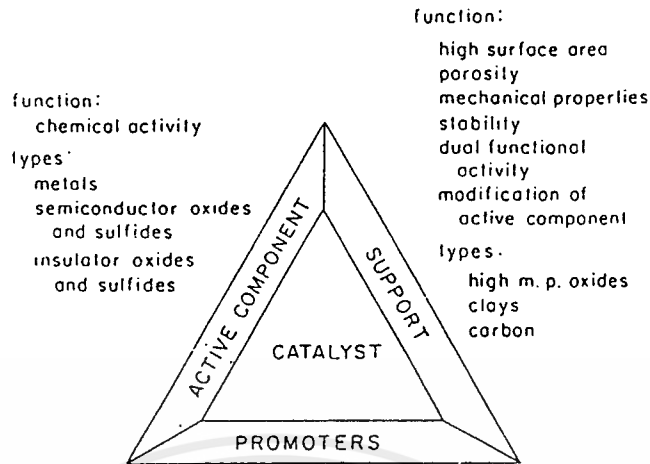
ความดันตกคร่อมจะเกิดขึ้นเนื่องมาจากการไหลผ่านเบด ถ้าความดันตกคร่อมสูงจะทำให้ต้องการพลังงานในการไหลมากขึ้น และสร้างความไม่สม่ำเสมอของความดันอันเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการในเบด เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคมีผลอย่างมากต่อความดันตกคร่อม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคที่ใหญ่กว่าจะให้ความดันตกคร่อมน้อยกว่า ถ้าพิจารณาผลของการแพร่ด้วยพบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคยิ่งใหญ่จะทำให้ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Conversion) ต่ำ

นอกจากนี้ความแข็งแรงเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญ ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดแตกเนื่องจากน้ำหนักของเบดหรือแรงของของไหลที่ไหลผ่าน รอยแตกนี้จะป็นสาเหตุให้เกิดการอุดตันของของไหล (Plugging) เกิดการไหลไม่สม่ำเสมอ (Uneven flow) อาจทำให้บางส่วนของเบดมีอุณหภูมิสูงกว่าส่วนอื่นเกิด Hot spot อีกทั้งทำให้เกิดความดันตกคร่อมสูง

2.2.4. องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังรูปที่ 2.4

2.2.4.1. สารแอคทีฟ (Active components) เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสารแอคทีฟล้วน ๆ ในกรณีที่สารแอคทีฟเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำจะนิยมใช้วิธีเคลือบสารแอคทีฟลงบนตัวซัพพอร์ต (Support) ประเภทของสารแอคทีฟแสดงในตารางที่ 2.3



function:
on support
structural activity inhibition
activity promotion
on active component
electronic morphology poisoning

รูปที่ 2.4 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

ตารางที่ 2.3 การแบ่งประเภทของสารแอกทีฟ [8]

Class	Conductivity/ Reaction type	Reactions	Examples
Metals	Conductors	Hydrogenation	Fe, Ni, Pt
	Redox	Hydrogenolysis Oxidation	Pd, Cu, Ag
Oxides and sulfides	Semiconductors	Selective hydrogenation	NiO, ZnO, CuO
	Redox	Hydrogenolysis Oxidation	Cr ₂ O ₃ , MoS ₂
Oxides	Insulators, Carbonium ions	Polymerization	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
		Isomerization	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
		Cracking	
		Dehydration	Zeolites

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.4.2. ตัวช่วยพอร์ด (Support) มักจะเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวช่วยพอร์ด คือ การเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่สารแอคทีฟ ในบางกรณีตัวช่วยพอร์ดและ สารแอคทีฟจะมีการกระทำต่อกันภายใน (Interaction) ทำให้สารแอคทีฟมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวช่วยพอร์ดที่มีส่วนช่วยสารแอคทีฟในการทำปฏิกิริยาด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวช่วยพอร์ดช่วยในการทำปฏิกิริยานี้ เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่ (Bi-functional catalyst) ตัวอย่างของตัวช่วยพอร์ดที่ใช้กันทั่ว ๆ ไป เช่น แกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซิลิกา (SiO_2) ถ่านคาร์บอนกัมมันต์ (Activated carbon) ซิลิกา-อะลูมินา ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

ยุคแรกของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อกันว่า บทบาทของตัวช่วยพอร์ดเป็นเพียงแค่ สารที่ไม่ทำปฏิกิริยาใด ๆ และทำหน้าที่เพียงแค่ช่วยในการกระจายสารแอคทีฟออกไปให้มากที่สุด เพื่อที่จะสามารถใช้ประโยชน์จากสารแอคทีฟที่มีราคาแพงเหล่านี้ได้อย่างเต็มที่ และยังเป็น การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ต่อมาภายหลังมีการค้นพบว่าหลายครั้งด้วยกันที่ตัวช่วยพอร์ดมีส่วนร่วมในการทำปฏิกิริยาและมีส่วนช่วยทำให้สารแอคทีฟมีความเสถียรบนพื้นผิวของตัวช่วยพอร์ด ในระหว่างการใช้งาน

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นจะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือ ไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสารแอคทีฟเท่านั้น อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้ามา ร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สารแอคทีฟเป็นสารที่มีราคาแพงจำเป็นต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีสารเหล่านี้ปรากฏบนพื้นผิวให้มากที่สุด วิธีหนึ่งที่ช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็ก มาก ๆ แต่วิธีการนี้ก็ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในสภาวะที่อุณหภูมิ สูงอุณหภูมิเล็ก ๆ เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมกัน อีกทางเลือกหนึ่งที่นิยมทำกัน คือ นำเอาสาร แอคทีฟไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูง ตัวช่วยพอร์ดซึ่งนอกจากจะทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิว ของสารแอคทีฟแล้ว ในบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสารแอคทีฟด้วย

การเลือกตัวช่วยพอร์ดชนิดใดขึ้นอยู่กับหลักเกณฑ์หลายข้อ เช่น

ก. เชื้อต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

ข. มีคุณสมบัติทางกลตามต้องการ เช่น ทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี

ค. เสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงานและสภาวะการรีเจนเนอเรตอาจเป็น ช่วงที่ใช้อุณหภูมิสูง ตัวช่วยพอร์ดนั้นจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือเปลี่ยนอย่างช้า ๆ

ง. พื้นที่ผิวสูง

จ. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งข้อนี้จะเกี่ยวกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา

ฉ. ราคาไม่แพง

ตัวซัพพอร์ตที่ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันอยู่ด้วยกันหลายชนิด แต่ในการศึกษาโครงการวิจัยนี้ใช้ตัวซัพพอร์ต คือ อะลูมินา ซีโอไซด์ และเซอร์โคเนีย ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

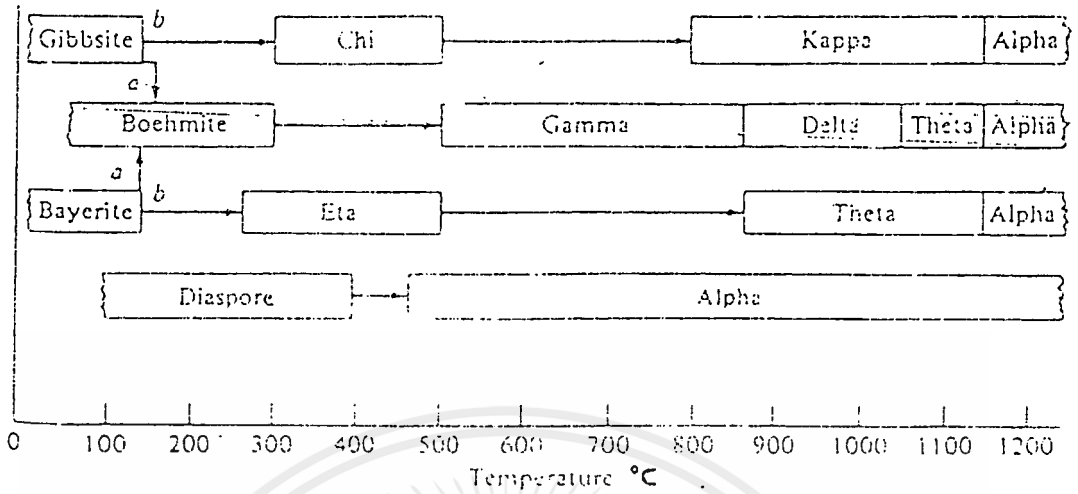
2.2.4.2.1. อะลูมินา (Alumina) [6]

อะลูมินาเป็นตัวซัพพอร์ตที่ใช้กันมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากมีราคาไม่แพงมีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพสูง มีจุดหลอมเหลวสูงกว่า 2000 องศาเซลเซียส และสามารถเตรียมให้มีขนาดรูพรุน (Pore) และการกระจายตัวของรูพรุนต่าง ๆ ได้ดี อะลูมินาที่มีขายทั่วไปจะมีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 100-600 ตารางเมตรต่อกรัม ไปจนถึงโครงสร้างที่ไม่มีรูพรุน อะลูมินานั้นมีโครงสร้างผลึกหลายรูปแบบและถึงแม้จะมีการศึกษาวิธีการควบคุมโครงสร้างกันอย่างแพร่หลาย แต่ก็ยังไม่สามารถทำความเข้าใจการควบคุมโครงสร้างได้อย่างถ่องแท้ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้วิธีเตรียมขึ้นอยู่กับประสบการณ์ของผู้เตรียม ไม่ว่าจะผ่านขั้นตอนการตกตะกอน การอบแห้ง หรือการเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

อะลูมินาที่ได้จากกระบวนการผลิตทั่วไปนั้นอาจมีธาตุเจือปน เช่น โซเดียม เหล็ก ในปริมาณเล็กน้อย สำหรับการใช้งานบางอย่างแล้วธาตุเจือปนเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อปฏิกิริยาอย่างมาก งานที่ประสบปัญหาเช่นนี้อาจต้องเตรียมอะลูมินาขึ้นใช้เองจากสารประกอบของอะลูมิเนียมที่มีความบริสุทธิ์สูง

รูปที่ 2.5 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมิเนียม

ไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน พึงสังเกตว่าจากสารตั้งต้นตัวเดียวกันสามารถเตรียมอะลูมินาให้เป็นโครงสร้างหลายแบบขึ้นอยู่กับสภาวะของการเตรียมดังแสดงในตารางที่ 2.4 การแยกแยะว่าโครงสร้างที่เตรียมได้เป็นแบบใดนั้นทำได้โดยการใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD)



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ [6]

ตารางที่ 2.4 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ [6]

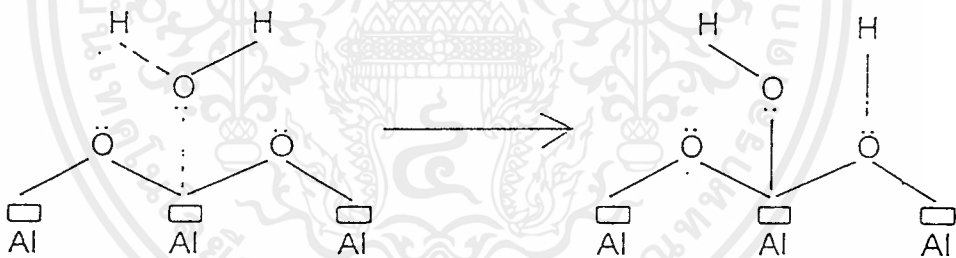
สภาวะ	เส้นทาง a*	เส้นทาง b*
ความดัน (atm)	>1	1
บรรยากาศ	อากาศชื้น	อากาศแห้ง
อัตราการให้ความร้อน (°C/min)	>1	<1
ขนาดของอนุภาค (µm)	>100	<10

* เส้นทาง a และ b แสดงในรูปที่ 2.5

โครงสร้างที่สำคัญของอะลูมินาที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แกมมาอะลูมินา ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างนี้มีพื้นที่สูงและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง อีต้าอะลูมินาเป็นอีกโครงสร้างหนึ่งที่เคยได้รับความนิยม แต่ในปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้กันเนื่องจากมีความเป็นกรดสูงกว่าแกมมาอะลูมินา อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาบางชนิดที่ต้องการสภาพความเป็นกรดของตัวซัพพอร์ตในการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มแรกจะเกิดขึ้นบนสารแอคทีฟ จากนั้นสารที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) จะ

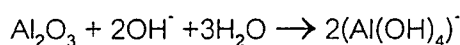
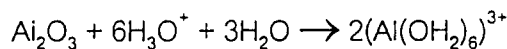
เคลื่อนตัวมาทำปฏิกิริยาต่อบนพื้นผิวของตัวซัพพอร์ตที่มีสภาพความเป็นกรด ปัจจุบันการเพิ่มความ เป็นกรดของแกมมาอะลูมินาทำโดยการเติมไอออน เช่น คลอไรด์ หรือฟลูออไรด์เข้าไปในโครงสร้าง แกมมาอะลูมินาเป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูง ส่วนมากอยู่ในช่วง 250-300 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ถ้าได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิขึ้นไปสูงถึง 850 องศาเซลเซียส จะ เปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบเดลต้า และที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะ เปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบซีต้า และกลายเป็นโครงสร้างแบบแอลฟาในที่สุด ซึ่งในระหว่าง นี้โครงสร้างจะเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้น และมีพื้นที่ผิวดลดลง สำหรับปฏิกิริยาทั่วไปอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยามักจะไม่เกินช่วง 500-600 องศาเซลเซียส แต่ในช่วงระหว่างการรีเจนเนอเรตอาจมีอุณหภูมิสูงผิดปกติทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ดังกล่าวได้

อะลูมินาที่เพิ่งผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง จะเกิดการรีไฮเดรต (Rehydrate) และรีไฮดรอกซิเลต (Rehydroxylate) ที่อุณหภูมิห้องกับความชื้นที่มีอยู่ในอากาศได้ ปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดการแตกตัวของน้ำบนพื้นผิว ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) เกาะอยู่ บนพื้นผิวของอะลูมินา รูปแบบการแตกตัวแสดงในรูปที่ 2.6

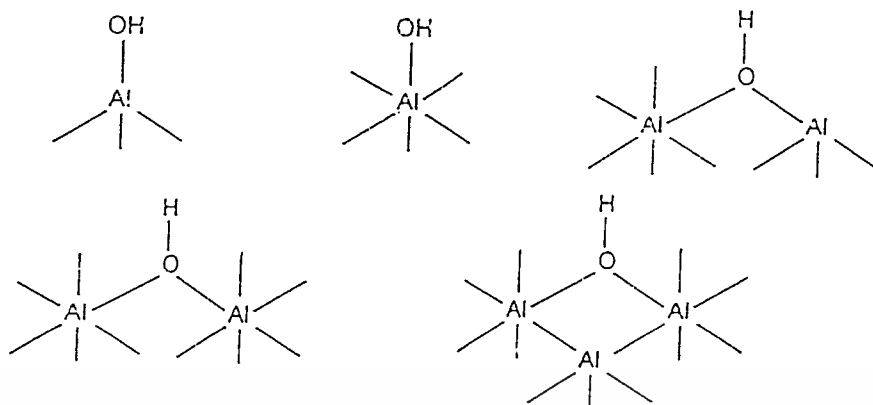


รูปที่ 2.6 การเข้าเกาะของโมเลกุลของน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา [6]

หมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นแอมโฟเทอริก (Amphoteric) คือ แสดงความเป็นกรดและเบสได้ อะลูมินาสามารถทำปฏิกิริยากับกรดและเบสได้ดังนี้

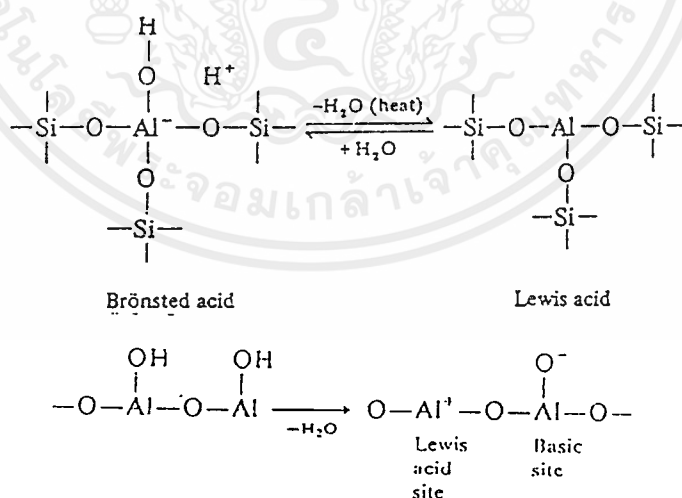


รูปแบบต่าง ๆ ของหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นไปได้ แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ลักษณะของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของอะลูมินา [6]

โดยปกติแล้วพื้นผิวของแกมมาอะลูมินาจะถูกปกคลุมไว้ด้วยความชื้นที่มีอยู่ในอากาศ การอบไล่ไอน้ำที่อุณหภูมิ 100-150 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดการคายน้ำออกมา แต่ก็ยังมีหมู่ไฮดรอกซิลตกค้างอยู่บนพื้นผิว ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้ทำหน้าที่เป็นกรดบรอนสเตด (Brönsted acid) อ่อน ๆ และถ้าทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีก หมู่ไฮดรอกซิลจะเกิดการควบแน่นหลุดออกมาจากพื้นผิวของอะลูมินา ทำให้อะลูมิเนียมบางตัวที่อยู่บนพื้นผิวเปิดออกและมีหมู่ออกซิเจนปรากฏบนพื้นผิว ซึ่งหมู่อะลูมิเนียมจะมีคุณสมบัติเป็นกรดลิวอิส (Lewis acid) และหมู่ออกซิเจนจะมีคุณสมบัติเป็นเบสลิวอิส (Lewis base) แสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กรดบรอนสเตด กรดลิวอิส และการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลอะลูมินา เมื่อทำการอบไล่ความชื้น [8]

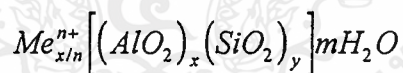
2.2.4.2.2. ซีโอไลต์ (Zeolite) [8,9]

ซีโอไลต์ เป็น ผลึกอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate crystal) ซึ่งมีมากกว่า 70 ชนิดตามลักษณะของการจัดเรียงโครงสร้าง บางชนิดเกิดขึ้นในลักษณะแร่ธรรมชาติ บางชนิดเกิดจากการสังเคราะห์ขึ้น ซีโอไลต์ที่สำคัญในทางการเร่งปฏิกิริยาเคมีแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ซีโอไลต์ที่สำคัญในการเร่งปฏิกิริยาเคมี [8]

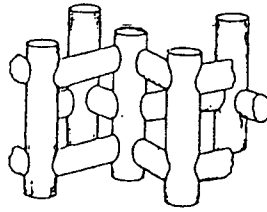
Zeolite	Pore opening	
	No. of O ²⁻ ions	Dimensions (nm)
Faujasite, X, Y	12	0.74
Mordenite	12	0.74
Offretite	12	0.64
ZSM-5	10	0.54 × 0.56
Zeolite A	8	0.41
Erionite	8	0.36 × 0.52

ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์จะมีรูพรุนสม่ำเสมอซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยที่สุดที่อยู่ระหว่าง 0.3-1.0 นาโนเมตร ทั้งนี้ขึ้นกับประเภทของซีโอไลต์ สูตรทั่วไปของซีโอไลต์ คือ



Meⁿ⁺ คือ แคตไอออน (Cation) ระหว่างการเร่งปฏิกิริยาเคมี โมเลกุลของน้ำจะถูกเอาออก ทำให้ซีโอไลต์เกิดโพรงซึ่งเป็นตำแหน่งที่จะเกิดปฏิกิริยา ตำแหน่งของแคตไอออนเปลี่ยนแปลงไปตามโครงสร้างของซีโอไลต์ แต่ส่วนใหญ่จะพบที่ตำแหน่งพื้นผิวภายในของโพรง

ZSM-5 เป็นซีโอไลต์ชนิดหนึ่งซึ่งมีขนาดของรูพรุน 0.54-0.56 นาโนเมตร ใช้แพร่หลายในการผลิตแก๊สโซลีนจากเมธานอล และเพื่อความประสงค์พิเศษอื่น ๆ [10] โครงสร้างของ ZSM-5 แสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของ ZSM-5 [9]

2.2.4.2.3. เซอร์โคเนีย (Zirconia) [9]

เซอร์โคเนียเป็นตัวซัพพอร์ตที่น่าสนใจอีกชนิดหนึ่งสำหรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่า เช่น แพลตินัม และแพลลาเดียม เพราะพบว่าแสดงการกระทำภายในระหว่างออกไซด์และโลหะที่แรง เซอร์โคเนียแสดงค่าความเป็นกรดยิ่งยวด (Superacidity) เมื่อรวมตัวกับซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) ปริมาณเล็กน้อย [2] เซอร์โคเนียจะแสดงคุณสมบัติทั้งความเป็นกรดอ่อน (Weakly acid) และความเป็นเบสอ่อน (Weakly base) ทำให้แสดงค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการทำลายพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจน (C-H bond) สูงกว่าตัวซัพพอร์ตซิลิกา-อะลูมินา ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) ซึ่งมีคุณสมบัติความเป็นกรดสูง และตัวซัพพอร์ตแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ซึ่งมีคุณสมบัติความเป็นเบสสูง [9 และ 11] บางครั้งเซอร์โคเนียแสดงบทบาทเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยาสองหน้าที่ ในปฏิกิริยาต่อไปนี้ [9]

- ก. การแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของกลุ่มเมทิล (Hydrogen exchange of a methyl group)
- ข. การสังเคราะห์แอลฟาโอเลฟินจากเซคันดาไลแอลกอฮอล์ (Synthesis of α -olefin from sec-alcohol)
- ค. ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของบิวตะไดอีน (Hydrogenation of butadiene)
- ง. ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ 1-บิวตะไดอีน (Isomerization of 1-butadiene)
- จ. การสังเคราะห์เมทานอลและไอโซบิวตะไดอีน (Synthesis of methanol and iso-butadiene)



เซอร์โคเนียแสดงบทบาทเป็นตัวขั้วพอร์ตในหลายปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมออกไซด์บนเซอร์โคเนีย ($\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$) แสดงค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุดสำหรับปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO) ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 553 องศาเซลเซียส [9] ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ผลของตัวขั้วพอร์ตต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมในปฏิกิริยารีดักชันของแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 553 องศาเซลเซียส [9]

Catalyst	NO conversion (%)
$\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$	90
$\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$	71
$\text{MoO}_3\text{-active carbon}$	51
$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2 (\beta)$	50
$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2 (\alpha)$	48
$\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$	38
$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	32
$\text{MoO}_3\text{-SnO}_2$	29
$\text{MoO}_3\text{-MgO}$	25
$\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$	23

ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนเซอร์โคเนีย (Rh/ZrO_2) แสดงค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินา ($\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$) และตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนซิลิกา (Rh/SiO_2) [9, 12 และ 13] รูปที่ 2.10 แสดงผลของตัวขั้วพอร์ตที่มีต่อปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน

พบว่าเซอร์โคเนียเป็นตัวขั้วพอร์ตที่ดีอย่างมากสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบโคบอลต์ออกไซด์ ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$) สำหรับปฏิกิริยาการออกซิเดชันของโพรเพน [9 และ 14] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแพร่กระจายได้สูงบนเซอร์โคเนีย

2.2.4.3.1. เทคซ์เซอร์อลโปรโมเตอร์ (Textural promoter) [6]

เป็นสารที่มีคุณสมบัติเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่เราต้องการ สารนี้จะไปยับยั้งการเกิดขึ้นเทอร์ริงของโครงสร้างผลึกของสารแอคทีฟ เทคซ์เซอร์อลโปรโมเตอร์นี้จะทำหน้าที่แยกผลึกเล็ก ๆ ของสารแอคทีฟให้ห่างจากกันและไม่ให้เคลื่อนตัวเข้ามารวมตัวกันเป็นการป้องกันการสูญเสียพื้นที่ผิวในระหว่างการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างของเทคซ์เซอร์อลโปรโมเตอร์ ได้แก่ การเติมอะลูมินาในปริมาณเล็กน้อยเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนีย

เทคซ์เซอร์อลโปรโมเตอร์มักมีขนาดโครงสร้างผลึกเล็กกว่าสารแอคทีฟ ทั้งนี้เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการทำงาน มีการกระจายตัวไปทั่วพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ทำปฏิกิริยาหรือเกิดสารละลายของแข็ง (Solid solution) กับสารแอคทีฟ และควรมีจุดหลอมเหลวสูง

2.2.4.3.2. สทริกเซอร์อลโปรโมเตอร์ (Structure promoter)

มีลักษณะการทำงานที่ตรงข้ามกับเทคซ์เซอร์อลโปรโมเตอร์ สทริกเซอร์อลโปรโมเตอร์จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา ในหลาย ๆ กรณีบทบาทของสทริกเซอร์อลโปรโมเตอร์จะเด่นชัด แต่ก็มีหลายกรณีเช่นกันที่ไม่สามารถทราบบทบาทที่แน่นอน สทริกเซอร์อลโปรโมเตอร์อาจมีบทบาทดังต่อไปนี้

ก. มีคุณสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวเอง เช่น โลหะหมู่แอลคาไล คุณสมบัติข้อนี้จะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล นั่นคือคุณสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะหมู่นี้เรียงตาม ลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ ลิเทียม โซเดียม โพแทสเซียม รูบิเดียม ซีเซียม คือเมื่ออะตอมของธาตุมีขนาดใหญ่ขึ้นอะตอมนั้นจะแสดงความเป็นเบสมากขึ้น

ข. ก่อให้เกิดตำแหน่งที่มีคุณสมบัติความเป็นเบส (Basic sites)

ค. ทำให้ตำแหน่งที่มีคุณสมบัติความเป็นกรดมีสภาพเป็นกลาง เป็นการลดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ เช่น การเติมโลหะแอลคาไลลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาฟีฟอร์มมิง และปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออก โลหะแอลคาไลจะไปลดความเป็นกรดของอะลูมินาทำให้เกิดได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ง. ปรับคุณสมบัติการดูดซับของพื้นผิว

จ. ช่วยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ฉ. ปรับคุณสมบัติทางกายภาพของสารแอคทีฟ

ช. ลดการระเหยของสารแอคทีฟโดยจะเข้าไปรวมเป็นสารประกอบ

ข. ป้องกันหรือลดการเปลี่ยนแปลงสถานะของสารแอกทีฟ นอกจากนี้สทริกเซอร์อลโปรโมเตอร์บางตัวยังทำหน้าที่เป็นโปรโมเตอร์โดยกลไกอื่น เช่น

ฅ. ทำหน้าที่แบบสองทาง (Dual function) ซึ่งจะไปช่วยทำให้เกิดสารที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ต้องการ เช่น การเติมคลอไรด์เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนอะลูมินาที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิง

ฉ. ก่อให้เกิดส่วนบกพร่อง (Defect) ขึ้นในโครงสร้างผลึก ซึ่งในบางกรณีปฏิกิริยาจะเกิดบนตำแหน่งที่เป็นส่วนบกพร่องของผลึก

ค. ช่วยให้สารตั้งต้นบางตัวเกาะบนพื้นผิวได้ดีขึ้น

ก. ป้องกันสารแอกทีฟจากการเสื่อมสภาพเนื่องจากพอยซันนิงหรือฟาวลิง ตัวอย่างของตัวโปรโมเตอร์ แสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 ตัวอย่างของตัวโปรโมเตอร์ที่ใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อวัตถุประสงค์ต่าง ๆ [8]

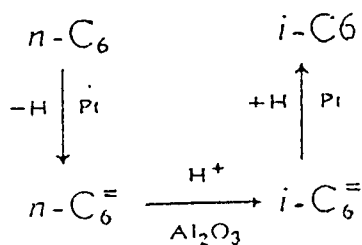
Catalyst	Promoter	Function
Al_2O_3 Support and catalyst	SiO_2 , ZrO , P K_2O HCl MgO	Improves thermal stability Poisons coking sites Increases acidity Retards sintering of active component
SiO_2 - Al_2O_3 Cracking catalyst and matrix	Pt	Increases CO oxidation
Zeolites Cracking catalyst	Rare earth ions Pd	Increases acidity and thermal stability Increases hydrogenation
Pt/ Al_2O_3 Catalytic reforming	Re	Decreases hydrogenolysis and sintering
MoO_3 / Al_2O_3 Hydrotreating	Ni, Co P, B	Increases hydrogenolysis of C-S and C-N Increases MoO_3 dispersion
Ni/ceramic supports steam reforming	K	Increases carbon removal
Cu-ZnO- Al_2O_3 Low temperature shift	ZnO	Decreases Cu sintering

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.5. การกระทำภายในระหว่างโลหะและตัวซัพพอร์ต (Metal-support interaction) [6]

บทบาทของตัวซัพพอร์ตที่มีต่อสารแอกทีฟเกิดขึ้นจากการสังเกตุ สารแอกทีฟชนิดเดียวกันเมื่ออยู่บนตัวซัพพอร์ตต่างชนิดกันจะมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาต่างกัน บทบาทของตัวซัพพอร์ตนอกจากจะเป็นตัวช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวแล้ว ยังอาจทำหน้าที่ช่วยแพร่กระจายสารแอกทีฟออกไปบนพื้นผิวด้วย สารแอกทีฟอาจมีความสามารถในการแพร่กระจายได้บนพื้นผิวของตัวซัพพอร์ตบางชนิดเท่านั้น ถ้าหากสารแอกทีฟไม่สามารถแพร่กระจายไปบนพื้นผิวของตัวซัพพอร์ตได้ สารแอกทีฟก็จะก่อตัวเป็นก้อนผลึกอยู่บนพื้นผิวของตัวซัพพอร์ตทำให้พื้นที่ผิวของสารแอกทีฟลดลง ตัวอย่างเช่น วาเนเดียมออกไซด์บนไทเทเนีย (V_2O_5/TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยาพาร์เชียลออกซิเดชัน (Partial oxidation) ของออโรไซลีน (O-xylene) ไปเป็นฟาทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) ตัวเร่งปฏิกิริยานี้แสดงให้เห็นผลของโครงสร้างของตัวซัพพอร์ตที่มีผลต่อสารแอกทีฟ ซึ่งในที่นี้เป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า เวตติงคาแรกเตอร์ิสติก (Wetting characteristic) ถ้าหากใช้รูไทล์ (Rutile) ซึ่งเป็นโครงสร้างหนึ่งของไทเทเนียเป็นตัวซัพพอร์ต จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะไม่มีควมว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา แต่ถ้าใช้อะนาเทส (Anatase) ซึ่งเป็นอีกโครงสร้างหนึ่งของไทเทเนียเป็นตัวซัพพอร์ต ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาสูงมาก พบว่าวาเนเดียมออกไซด์ไม่สามารถแพร่กระจายไปบนพื้นผิวของรูไทล์ได้เหมือนปรอทบนผิวแก้ว แต่จะรวมกลุ่มอยู่เป็นผลึกทำให้มีพื้นที่ผิวของสารแอกทีฟน้อย ส่วนบนพื้นผิวของอะนาเทสนั้นวาเนเดียมออกไซด์สามารถแพร่กระจายได้เหมือนน้ำบนผิวแก้ว ทำให้พื้นที่ผิวของสารแอกทีฟมีค่าสูง ในบางกรณีตัวซัพพอร์ตอาจไปเปลี่ยนโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารแอกทีฟ ทำให้สารแอกทีฟสามารถทำงานได้ดีขึ้น ในกรณีหลังนี้สังเกตุได้จากผลึกของสารแอกทีฟที่มีความหนาเพียงชั้นเดียว (Monolayer) สารแอกทีฟจะวางซ้อนอยู่บนตัวซัพพอร์ตโดยตรงและมีคุณสมบัติที่แตกต่างไปจากอะตอมของสารแอกทีฟที่วางซ้อนอยู่บนอะตอมของสารแอกทีฟเอง นอกจากนี้ค่าความเป็นกรดของตัวซัพพอร์ตยังมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาด้วยเช่นกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของพาราฟินส์ไปเป็นอะโรแมติกส์และไอโซพาราฟินส์ซึ่งมีค่าออกเทนสูงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนอะลูมินา [16] โลหะแพลตินัมจะดึงไฮโดรเจนออกจากแนฟทีนไปเป็นอะโรแมติกส์ แต่ไม่สามารถจะไอโซเมอไรซ์หรือไซโคลิซอร์มันด์พาราฟินส์ได้ ซึ่งการไอโซเมอไรซ์หรือไซโคลิซอร์มันด์นั้นจะเกิดโดยผ่านความเป็นกรดของตัวซัพพอร์ต แสดง

ในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันจากนอร์มัลเฮกเซนไปเป็นไอโซเฮกเซน [8]

จากรูปที่ 2.11 ทั้งแพลตินัมและอะลูมินาไม่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของเฮกเซนได้ แต่ตำแหน่งที่แสดงความเป็นกรดของอะลูมินาสามารถไอโซเมอไรซ์นอร์มัลเฮกเซนไปเป็นไอโซเฮกเซนโดยแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ

- ก. แพลตินัมจะดีไฮโดรจีเนตนอร์มัลเฮกเซน ($n-C_6$) ไปเป็นนอร์มัลเฮกเซน ($n-C_6^-$)
- ข. ตำแหน่งที่แสดงความเป็นกรดของอะลูมินาจะไอโซเมอไรซ์นอร์มัลเฮกเซน ($n-C_6^-$) ไปเป็นไอโซเฮกเซน ($i-C_6^-$)

ค. แพลตินัมจะไฮโดรจีเนตไอโซเฮกเซนไปเป็นไอโซเฮกเซน ($i-C_6$)

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เมื่อแพลตินัมและอะลูมินาผสมกันอย่างดีและอะลูมินามีความเป็นกรดเพียงพอ ซึ่งบางครั้งมีการเติมคลอรีนเพื่อช่วยเพิ่มความเป็นกรดให้กับอะลูมินา [16]

2.2.6. การเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึง การศึกษาเกี่ยวกับการเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ประเภท

2.2.6.1. การเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาเคมีประเภทนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ด้วยกรด (ของเหลว-ของเหลว) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยไนโตรเจนออกไซด์ (ไอ-ไอ) และปฏิกิริยาการสลายตัวของโปแตสเซียมคลอเรตด้วยแมงกานีสไดออกไซด์ (ของแข็ง-ของแข็ง) โดยปกติแล้วจะพบในสถานะของเหลวกับของเหลวมากที่สุดนั่นคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นจะอยู่ในรูปของสารละลาย

การเร่งปฏิกิริยาเคมีแบบนี้จะเกิดขึ้นผ่านการจัดเรียงตัวและความซับซ้อนระหว่างโมเลกุลและลิแกนด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเคมีสามารถถูกกำหนดให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่

ต้องการในปริมาณสูงและปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถศึกษาได้โดยง่ายในห้องปฏิบัติการ อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาเหล่านี้จะนำมาใช้ในเชิงการค้าได้ยาก เนื่องจากต้องใช้สภาวะของปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง อีกทั้งการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก

2.2.6.2. การเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาเคมีประเภทนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะต่างกัน ส่วนใหญ่แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง และใช้กับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลว หรือทั้งสองสถานะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างสถานะจะทำให้เกิดความซับซ้อนในกลไกของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการแพร่ที่สำคัญที่เกี่ยวข้อง คือ การแพร่ (Diffusion) การดูดซึม (Absorption) และการดูดซับ (Adsorption) ซึ่งปรากฏการณ์เหล่านี้มีความสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ในระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์การหายไปของสารตั้งต้นและการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์สามารถถูกติดตามได้โดยง่าย แต่ลักษณะสำคัญ เช่น อัตราและพลังงานของการดูดซับ โครงสร้างของพื้นผิวที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา และธรรมชาติของตัวกลางที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ต้องการการทดลองที่ต้องใช้เทคนิคพิเศษ ตัวอย่างการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย ปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลฟูไรเซชัน (Hydrodesulfurisation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สะดวกที่ใช้ในทางการค้า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นเม็ดทรงกลมจะถูกบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสารตั้งต้นไหลผ่าน การดำเนินการและการควบคุมปฏิกิริยาทำได้โดยง่าย ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพสูง

2.2.6.3. การเร่งปฏิกิริยาเคมีด้วยเอนไซม์ (Enzyme catalysis)

เอนไซม์เป็นโมเลกุลโปรตีนที่มีลักษณะเป็นคอลลอยด์มีลักษณะอยู่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เอนไซม์เป็นแรงขับสำหรับปฏิกิริยาทางชีวเคมีในกระบวนการสิ่งมีชีวิต คุณสมบัติของเอนไซม์ถูกกำหนดโดยประสิทธิภาพและค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เอนไซม์ในงานอุตสาหกรรมเป็นเรื่องที่น่าสนใจอีกเรื่องหนึ่ง ส่วนมากจะเกี่ยวกับการเพิ่มความสามารถในการทนทานต่อสภาวะที่รุนแรง และการพัฒนาเทคนิคสำหรับการเหนี่ยวเอนไซม์กับซับสเตรต (Substrate) ในเบตนิ่ง

2.3. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน หมายถึง ปฏิกิริยาที่ทำให้มีการสูญเสียอิเล็กตรอน หรือปฏิกิริยาที่ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของเลขออกซิเดชันของสารที่ศึกษา สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวหรืออัลเคน ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนที่เกิดพันธะเดี่ยว 4 พันธะ ไม่มีพันธะคู่ หรือพันธะสามปรากฏอยู่ภายในโมเลกุล เป็นผลให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นได้ยาก เนื่องจากไม่มีอิเล็กตรอนอิสระเหลืออยู่ที่จะทำให้เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอน โดยปกติปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวจะไม่เกิดขึ้น หรืออาจเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่รุนแรงมาก เช่น ที่อุณหภูมิและความดันสูงมาก เป็นต้น

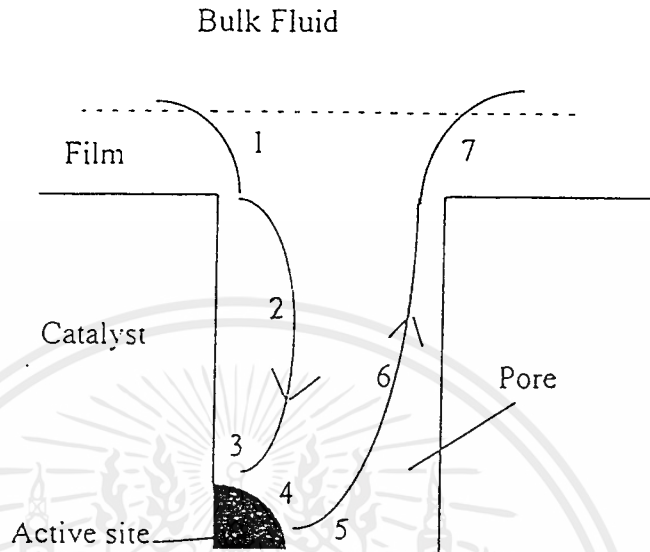
มีการศึกษาและพยายามพัฒนาให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น และสามารถเกิดในสภาวะที่ไม่รุนแรงที่อุณหภูมิห้องและ ความดันบรรยากาศ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ [2, 3, 4 และ 5] แต่ปัจจุบันยังไม่มีระบบตัวเร่งปฏิกิริยาใดที่มีประสิทธิภาพสูงพอสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว การพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อปฏิกิริยาออกซิเดชันยังคงต้องศึกษาต่อไปเพื่อค้นหาระบบที่เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงขึ้น

2.4. ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิธพันธุ์ [6]

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.12

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านชั้นฟิล์มของของไหลที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การดูดซับสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active sites)
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา
5. การหลุดของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มของของไหลที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยากลับไปยังของไหลที่ไหลผ่าน



รูปที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวีรพันธุ์ [6]

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงแคขั้นตอนของการแพร่ของสาร เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนของการแพร่นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (Diffusion limited หรือ Mass transfer limited) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้งานอย่างไม่เต็มประสิทธิภาพ เนื่องจากปริมาณสารซึ่งแพร่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าปริมาณสารซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่างไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

การควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาเนื่องจากการแพร่ของสารนั้น เกิดได้สองตำแหน่งด้วยกัน คือ การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มจากของเหลวหรือแก๊สที่ไหลอยู่รอบ ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาถึงพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External mass transfer limitation) และการแพร่จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal mass transfer limitation) ในกรณีที่ปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยขั้นตอนการแพร่ของสาร จะพบว่า

ก. อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันกับน้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยากำลังที่น้อยกว่าหนึ่ง
 ข. ที่อุณหภูมิคงที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นได้โดยการกวนหรือการผสม ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อความเร็วของแก๊สหรือของเหลวเร็วมากขึ้น ชั้นฟิล์มที่หุ้มตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่จะมีความหนาลดลง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น

ค. ถ้าทำการหาค่าคงที่ต่าง ๆ ของการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้สมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) จะพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิจะมีค่าต่ำและค่าพลังงานกระตุ้นที่วัดได้อาจจะมีค่าเพียง 10-15 กิโลจูลต่อโมล (อัตราเร็วในการแพร่ของแก๊สแปรผันกับรากที่สองของค่าอุณหภูมิ ไม่ใช่แปรผันตามค่า $\exp(-E_a/RT)$ ซึ่งเป็นค่าของการเกิดปฏิกิริยา)

ส่วนปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมีจะมีลักษณะดังต่อไปนี้

ก. อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันกับน้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ข. อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการกวนหรือการผสม

ค. ค่าพลังงานกระตุ้นที่วัดได้มักจะมีค่าสูงกว่า 25 กิโลจูลต่อโมล

ความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิล์มที่อยู่ล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าหากของไหลไหลผ่านด้วยความเร็วสูงชั้นฟิล์มก็จะบาง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้นและทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้น แต่ถ้าของไหลไหลช้าชั้นฟิล์มที่หุ้มอยู่ก็จะมี ความหนา มาก ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาก ปฏิกิริยาจะเกิดน้อยลงตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้งานไม่เต็มความสามารถ แต่ถ้าใช้ความเร็วที่สูงเกินไป เวลาที่สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะน้อยลง ปฏิกิริยาก็จะเกิดน้อยลงด้วย

ขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่อยู่บริเวณตอนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาเหล่านั้นเป็นโลหะมีค่า เช่น แพลตินัม ทอง และเงิน เป็นต้น ก็จะเป็นการสูญเสียเปล่า ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนสูงหรือตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่

ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็ก หรือใช้การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย เช่น เป็นวงแหวนหรือกลีบ เป็นต้น

ขั้นตอนการดูดซับสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิดจะเกิดการแข่งกันการดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าต่ำภายใต้สภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละชนิดที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

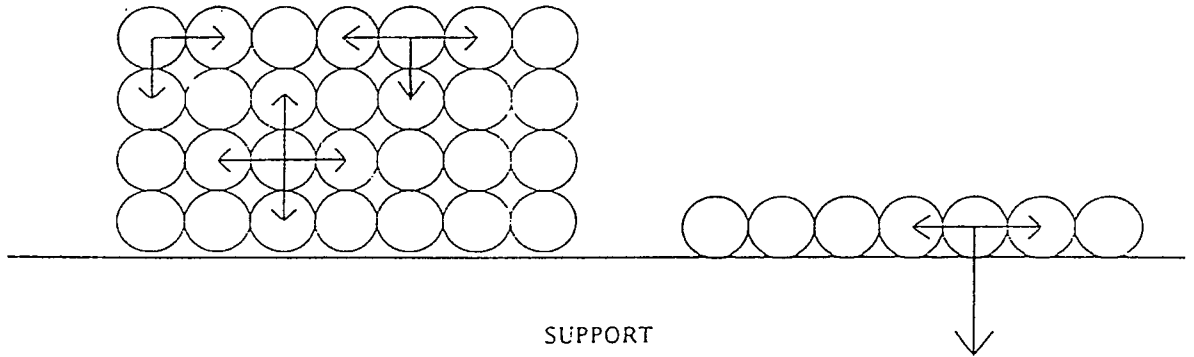
ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการหาอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาในการทดลองเพื่อหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ต่าง ๆ จำเป็นที่จะต้องให้ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา มิฉะนั้นค่าพลังงานกระตุ้นที่วัดได้จะมีค่าที่ผิดไปจากความเป็นจริง

การหลุดออกของผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามายังของไหลจัดว่าเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการป้องกันไม่ให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดการทำปฏิกิริยาต่อไป ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกโดยการออกซิไดซ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยออกซิเจน เมื่อเกิดกรดคาร์บอกซิลิกบนตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแล้ว กรดนั้นควรที่จะหลุดออกจากตำแหน่งดังกล่าวโดยเร็ว มิฉะนั้นอาจทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีกจนกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ส่วนขั้นตอนของการแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาออกมายังพื้นผิวภายนอกและผ่านฟิล์มออกไปนั้นจะมีลักษณะทำนองเดียวกันกับการแพร่ของสารตั้งต้นเข้ามา

2.5. การดูดซับ (Adsorption)

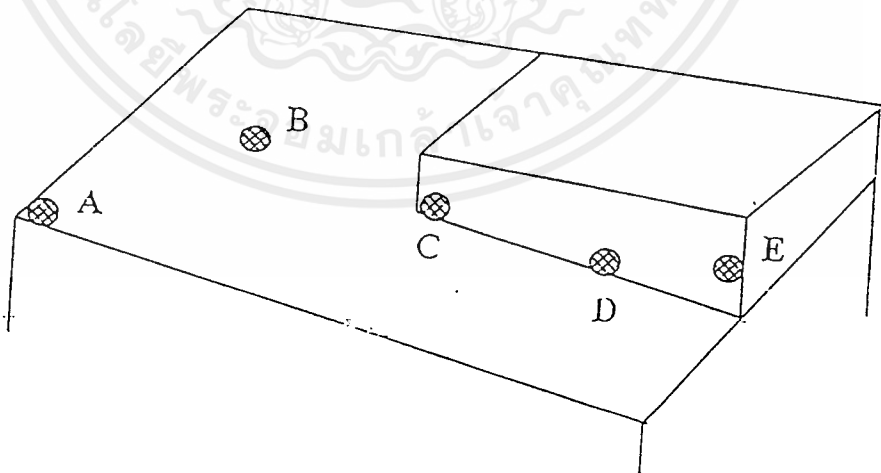
เมื่อพิจารณาแรงที่กระทำต่ออะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและที่อยู่ภายใต้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แรงที่กระทำต่ออะตอมที่ตำแหน่งต่าง ๆ กันในผลึกของแข็ง [6]

จะเห็นได้ว่าอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีแรงกระทำซึ่งไม่สมดุลเมื่อเทียบกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่ภายในอะตอมหรือไอออนด้วยกัน เนื่องด้วยความไม่สมดุลนี้ทำให้อะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องปรับตัวเอง สิ่งที่อะตอมหรือไอออนเหล่านั้นทำ คือ จับเอาโมเลกุลของสารอื่นให้มาเกาะบนพื้นผิวของอะตอมหรือไอออนเหล่านั้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า การดูดซับ

โดยปกติแล้วผลึกของแข็งที่เตรียมขึ้นมักจะไม่เป็นระเบียบของผลึกอยู่ นอกเหนือจากเหลี่ยมหรือมุมต่าง ๆ ที่เป็นรูปทรงเฉพาะของผลึกแล้ว อะตอมที่อยู่ตำแหน่งเหลี่ยมหรือมุมเหล่านี้จะมีจำนวนอะตอมข้างเคียงที่แตกต่างไปจากอะตอมที่อยู่บนระนาบ ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 อะตอมที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนผลึกของแข็ง [6]

ดังนั้นความสามารถในการดูดซับจึงแตกต่างกันออกไป ด้วยเหตุนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จึงสามารถทำปฏิกิริยาได้หลายรูปแบบพร้อม ๆ กัน ทำให้ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แตกต่างไปจากค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ ถ้าทราบว่ปฏิกิริยาที่ต้องการชอบที่จะเกิดที่ตำแหน่งอะตอมใดก็สามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาใดปฏิกิริยาหนึ่งมากกว่าปฏิกิริยาอื่นได้ เช่น ถ้าปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิดชอบที่จะเกิดบนตำแหน่งบนระนาบ (B) ก็ควรที่จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีผลึกขนาดใหญ่ ทั้งนี้เพื่อลดสัดส่วนอะตอมที่อยู่ที่ขอบหรือมุม แต่ถ้าปฏิกิริยานั้นชอบที่จะเกิดกับอะตอมที่อยู่ที่ขอบ (D,E) หรือ มุม (A,C) ก็ควรเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีผลึกขนาดเล็กเพื่อเป็นการเพิ่มสัดส่วนของอะตอมที่อยู่ตำแหน่งขอบหรือมุม

การดูดซับแบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ ในรูปแบบที่หนึ่งเกิดขึ้นจากแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างโมเลกุล การดูดซับเนื่องจากแรงนี้เรียกว่า การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) ปรากฏการณ์นี้อาจกล่าวได้ว่าเป็นการควบแน่นของแก๊สบนพื้นผิวของแข็ง ส่วนรูปแบบที่สองของการดูดซับนั้นเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) ซึ่งเป็นพันธะทางเคมีระหว่างโมเลกุลของแก๊สและอะตอมของของแข็ง ดังนั้นการเกิดการดูดซับทางเคมีจึงถือได้ว่าเป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมี ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ แสดงในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี [17]

Parameter	Physical adsorption	Chemisorption
heat of adsorption (ΔH)	low, < 2 or 3 times latent heat of evaporation	high, > 2 or 3 times latent heat of evaporation
specificity	nonspecific	highly specific
nature of adsorbed phase	monolayer or multilayer, no dissociation of adsorbed species	monolayer only may involve dissociation
temperature range	only significant at relatively low temperatures	possible over a wide range of temperature
forces of adsorption	no electron transfer, although polarization of sorbate may occur	electron transfer leading to bond formation between sorbate and surface
reversibility	rapid, nonactivated, reversible	activated, may be slow and irreversible

2.6. การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation) [6]

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึง การที่ความสามารถในการเร่งอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงหลังจากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไประยะเวลาหนึ่ง การเสื่อมสภาพนอกจากจะทำให้ ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงแล้ว ยังทำให้ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไปด้วย โดยทั่วไปการเสื่อมสภาพแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภทดังนี้

ก. พอยซันนิง (Poisoning) หมายถึง การเสื่อมสภาพเนื่องจากมีสิ่งเจือปนเข้ามากับสารตั้งต้นเมื่อสิ่งเจือปนนั้นดูดซับบนตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจึงทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถลงไปทำปฏิกิริยาได้ ในกรณีที่การดูดซับแน่นมากตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการเสื่อมสภาพอย่างถาวร เนื่องจากสิ่งเจือปนเหล่านี้มีอิเล็กตรอนที่ยังไม่มีคู่ออยู่หลายตัว ตัวอย่างเช่น สารประกอบไนโตรเจน กำมะถัน และสารหนู เป็นต้น

ข. ฟาวลิง (Fouling) เป็นปรากฏการณ์ที่สิ่งเจือปนหรือผลิตภัณฑ์ลงไปกับกลุ่มบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ไม่ได้สร้างพันธะทางเคมี ฟาวลิงที่พบมากที่สุด คือ การเกาะของโค้ก (Coke) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ค. การลดของพื้นที่ผิวส่วนที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Reduction of active surfaces) เป็นปรากฏการณ์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวโดยรวมหรือเฉพาะส่วนของตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาลดลง ที่พบมากที่สุด คือ การเกิดซินเทอริง (Sintering) ซึ่งตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่งโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ทำให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ปรากฏการณ์นี้มักจะเกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง และเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ โดยกลไกนี้แล้วยากที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวกลับมาเท่าเดิม นอกจากนี้ยังมีการที่ตัวซัพพอร์ตเปลี่ยนสภาพจากโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวสูงไปเป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวต่ำ เช่น การเปลี่ยนสถานะของแกมมาอะลูมินา (γ -Alumina) ซึ่งเป็นสถานะที่มีพื้นที่ผิวสูงไปเป็นแอลฟาอะลูมินา (α -Alumina) ซึ่งเป็นสถานะที่มีพื้นที่ผิวต่ำกว่ามาก

ง. การสูญเสียสารแอคทีฟ (Loss of active components) คือ การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียสารประกอบที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไป เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคลอรีนหรือกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ในระหว่างการใช้งานที่อุณหภูมิสูงคลอรีนหรือกำมะถันอาจหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบของสารประกอบที่อยู่ในสถานะแก๊ส การป้องกันการสูญเสียทำได้โดยการผสมสารประกอบคลอรีนหรือกำมะถันเข้าไปในสารตั้งต้นเพื่อเข้าไปชดเชยส่วนที่สูญเสียไปในระหว่างการใช้งาน

ในระหว่างการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยามีโอกาสที่จะเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการหลายอย่างพร้อม ๆ กัน เช่น เกิดซินเทอริงพร้อม ๆ กับฟาวลิง เป็นต้น รายละเอียดของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะกล่าวดังต่อไปนี้

2.6.1. พอยซันนิง (Poisoning) [6]

การเกิดพอยซันนิงนั้นมีได้หลายรูปแบบด้วยกัน เช่น

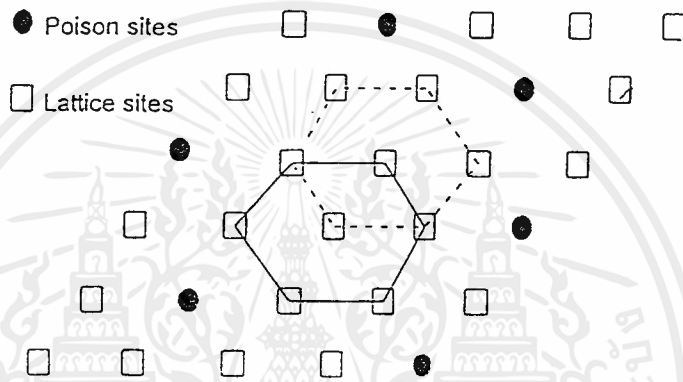
2.6.1.1. การดูดซับแบบผันกลับไม่ได้ หรือการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ระหว่างสารพอยซัน (Poison precursor) กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.1.2. การแข่งขันการดูดซับแบบผันกลับได้ระหว่างสารพอยซันกับสารตั้งต้น

2.6.1.3. การที่สารพอยซันไปเหนี่ยวนำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง

2.6.1.4. การที่สารพอยซันเข้าไปขวางรูพรุนของตัวซัพพอร์ตทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้

การเกิดพอยซันนี้อาจเป็นแบบเลือกเกิดหรือไม่เลือกเกิด (Selective/Nonselective poisoning) ก็ได้ การดูดซับแบบผันกลับไม่ได้ของสารพอยซันที่อุณหภูมิต่ำอาจเปลี่ยนไปเป็นการดูดซับแบบผันกลับได้ที่อุณหภูมิสูงก็ได้ นอกจากนี้ยังมีการสังเกตว่าในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพเกือบสมบูรณ์ถึงแม้ว่าปริมาณสารพอยซันที่ผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะมีปริมาณที่ไม่สามารถปกคลุมพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 การเลือกเกาะของสารพอยซันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

จากรูปที่ 2.15 จะเห็นว่าสารตั้งต้นต้องการตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด 7 ตำแหน่ง (6 ตำแหน่งอยู่รอบนอกและ 1 ตำแหน่งอยู่ตรงกลาง) วางตัวกันอย่างเหมาะสมเป็นรูปหกเหลี่ยม ในขณะที่สารพอยซันต้องการตำแหน่งเพียงตำแหน่งเดียวในการดูดซับ ดังนั้นถ้าหากสารพอยซันดูดซับบริเวณใดก็ตามและทำให้ไม่มีตำแหน่งที่สามารถเรียงตัวกันเป็นรูปหกเหลี่ยม สารตั้งต้นก็ไม่สามารถเกิดการดูดซับได้ ในกรณีเช่นนี้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถที่จะลดลงอย่างรวดเร็วถึงแม้ว่าสารพอยซันจะไม่มากพอที่จะปกคลุมตำแหน่งทั้งหมดที่มีอยู่ได้

สารพอยซันที่พบบ่อยมาก คือ สารประกอบกำมะถันซึ่งมีอยู่ทั่วไปในสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้คือน้ำและออกซิเจนที่อาจปนเปื้อนหรือมีการเติมเข้าไปในระบบ ออกซิเจนและน้ำเป็นสารพอยซันที่สำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชัน ทั้งนี้เนื่องจากสารทั้งสองจะไปทำให้เกิดการดูดซับทางเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา คลอรีนเป็นสารพอยซันโดยคลอรีนอาจ

ทำให้เกิดสารประกอบคลอไรด์ ตะกั่วก็จัดเป็นสารพอยซันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน และสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์จากไอเสียรถยนต์

ในบางครั้งก็มีการนำเอาความรู้ทางด้านพอยซันนิ่งไปใช้ประโยชน์ เช่น ในระหว่างกระบวนการแตกตัว (Cracking) สารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้เป็นเอทิลีนโดยใช้เครื่องทำความร้อนเพื่อให้เกิดการแตกตัว ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์รูปทรงกระบอก (Tubular reactor) ที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการทำงานที่อุณหภูมิสูงนี้จึงต้องใช้โลหะผสมมาทำเป็นเครื่องปฏิกรณ์ วัสดุหนึ่งที่อยู่ในโลหะผสม คือ นิเกิลซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดได้กับผิวท่อได้ ทำให้ความสามารถในการนำความร้อนผ่านผิวโลหะของท่อลดต่ำลง การลดการเกิดได้ก็สามารถทำได้โดยการเติมสารประกอบกำมะถัน เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือสารประกอบเมอร์แคปแทนเข้าไปกับสารตั้งต้น ซึ่งกำมะถันที่เติมเข้าไปนี้จะเกิดการดูดซับทางเคมีกับอะตอมของนิเกิล ดังนั้นการเติมสารประกอบกำมะถันซึ่งปกติเป็นสารพอยซันเข้าไปจะช่วยให้การยับยั้งนิเกิลไม่ให้เร่งปฏิกิริยาการเกิดได้

2.6.2. ฟาวลิง (Fouling) [6]

เป็นปรากฏการณ์ทางกายภาพที่เกิดการอุดตันของท่อของเครื่องปฏิกรณ์ด้วยฝุ่นผงหรือพวกคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยามาเกาะหรือไปอุดตันที่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปรากฏการณ์ฟาวลิงส่วนใหญ่ที่พบเป็นผลเนื่องจากผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ ที่พบมากที่สุดคือ การเกาะของโค้กที่เกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน อย่างไรก็ตามกลไกการเกิดโค้กไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด แต่เชื่อกันว่าจะต้องเกิดการสร้างสารประกอบโพลีอะโรแมติกส์ขึ้นมาก่อน เช่น อาจเกิดจากปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของโอเลฟินส์ต่าง ๆ ที่มีอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา มีการค้นพบว่าโค้กส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นไม่ได้เกิดขึ้นภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อยู่บนพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบอีกว่าโค้กจะเกิดได้ดีกับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีตำแหน่งที่มีคุณสมบัติความเป็นกรด (Acid site) ส่วนใหญ่อยู่บนตัวซัพพอร์ตของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการลดการเกิดโค้กจึงทำได้โดยการลดความเป็นกรดของตัวซัพพอร์ต โดยการเติมโลหะหมู่แอลคาไลเข้าไป เช่น ทำให้เกิดเป็นโลหะผสมซึ่งขั้นตอนเหล่านี้จะอยู่ในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การกำจัดสารที่ทำให้เกิดฟาวลิงทำได้โดยการเผาที่ความร้อนสูง

2.6.3. ซินเทอริง (Sintering) [6]

ซินเทอริง เป็นปรากฏการณ์ที่พบบ่อยในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะซึ่งผ่านการใช้งาน หรือการรีเจนเนอเรต (Regenerate) ที่อุณหภูมิสูง ซินเทอริงเป็นกระบวนการที่ผลึกโลหะเล็ก ๆ ที่กระจายอยู่บนพื้นผิวของตัวซัพพอร์ตเคลื่อนตัวเข้ามารวมกันกลายเป็นผลึกใหญ่ขึ้นซึ่งทำให้สูญเสียพื้นที่ว่างในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้วซินเทอริงเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นช้า ๆ ในสภาวะการใช้งานทั่วไป แต่ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงจะเกิดได้เร็วขึ้น ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมสภาพ โดยกระบวนการซินเทอริงสามารถนำมาผ่านกระบวนการกระจาย (Redispersion) ซึ่งเป็นการทำให้ผลึกโลหะกระจายตัวออกจากกันใหม่ได้ ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดซินเทอริงและการกระจาย คือ เวลา อุณหภูมิ องค์ประกอบของสารตั้งต้น การมีสารเจือปนอื่นอยู่บนพื้นผิว คุณสมบัติเฉพาะตัวของสาร และโครงสร้างของตัวซัพพอร์ต เป็นต้น

2.7. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธีการ การใช้วิธีการใดและการทำงานในแต่ละวิธีการขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการเตรียม ซึ่งพอจะจัดลำดับได้ดังนี้

- ก. การเตรียมสารตั้งต้นและสารแอกทีฟ
- ข. การล้าง (Washing)
- ค. การอบแห้ง (Drying)
- ง. การขึ้นรูป (Forming)
- จ. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)
- ฉ. การรีดักชัน (Reduction)

รายละเอียดของแต่ละขั้นตอนมีดังต่อไปนี้

2.7.1. การเตรียมสารตั้งต้นและสารแอกทีฟ

การเตรียมสารตั้งต้นและสารแอกทีฟทำได้ด้วยกันหลายวิธี ที่สำคัญมีอยู่ 2 วิธี คือ วิธีการตกตะกอน (Precipitation) และวิธีการแบบฝังตัว (Impregnation) การเตรียมโดยวิธีการ

ตกตะกอนนั้นสารแอกทิฟ ตัวโปรโมเตอร์ และสารที่จะใช้เป็นตัวซัพพอร์ตถูกผสมเข้าด้วยกันในรูปแบบสารละลาย จากนั้นจะทำการระเหยเอาตัวทำละลายออกเพื่อให้ของผสมตกตะกอนออกมา ข้อดีของวิธีนี้ คือ การกระจายตัวของสารแอกทิฟเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

การเตรียมด้วยวิธีวิธีการแบบฝังตัวจัดว่าเป็นวิธีการที่ง่าย ในวิธีการนี้ตัวซัพพอร์ตจะถูกแชลงไปในสารละลายที่มีสารแอกทิฟละลายอยู่ หรือสารละลายที่มีสารแอกทิฟละลายอยู่ถูกหยดลงไปบนตัวซัพพอร์ต จุดเด่นของวิธีการนี้ คือ สามารถควบคุมการกระจายตัวของสารแอกทิฟให้อยู่เพียงแคผิววนอกหรือแพร่เข้าไปภายในตัวซัพพอร์ต

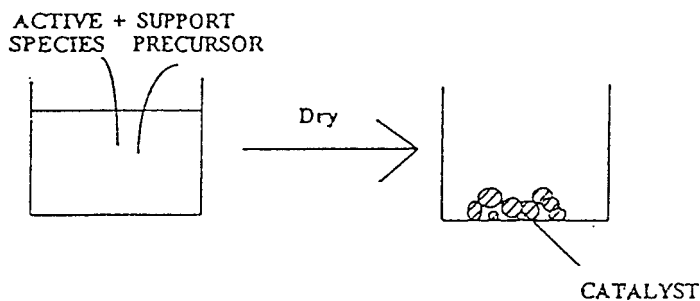
2.7.1.1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation)

ในวิธีการนี้สารละลายเกลือของโลหะจะผสมกับสารละลายของแอลคาไล แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือไฮดรอกไซด์ หรือเกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายน้ำ หลังจากนั้นจะนำสารละลายไปกรองและล้างตะกอนที่ได้ เกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ได้เปลี่ยนให้กลายเป็นออกไซด์โดยการเผาให้ร้อน เกลือของโลหะที่นำมาใช้ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้นควรเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดี ที่ใช้กันมากคือเกลือไนเตรตซึ่งละลายน้ำได้ดีและมีราคาถูก

วัตถุประสงค์ของการใช้วิธีการตกตะกอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เพื่อให้องค์ประกอบต่าง ๆ ที่จะใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถผสมกันได้ดี กระจายตัวอย่างทั่วถึงและเกิดตะกอนชิ้นเล็ก ๆ ที่จะทำให้มีพื้นที่ผิวสูง

การควบคุมการปนเปื้อนจากน้ำและอากาศเป็นสิ่งสำคัญ ถ้าเป็นการเตรียมโดยอาศัยเกลือไนเตรต เมื่อทำการเผาแล้วจะได้สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนออกมาซึ่งต้องมีระบบกำจัดทิ้งไป ส่วนเกลือของกรดอินทรีย์นั้นเมื่อนำมาเผาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ออกมา

จุดเด่นของวิธีการนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีการกระจายตัวของสารแอกทิฟในระดับโมเลกุลอย่างสม่ำเสมอ แต่จะมีสารแอกทิฟบางส่วนฝังอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ซึ่งเป็นการสูญเสียเปล่า วิธีการนี้จึงไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารหรือโลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารแอกทิฟตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป สิ่งที่ต้องพึงระวังในการเตรียมคือ เกลือของโลหะแต่ละชนิดอาจมีอัตราเร็วในการตกตะกอนต่างกันซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ รูปที่ 2.16 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน



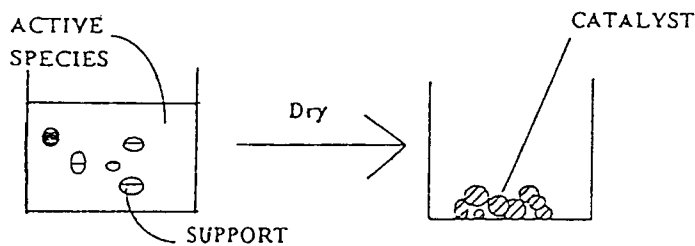
รูปที่ 2.16 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการตกตะกอน [6]

2.7.1.2. วิธีการแบบฝังตัว (Impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีนี้จะนำตัวซัพพอร์ตซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มีสารแอคทีฟละลายอยู่ รูปที่ 2.17 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการแบบฝังตัว วิธีนี้ยังแบ่งย่อยลงไปอีก 2 วิธีคือ การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation) และการฝังตัวแบบแห้ง (Dry impregnation)

การฝังตัวแบบเปียกนั้นตัวซัพพอร์ตจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่มีสารแอคทีฟละลายอยู่ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อย ๆ ทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมดเพื่อให้สารแอคทีฟตกค้างอยู่บนตัวซัพพอร์ต ในระหว่างการระเหยนี้อาจมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายไปพร้อม ๆ กัน ข้อดีของวิธีนี้คือ ตัวซัพพอร์ตแต่ละตัวจะได้รับสารแอคทีฟสม่ำเสมอแต่อาจมีปัญหากับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันของเกลือโลหะตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป

การฝังตัวแบบแห้งนั้นมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารแอคทีฟในปริมาณที่เหมาะสมลงไปบนตัวซัพพอร์ต สิ่งที่เราควรระวังคือความสม่ำเสมอที่จะได้ ต้องแน่ใจว่าการผสมกันเป็นไปด้วยดี จากนั้นก็จะปล่อยให้แห้งเพื่อให้สารละลายที่พ่นลงไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในรูพรุนของตัวซัพพอร์ต ถ้าหากการพ่นเพียงครั้งเดียวไม่เพียงพอก็สามารถทำการพ่นซ้ำได้หลายครั้ง



รูปที่ 2.17 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการแบบฝังตัว [6]

2.7.2. การล้าง (Washing)

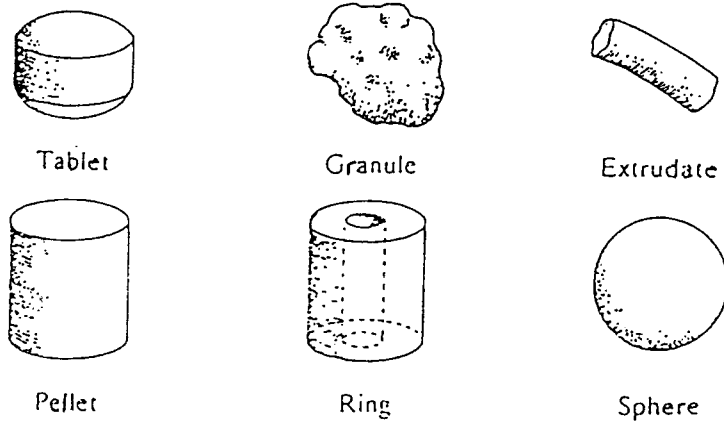
ขั้นตอนนี้เป็นการล้างเอาสารเคมีส่วนเกินและอนุภาคขนาดเล็กที่เกิดขึ้นเนื่องจากการกวนออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น การล้างนี้ควรทำด้วยน้ำกลั่นหรือน้ำที่ปราศจากไอออน

2.7.3. การอบแห้ง (Drying)

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออกจนหมด นอกจากนี้ขั้นตอนนี้การอบแห้งยังอาจใช้ควบคุมการกระจายตัวของสารแอคทีฟได้ ถ้าหากการอบแห้งเป็นไปอย่างช้าๆ เกล็ดของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากรูพรุน แต่ถ้าต้องการให้สารแอคทีฟมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งนี้ไม่สูงมาก เพียงแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกเท่านั้น

2.7.4. การขึ้นรูป (Forming)

ในขั้นตอนนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจะได้รับการขึ้นรูปให้มีรูปร่างและขนาดต่าง ๆ ตามต้องการ อาจมีการเติมสารบางชนิดลงไปเพื่อช่วยให้อนุภาคยึดเกาะกันหรือช่วยหล่อลื่นในระหว่างการขึ้นรูป สารที่เติมลงไปเหล่านี้จะได้รับการกำจัดออกในขั้นตอนการเผาที่อุณหภูมิสูง รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะขึ้นรูบนั้นขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ความยากง่ายในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา ความดันตกคร่อมภายในเบด การถ่ายเทความร้อนผ่านผนังเครื่องปฏิกรณ์ ฯลฯ ตัวอย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อาจประสบกับปัญหาการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในบริเวณตอนกลางก็อาจขึ้นรูปให้มีลักษณะเป็นวงแหวน ล้อเกวียน หรือเป็นกลีบ ตัวอย่างรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ตัวอย่างรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

2.7.5. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

การเผาที่อุณหภูมิสูงเป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของสารแอกทีฟให้อยู่ในรูปของออกไซด์ ทำให้เกิดตำแหน่งที่ว่างไว้ในกาเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังเป็นการเผาสารประกอบบางตัวที่ตกค้างอยู่หลังการอบแห้งให้หมดไปด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานในรูปแบบของโลหะมักจะเตรียม ขึ้นในสภาพนี้ก่อนเพราะสภาพของออกไซด์มีความว่างไว้ในกาทำปฏิกิริยาต่ำ ในขณะที่สภาพที่เป็นโลหะจะมีความว่างไว้ในกาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศสูง ดังนั้นการเผาที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความปลอดภัยในการขนย้ายและบรรจุ

2.7.6. การรีดักชัน (Reduction)

การรีดักชันเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของสารแอกทีฟจากออกไซด์ของโลหะให้เป็นโลหะ ซึ่งขั้นตอนนี้จะทำเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเท่านั้น การรีดักชันมักจะทำกันในสถานที่ใช้งาน แก๊สที่นิยมใช้คือ แก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนั้นจะทำขึ้นในรูปของออกไซด์ก่อน เมื่อนำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ก่อนใช้งานจะถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะ เหตุผลที่ต้องทำเช่นนี้เพราะโลหะเกือบทุกชนิดสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศและคายความร้อนออกมาสูงมากซึ่งเป็นอันตรายในแง่ของการเกิดเพลิงไหม้ได้ ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาอาจถูกรีดิวซ์มาจากผู้ผลิตและทำการออกซิไดซ์พื้นผิวเอาไว้บางส่วน ทั้งนี้เพื่อลดความว่างของพื้นผิวลง

2.7.7. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น ๆ [18]

นอกจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสองวิธีที่กล่าวมายังมีวิธีอื่น ๆ อีก แต่การใช้งานถูกจำกัดเพียงแค่งานเฉพาะด้านเท่านั้น เช่น

2.7.7.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวซัพพอร์ต (Unsupported catalyst)

ในปฏิกิริยาต่าง ๆ ส่วนใหญ่จะต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวมาก การทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวมาก ๆ ทำได้โดยใช้ตัวซัพพอร์ตที่มีพื้นที่ผิวมาก มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมบางประเภทที่ใช้ในรูปแบบที่ไม่มีตัวซัพพอร์ต ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกนี้คือปฏิกิริยาซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องมีตัวซัพพอร์ต เนื่องจากการที่ไม่มีซัพพอร์ตนี้จะทำให้หน้าที่บางประการหายไป เช่น หน้าที่ในการดูดซับสารเจือปน ดังนั้นสารที่ป้อนเข้าสำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง

2.7.7.2. การหลอมละลาย (Thermal fusion)

การผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการหลอมโลหะหรือออกไซด์ของโลหะไม่ค่อยเป็นที่นิยมกัน ถึงแม้ว่าจะเป็นวิธีที่ดีในการผสมแต่ละองค์ประกอบให้เข้ากันดีและมีความหนาแน่นสูง แต่จะมีปัญหาในการขึ้นรูปและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งผลิตได้จากวิธีนี้จะมีพื้นที่ผิวน้อย ดังนั้นในการเพิ่มพื้นที่ผิวจะทำโดยการขจัดองค์ประกอบบางตัวออก หรือวิธีอื่น ๆ ที่สามารถทำให้เกิดรูพรุนได้ สารองค์ประกอบต่าง ๆ ที่จะใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องมีความบริสุทธิ์และไม่ใช้เทคนิคในการขึ้นรูปต่าง ๆ กับการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหลอมรวม แต่จะหล่อเย็นโลหะแล้วนำไปปัดและคัดขนาดเพื่อให้ได้ขนาดที่อยู่ในช่วงที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนียจะเตรียมขึ้นจากแมกเนไตต์ (Fe_2O_3) ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ โดยการนำแมกเนไตต์มาหลอมรวมกับโปแตสเซียมคาร์บอเนต อะลูมินา และองค์ประกอบอื่น ๆ จากนั้นจะปล่อยให้เย็นตัวลงและทำการบดให้ได้ขนาดตามต้องการ ขนาดที่เหมาะสมจะขึ้นอยู่กับเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ อีกตัวอย่างของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังวิธีนี้ที่รู้จักกันดีคือ Raney nickel ซึ่งใช้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเตรียมขึ้นจากโลหะผสมระหว่างนิกเกิลและอะลูมิเนียม จากนั้นจะละลายอะลูมิเนียมออกโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำให้ได้โลหะนิกเกิลที่มีรูพรุนหลงเหลือไว้ การเตรียมโดยใช้อะลูมิเนียมผสมเข้ากับโลหะต่าง ๆ แล้วทำการละลายอะลูมิเนียมออกมานี้ นอกจากจะใช้กับโลหะนิกเกิลแล้วยังมีการนำไปใช้กับโลหะอื่น ๆ อีก เช่น โคบอลต์ ทองแดง เป็นต้น

บทที่ 3

ลักษณะของชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ใช้ในการทดลอง

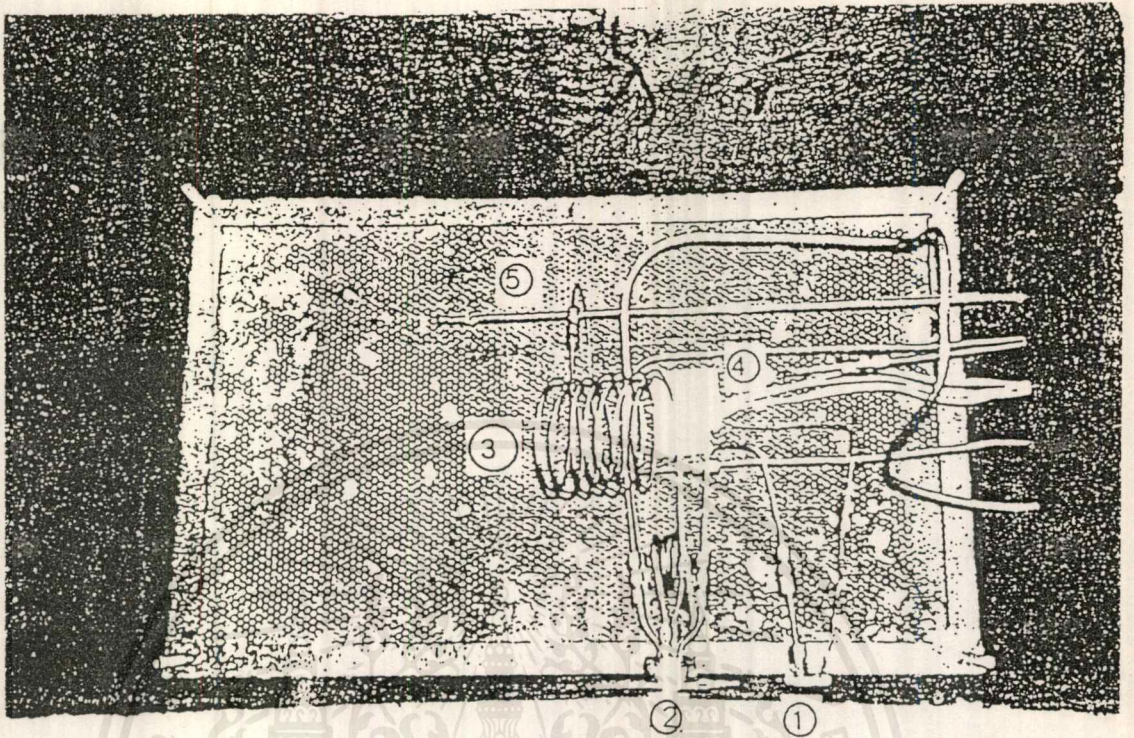
3.1. การสร้างชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี

ชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ในการทดลองนี้สร้างขึ้นโดยอิพิรและสมภาคย์ [19] ตำแหน่งของอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีจะติดตั้งภายในตู้อบ (Oven) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งอุณหภูมิภายในตู้อบสามารถปรับได้ตามต้องการโดยใช้ตัวควบคุมอุณหภูมิ (Thermostat)

นอกจากอุปกรณ์ที่แสดงในรูปที่ 3.1 แล้ว ยังมีแก๊สพาหะ (Carrier gas) ส่วนควบคุมการไหลของแก๊สพาหะ (Carrier gas flow controller) ส่วนควบคุมอุณหภูมิ และเครื่องขยาย (Temperature controller & Amplifier) และตัวบันทึก (Recorder) ซึ่งอุปกรณ์เหล่านี้จะติดตั้งอยู่ภายนอกตู้อบ อุปกรณ์ทั้งหมดนี้จะถูกประกอบเข้าด้วยกันเป็นชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

3.1.1. การติดตั้งอุปกรณ์ภายในตู้อบ

ทำเครื่องหมายกำหนดตำแหน่งในการติดตั้งอุปกรณ์ภายใน ทางเข้าออกของการเดินท่อและสายส่งสัญญาณภายในเพื่อทำการเจาะตู้อบ หลังจากเจาะตู้อบแล้วทำการติดตั้งอุปกรณ์ส่วนที่ใช้ฉีดสารตัวอย่าง วาล์ว 6 ทาง ตัวตรวจวัด (Detector) และตัวควบคุมอุณหภูมิ ตามลำดับ



รูปที่ 3.1 องค์ประกอบของชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีภายในตู้อบ [19]

หมายเลขที่ 1 คือ ส่วนที่ใช้ฉีดสารตัวอย่าง (Injection port)

หมายเลขที่ 2 คือ วาล์ว 6 ทาง (6-way valve)

หมายเลขที่ 3 คือ แพคคอลัมน์ (Packed column)

หมายเลขที่ 4 คือ ตัวตรวจวัด (Detector)

หมายเลขที่ 5 คือ ตัวควบคุมอุณหภูมิ (Thermostat)

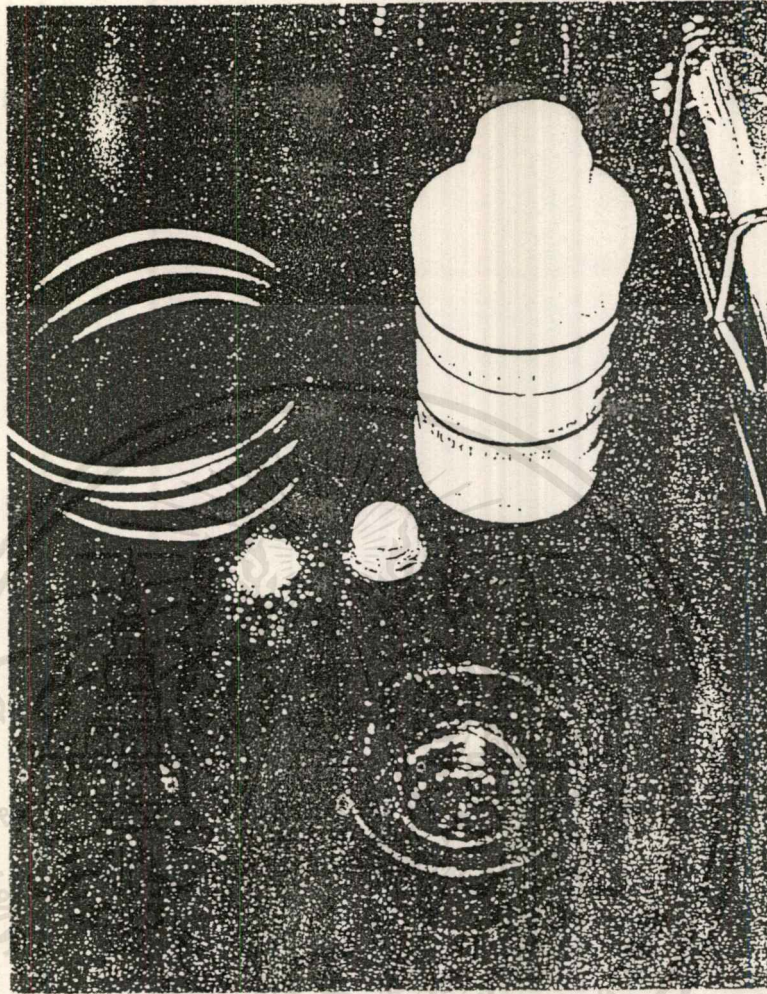
3.1.2. การบรรจุสารโครมาโทแพค (Chromatopack) และการประกอบ

แพคคอลัมน์ (Packed column)

บรรจุสารโครมาโตแพคชนิดแก๊สโครแพค 54 60/88 เอสเอส (Gaskuropack 54 60/88

SS) ลงในท่ออะลูมิเนียมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร ความยาวประมาณ 2 เมตร แสดงใน

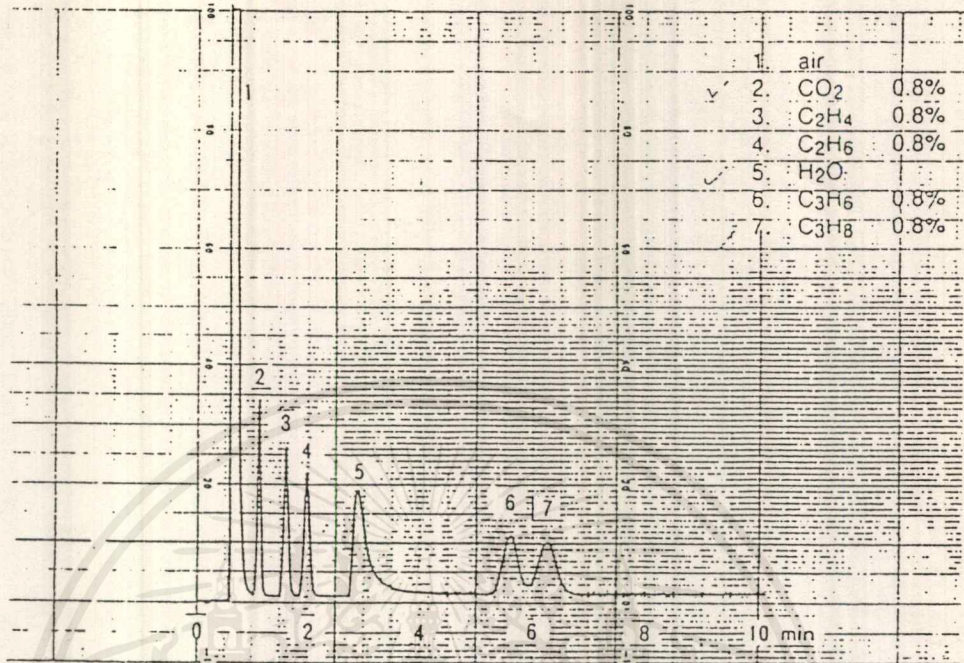
รูปที่ 3.2 โดยใช้ไวยเบรเตอร์ (Vibrator) ช่วยในการบรรจุ



รูปที่ 3.2 สารโครมาโตแพคชนิดแก๊สคูโรแพค 54 60/88 เอสเอส [19]

คุณสมบัติของแก๊สคูโรแพค 54 60/88 เอสเอส ในการแยกแก๊สผสมแสดงในรูปที่ 3.3 เมื่อบรรจุสารดังกล่าวลงในท่ออะลูมิเนียมเรียบร้อยแล้วให้นำไปขีดเป็นเกลียว จากนั้นจึงนำแพคคอลัมน์ที่ได้ไปประกอบระหว่างวาล์ว 6 ทาง และตัวตรวจวัด

Hydrocarbons and Water



Gaskuropack 54 60/80 SS Col. 3mm I.D. x 2m Col. Temp. 70°C
Flowrate He: 24mL/min. TCD 120mA x 8 Sample Size 0.5mL

รูปที่ 3.3 ผลจากการวิเคราะห์โดยใช้แก๊สโครแพค 54 60/88 เฮลเฮล [19]

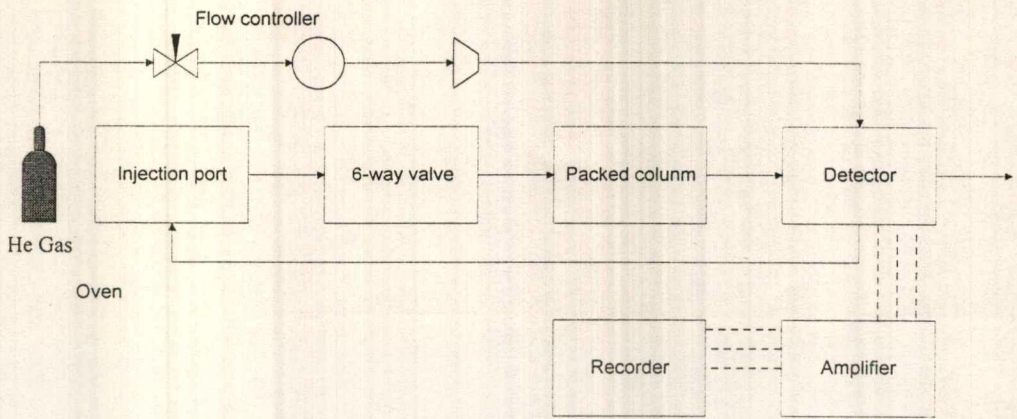
เส้นผ่านศูนย์กลางคอลัมน์ 3 มิลลิเมตร ยาว 2 เมตร

อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม 24 มิลลิลิตรต่อนาที

3.1.3. การเดินท่อทองแดงและสายส่งสัญญาณ

จากถังที่บรรจุแก๊สพาหะซึ่งได้ติดตั้งตัวคุมค่า (Regulator) ไว้แล้วจะถูกนำมาต่อกับท่อทองแดงซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร และท่อทองแดงนี้จะถูกต่อไปยังส่วนควบคุมการไหล หลังจากนั้นท่อทองแดงจะถูกลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลงเหลือ 3 มิลลิเมตร เพื่อต่อเข้ากับตัวตรวจวัด ส่วนที่ใช้ฉีดสารตัวอย่าง วาล์ว 6 ทาง แพคคอลัมน์ และกลับมายังตัวตรวจวัด ตามลำดับ ส่วนสายส่งสัญญาณในชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีจะเชื่อมต่อจากตัวตรวจวัดไปยังเครื่องขยายและตัวบันทึก ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการเชื่อมต่อท่อทองแดงและสายส่งสัญญาณของ
ชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี [19]

3.2. การสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

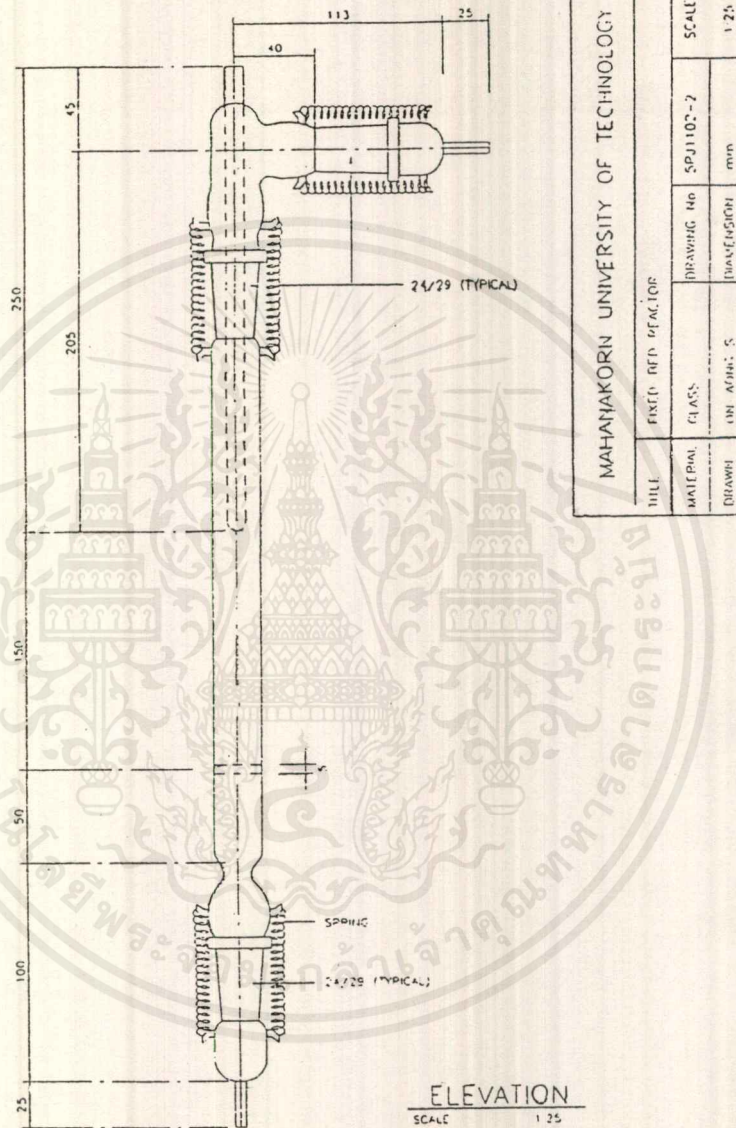
ก่อนที่จะอธิบายเกี่ยวกับการสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง สิ่งจำเป็นที่จะต้องทราบคือ ผลกระทบจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งนี้จะถูกส่งไปยังชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อทำการวิเคราะห์ ซึ่งอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งประกอบด้วย

- ก. ถังบรรจุแก๊สซึ่งใช้ในการทำปฏิกิริยา คืออากาศ และโพรเพน
 - ข. ชุดควบคุมการไหลของแก๊ส (Flow controller)
 - ค. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)
 - ง. ชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) และเครื่องทำความร้อน (Heater)
- ขั้นตอนในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งมีดังนี้

3.2.1. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

เนื่องจากการทำการทดลองของโครงการนี้ต้องการจำลองสถานที่เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ซึ่งสถานที่จำลองที่ใช้ คือ เครื่องปฏิกรณ์ โดยสิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการออกแบบ คือ ลักษณะการใช้งานและสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ต้องสะดวกในการเคลื่อนย้ายเพื่อสามารถเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย ขนาดพื้นที่หน้าตัดไม่ใหญ่เกินไป เพื่อให้แก๊สที่จะทำปฏิกิริยาสามารถไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างทั่วถึงซึ่งมีผลอย่างมากในการเกิด

ปฏิกริยา นอกจากนี้เครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวต้องทนทานต่ออุณหภูมิ ของการทำปฏิกริยาสูงสุด ประมาณ 500 องศาเซลเซียส แบบของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำการทดลองแสดงในรูปที่ 3.5 โดย ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแสดงในภาคผนวก ก



รูปที่ 3.5 แบบของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง [19]

3.2.2. ชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) และเครื่องทำความร้อน (Heater)

ชุดควบคุมอุณหภูมิและเครื่องทำความร้อนที่ใช้ในการทดลองแสดงในภาคผนวก ก การควบคุมอุณหภูมิทำได้โดยการปรับอุณหภูมิที่เครื่องทำความร้อน หลังจากนั้นตรวจมาตรวัดอุณหภูมิ (Temperature meter) ภายในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้ได้อุณหภูมิตามต้องการ ซึ่งตัวเลขแสดงอุณหภูมิที่เครื่องทำความร้อนและมาตรวัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จะไม่เท่ากัน เนื่องจากการสูญเสียความร้อน ชุดควบคุมอุณหภูมิและเครื่องทำความร้อนที่ใช้สามารถควบคุมอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ให้คงที่ได้ซึ่งแสดงถึงความเที่ยงตรงในการควบคุมอุณหภูมิ

3.2.3. ชุดควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Flow controller)

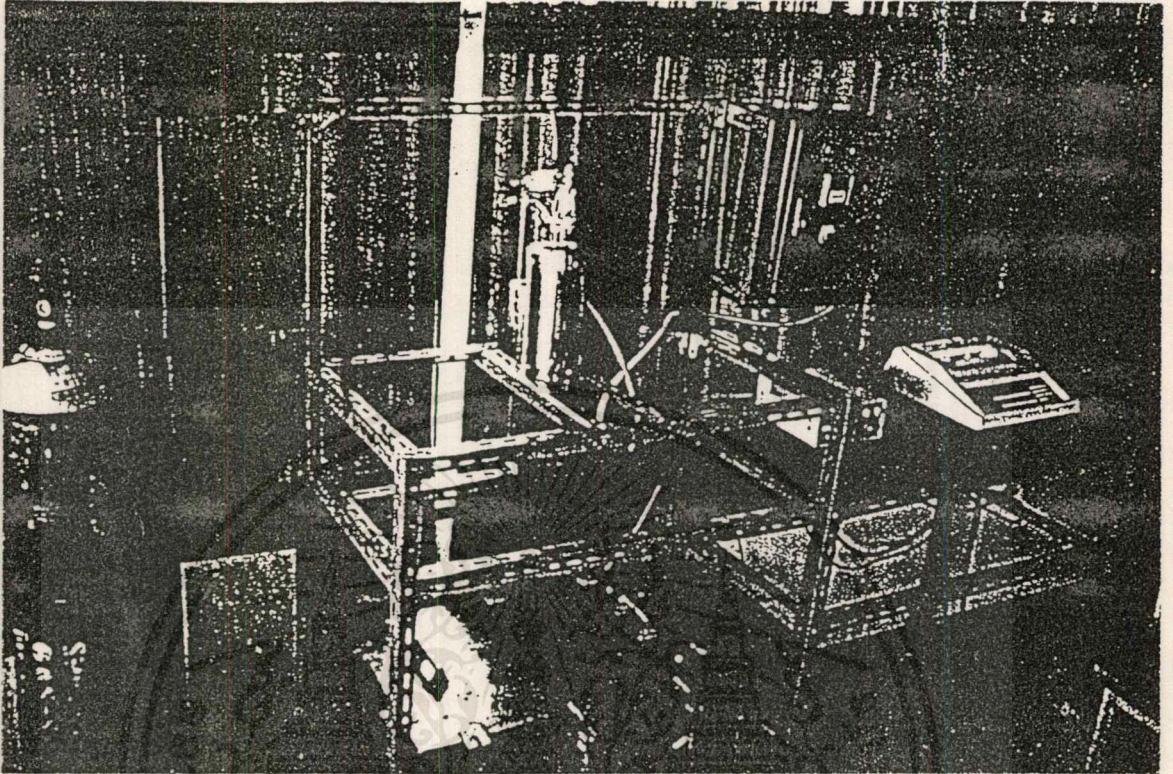
ชุดควบคุมการไหลของแก๊สประกอบด้วย ตัวคุมค่า นิเดิลวาล์ว (Needle valve) และ มาตรวัดอัตราการไหล (Flow meter) แสดงในภาคผนวก ก

3.2.4. การติดตั้งอุปกรณ์

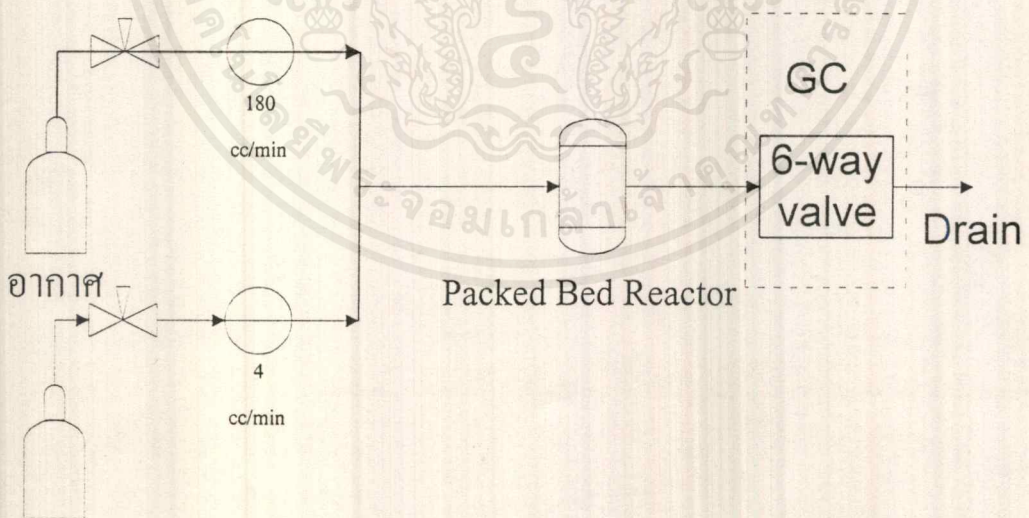
หลังจากที่องค์ประกอบต่าง ๆ ของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเสร็จสมบูรณ์ การทำการติดตั้งแสดงในรูปที่ 3.6

3.2.5. การเดินท่อทองแดงภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

การเดินท่อทองแดงภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เริ่มต้นจากถังบรรจุแก๊สที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ แก๊สโพเพน และอากาศ โดยนำท่อทองแดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มิลลิเมตร ต่อเข้ากับตัวคุมค่าที่หัวถังบรรจุแก๊สทั้งสองโดย จากนั้นต่อท่อทองแดงไปยังชุดควบคุมอัตราการไหลของแก๊สแต่ละชนิด ต่อมาจึงเชื่อมต่อท่อทองแดงที่ผ่านมาจากชุดควบคุมอัตราการไหลทั้งสองเข้าด้วยกันโดยใช้ข้อต่อสามทาง (3-way fitting) ก่อนที่จะต่อท่อทองแดงไปยังเครื่องปฏิกรณ์ ท่อทองแดงที่ผ่านจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลงเหลือ 3 มิลลิเมตร ก่อนที่นำไปเชื่อมต่อกับวาล์ว 6 ทาง หลังจากนั้นจะต่อท่อระบาย (Drain) เพื่อปล่อยแก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยาสู่บรรยากาศ แผนผังการเชื่อมต่อท่อทองแดงภายในของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งแสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.6 การติดตั้งอุปกรณ์บนโครงสร้าง [19]



โพรเพน

รูปที่ 3.7 แผนผังแสดงการเชื่อมต่อท่อทองแดงภายในของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ขั้นตอนการทดลอง

4.1. การสอบเทียบ (Calibration)

4.1.1. การสอบเทียบอัตราการไหลของอากาศ และแก๊สโพรเพน

ทำการสอบเทียบโดยการวัดอัตราการไหลของแก๊สจากมาตรวัดอัตราการไหลของแก๊สแต่ละชนิดแล้วทำการวัดอัตราการไหลที่เกิดขึ้นจริงจากเครื่องสอบเทียบอัตราการไหล นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเพื่อใช้หาค่าอัตราการไหลที่แท้จริงของแก๊สแต่ละชนิด โดยผลของการสอบเทียบแสดงในภาคผนวก ค

4.1.2. การสอบเทียบพีค (Peak) ของอากาศ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และโพรเพน

ทำการสอบเทียบโดยการสุ่มตัวอย่าง (Sampling) แก๊สแต่ละชนิด เพื่อนำไปวิเคราะห์โดยชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อหาช่วงเวลาการเกิดพีคของแก๊สแต่ละชนิดที่คาดว่าจะได้จากการทำปฏิกิริยา นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเพื่อใช้เป็นข้อมูลอ้างอิงในการหาชนิดของแก๊ส โดยผลของการสอบเทียบแสดงในภาคผนวก ค

4.2. คุณสมบัติของตัวซัพพอร์ตที่ใช้ในการทดลอง

4.2.1. อะลูมินา (Alumina)

อะลูมินาที่ใช้ในการทดลองคือ เจอาร์ซี-เอแอลโอ-6 (JRC-ALO-6) ซึ่งได้จาก บริษัท นิกกิ-ยูนิเวอร์แซล จำกัด (NIKKI-UNIVERSAL CO., LTD) มีลักษณะดังต่อไปนี้

องค์ประกอบ : Fe_2O_3 น้อยกว่า 0.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

SiO_2 น้อยกว่า 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Na_2O น้อยกว่า 0.0015 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Cl น้อยกว่า 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง : 1.6 มิลลิเมตร

ความหนาแน่น : 0.48 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

พื้นที่ผิว : 180 ตารางเมตรต่อกรัม

การเตรียม : ทำการเผาที่อุณหภูมิสูงอะลูมินาเจลที่อุณหภูมิ 873-923 องศาเซลเซียส

4.2.2. ZSM-5

ZSM-5 ที่ใช้ในการทดลองได้จากบริษัท ยูโอพี จำกัด (UOP CO.,LTD) เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านเครื่องมือทดสอบจึงไม่ได้วิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

4.2.3. เซอร์โคเนีย (Zirconia)

เซอร์โคเนียที่ใช้ในการทดลองซื้อจาก บริษัท NACARAI CHEMICALS CO.,LTD มีเซอร์โคเนียเป็นองค์ประกอบ 99.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

4.3. การเตรียมสารที่ใช้ในการทดลอง

4.3.1. การเตรียมเซรามิก

เซรามิกที่บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ทำหน้าที่เพื่อทำให้เกิดการกระจายของการไหลของแก๊สที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและแก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยา และยังเป็นฐานรองรับเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในตำแหน่งกลางเครื่องปฏิกรณ์ภายในเครื่องทำความร้อนซึ่งเป็นตำแหน่งที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา ก่อนที่จะบรรจุเซรามิกลงในเครื่องปฏิกรณ์ต้องทำความสะอาดก่อน โดยซังเซรามิก 250 กรัม แช่ลงในสารละลายกรดดินปะสิว (HNO_3) ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ทิ้งไว้ 30 นาที แล้วล้างออกด้วยน้ำกลั่นจนหมดสภาพความเป็นกรด จากนั้นนำเซรามิกที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.3.2. การเตรียมอะลูมินา

ก. ชั่งอะลูมินา 20 กรัม นำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ชั่งอะลูมินาที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้ว 2 กรัม นำไปใช้ในการทดลอง เพื่อนำไปทดสอบหาค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

ข. นำอะลูมินาที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้ว 20 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 50 ลูกบาศก์ เซนติเมตร กวนให้เข้ากันแล้วรอการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลลาเดียมบนอะลูมินา และตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมบนอะลูมินา

4.3.3. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนอะลูมินา

ก. ชั่งสารไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลตินิกเฮกซะไฮเดรต (Hydrogen hexachloroplatinate hexahydrate) 0.5 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำ สารละลายที่กวนให้เข้ากันแล้วเทลงในบิวเรตเพื่อหยดลงบนอะลูมินาที่เตรียมไว้ 20 กรัม ใน ข้อ 4.3.2.ข. พร้อมกับทำการกวนด้วยเครื่องกวน (Magnetic stirrer) ให้ของผสมมีความเข้มข้น สม่ำเสมอเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส จนสารละลายระเหยหมด แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้พร้อมที่จะนำไปใช้ในการทดลองซึ่งมีความเข้มข้นของแพลตินัม 0.94 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก

ข. ชั่งสารไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลตินิกเฮกซะไฮเดรต 0.01 กรัม แล้วทำซ้ำวิธีการ เดิมจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมจะนำไปใช้ในการทดลองมีความเข้มข้นของแพลตินัม 0.019 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

4.3.4. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนอะลูมินา

ก. ชั่งสารแพลลาเดียมไนเตรต (Palladium II nitrate) 0.4071 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำสารละลายที่กวนให้เข้ากันแล้วเทลงในบิวเรตเพื่อหยดลงบนอะลูมินาที่ เตรียมไว้พร้อมกับทำการกวนด้วยเครื่องกวน เพื่อให้ของผสมมีความเข้มข้นสม่ำเสมอเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารละลายระเหย หมด แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ พร้อมที่จะนำไปใช้ในการทดลองซึ่งมีความเข้มข้นของแพลลาเดียม 0.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ข. ชั่งสารแพลลาเดียมทูลินเตรต 0.02 กรัม แล้วทำซ้ำวิธีการเดิมจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมจะนำไปใช้ในการทดลองซึ่งมีความเข้มข้นของแพลลาเดียม 0.046 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ค. ชั่งสารแพลลาเดียมทูลินเตรต 0.01 กรัม แล้วทำซ้ำวิธีการเดิมจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมจะนำไปใช้ในการทดลองซึ่งมีความเข้มข้นของแพลลาเดียม 0.023 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ง. ชั่งสารแพลลาเดียมทูลินเตรต 0.0073 กรัม แล้วทำซ้ำวิธีการเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้พร้อมจะนำไปใช้ในการทดลองซึ่งมีความเข้มข้นของสารแพลลาเดียม 0.019 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

4.3.5. การเตรียม ZSM-5

ก. ชั่ง ZSM-5 ปริมาณ 10 กรัม จากนั้นบดให้ได้ขนาดเล็กลงครึ่งหนึ่ง จากนั้นชั่งน้ำหนัก 2 กรัม แล้วจึงนำไปใช้ในการทดลอง เพื่อหาค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

ข. นำ ZSM-5 ปริมาณ 20 กรัมที่บดแล้วผสมกับน้ำกลั่น 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนให้เข้ากันแล้วรอการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5

4.3.6. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5

ก. ชั่งสารแพลลาเดียมทูลินเตรต 0.02 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร นำสารละลายที่กวนให้เข้ากันแล้วเทลงในบิวเรตเพื่อหยดลงบน ZSM-5 ที่ได้เตรียมไว้แล้วพร้อมกับทำการกวนด้วยเครื่องกวน เพื่อให้ของผสมมีความเข้มข้นสม่ำเสมอเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารละลายระเหยหมด แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้พร้อมที่จะนำไปใช้ในการทดลองซึ่งมีความเข้มข้นของแพลลาเดียม 0.046 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ข. ชั่งสารแพลลาเดียมทูลินเตรต 0.01 กรัม แล้วทำซ้ำวิธีการเดิมจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมจะนำไปใช้ในการทดลองซึ่งมีความเข้มข้นของแพลลาเดียม 0.023 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

4.3.7. การเตรียมเซอร์โคเนีย

ก. ชั่งเซอร์โคเนีย 10 กรัม จากนั้นทำการขึ้นรูปโดยการอัดเม็ด นำเซอร์โคเนียที่อัดเม็ดแล้วมาบดให้ได้ขนาดสม่ำเสมอแล้วจึงชั่งน้ำหนักให้ได้ 2 กรัม แล้วจึงนำไปใช้ในการทดลอง เพื่อหาค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

ข. ชั่งเซอร์โคเนีย 10 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วกวนให้เข้ากันเพื่อรอการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนเซอร์โคเนีย

4.3.8. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนเซอร์โคเนีย

ผสมสารละลายแพลลาเดียมทูลนิตเรต 0.01 กรัม ในน้ำกลั่น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร กับสารละลายเซอร์โคเนีย 10 กรัม ในน้ำกลั่น 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวน เพื่อให้สารละลายที่ได้มีความเข้มข้นสม่ำเสมอเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารละลายระเหยหมด แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้พร้อมที่จะนำไปใช้ในการทดลองซึ่งมีความเข้มข้นของแพลลาเดียม 0.046 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

4.4. การทำการทดลอง

4.4.1. การเตรียมเครื่องปฏิกรณ์ในการทำการทดลอง

บรรจุเซรามิกที่ทำความสะอาดแล้วลงในเครื่องปฏิกรณ์สูงประมาณครึ่งหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นใส่ควอทซ์กลาส (Quartz glass) เพื่อรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาและกันตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ให้ปะปนกับเซรามิก แล้วจึงใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือตัวซัพพอร์ต จำนวน 2 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นจึงปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับใส่ควอทซ์กลาสอีกชั้นหนึ่ง ก่อนที่ติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับเครื่องให้ความร้อนต้องบรรจุเซรามิกบนควอทซ์กลาสเพื่อทำให้เกิดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากระจายทั่วทั้งเครื่องปฏิกรณ์ก่อนสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.2. การกำหนดอัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม

ความดันของตัวคุมค่าของถังบรรจุแก๊สฮีเลียม : 20 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม : 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

4.4.3. การหาเส้นพื้นฐาน (Base line) ของชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี

ก่อนที่จะเปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิของตู้อบ ต้องแน่ใจว่ามีแก๊สฮีเลียมไหลผ่านชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีตลอดเวลา มิฉะนั้นจะทำให้ฟิลาเมนต์ (Filament) ภายในตัวตรวจค่าขาด หลังจากตรวจสอบว่ามีแก๊สฮีเลียมผ่านแล้ว ตั้งค่าอุณหภูมิของตู้อบเป็น 70 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการจำแนกประเภทของแก๊ส [19] จากนั้นทำการหาเส้นพื้นฐานโดยการปรับค่าความไวในการรับสัญญาณและช่วงของการรับสัญญาณ

4.4.4. การกำหนดความเข้มข้นของแก๊สที่ใช้ทำปฏิกิริยา

ความดันของตัวคุมค่าของถังบรรจุแก๊สโพรเพน : 4 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

อัตราการไหลของแก๊สโพรเพน : 4 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

ความดันของตัวคุมค่าของถังบรรจุอากาศ : 5 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

อัตราการไหลของอากาศ : 180 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

จากการกำหนดอัตราการไหลของแก๊สที่ใช้ทำปฏิกิริยาทำให้ได้อัตราการไหลมีความเข้มข้นของโพรเพนต่ำ (2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร)

4.4.5. สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

ช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา : 150-500 องศาเซลเซียส

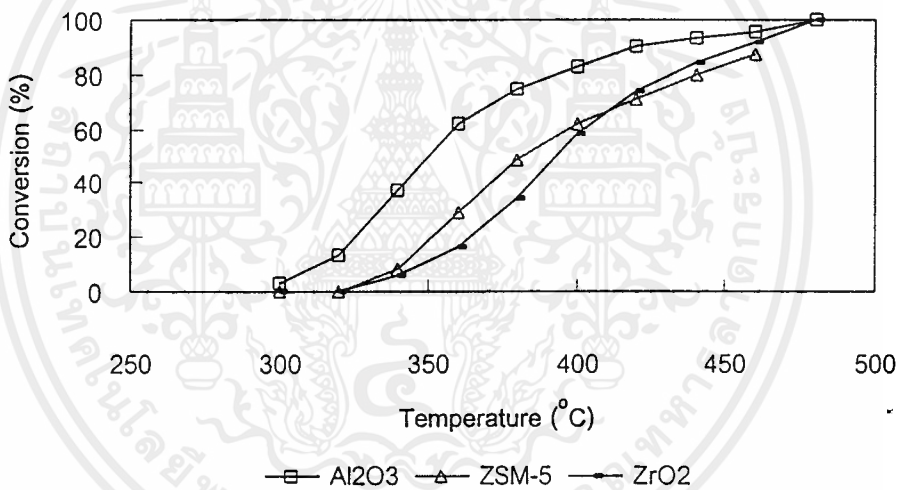
ความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์ : ประมาณ 1 บรรยากาศ

หลังจากที่อุณหภูมิของตู้อบเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส และติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับเครื่องทำความร้อนแล้ว ปล่อยให้อากาศไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์เพื่อไล่ไอน้ำที่หลงเหลืออยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นไปตามต้องการแล้ว ปล่อยให้แก๊สโพรเพนไหลเข้าเครื่องปฏิกรณ์เพื่อทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นสูมตัวอย่างแก๊สที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาให้ไหลเข้าสู่วิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี แล้วนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ใช้ในการคำนวณค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ดังแสดงในภาคผนวก ข หลังจากนั้นทำการทดลองโดยเพิ่มอุณหภูมิภายในถังปฏิกิริยาขึ้นจนทำให้ค่าการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ เป็น 100%

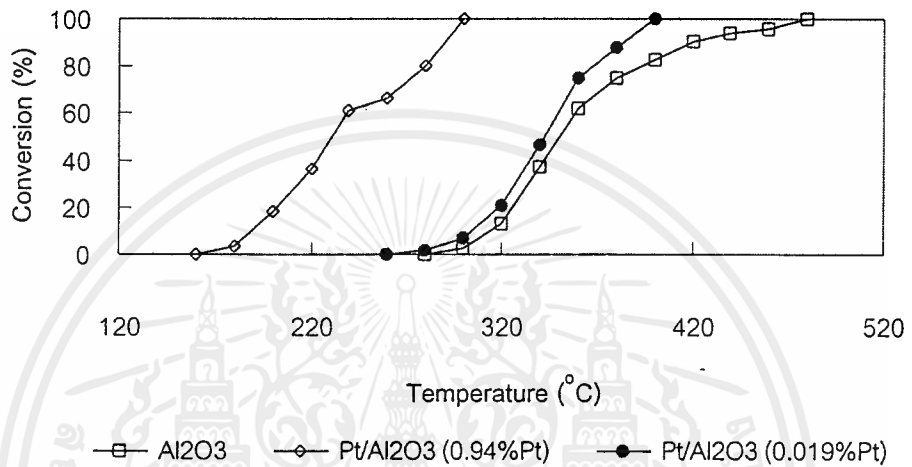
บทที่ 5

ผลการทดลอง

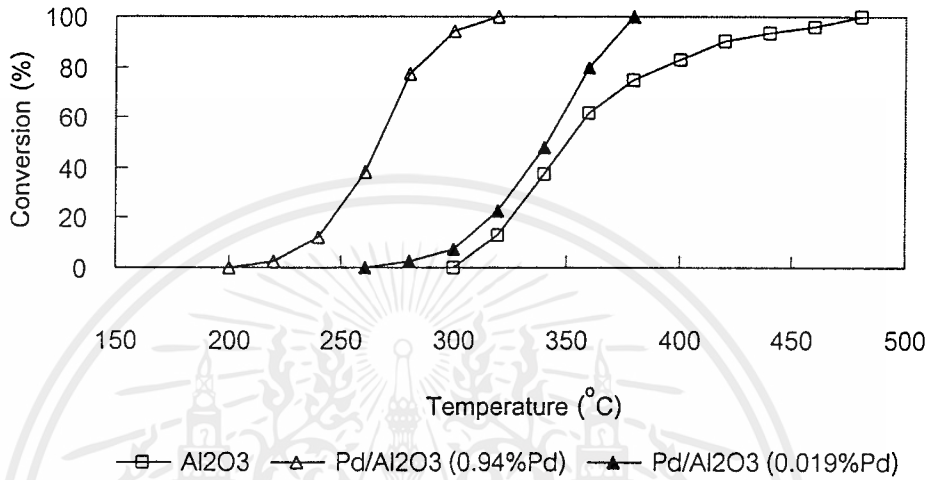
5.1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวซัพพอร์ต



รูปที่ 5.1 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของอะลูมินา ZSM-5 และเซอร์โคเนีย อัตราการไหลของแก๊สรวม 184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ความเข้มข้นของโพรเพน 2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม

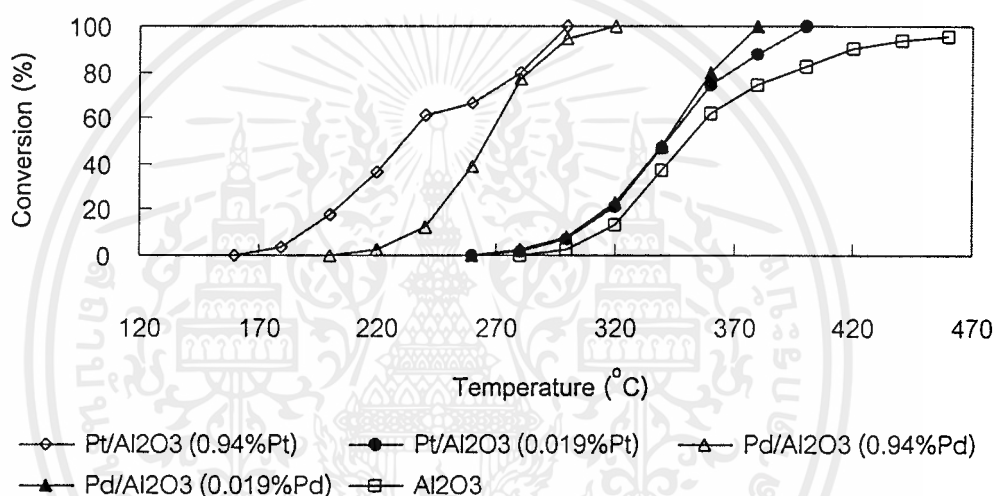


รูปที่ 5.2 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pt/Al₂O₃ ที่ปริมาณของโลหะต่าง ๆ อัตราการไหลของแก๊สรวม 184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ความเข้มข้นของโพรเพน 2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม



รูปที่ 5.3 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pd/Al₂O₃ ที่ปริมาณของโลหะต่าง ๆ อัตราการไหลของแก๊สรวม 184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ความเข้มข้นของโพรเพน 2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม

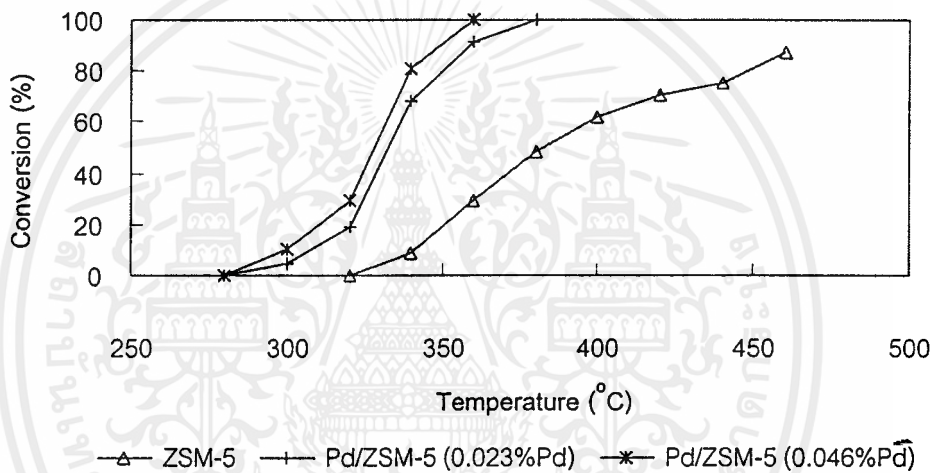
5.2. ผลของปริมาณและชนิดของโลหะที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 5.4 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pt/Al₂O₃ และ Pd/Al₂O₃ ที่ปริมาณโลหะต่างๆ

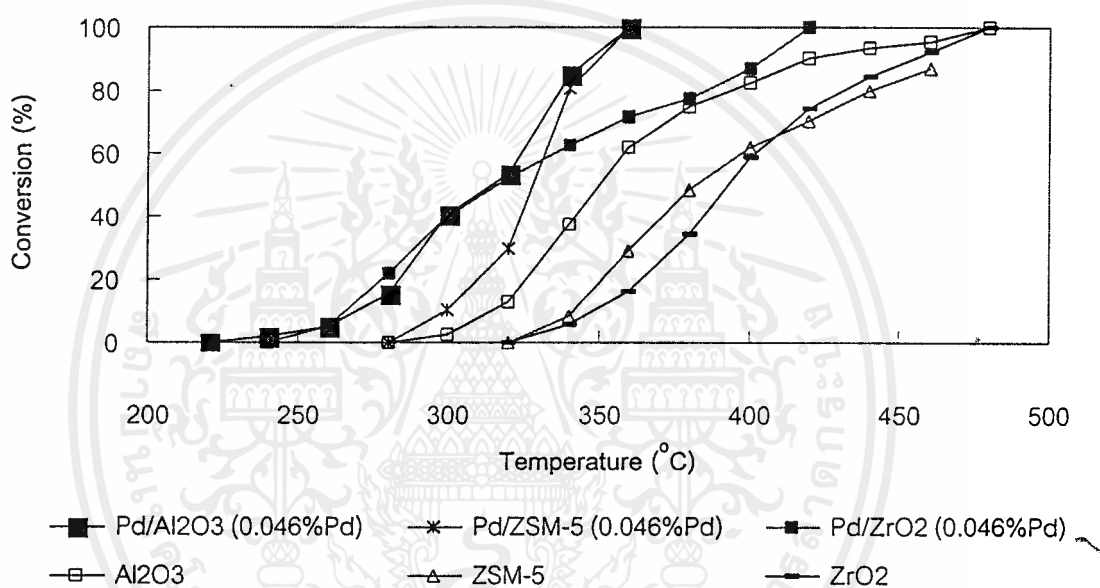
อัตราการไหลของแก๊สรวม 184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที
ความเข้มข้นของโพรเพน 2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร
ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม

5.3. ผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5 ที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา



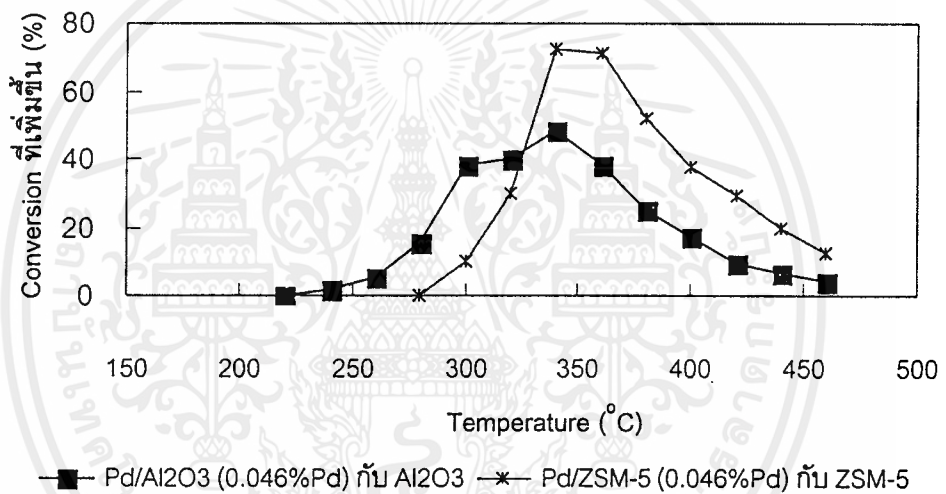
รูปที่ 5.5 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pd/ZSM-5 ที่ปริมาณของโลหะต่าง ๆ อัตราการไหลของแก๊สรวม 184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ความเข้มข้นของโพรเพน 2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม

5.4. ผลของชนิดของตัวซัพพอร์ตที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา



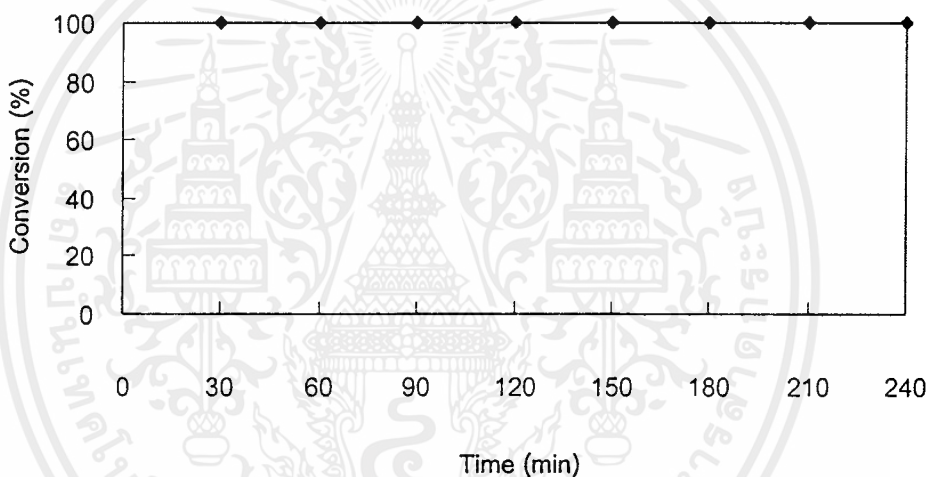
รูปที่ 5.6 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pd/Al₂O₃, Pd/ZSM-5 และ Pd/ZrO₂ ที่ปริมาณแพลลาเดียม 0.046 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราการไหลของแก๊สรวม 184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ความเข้มข้นของโพรเพน 2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 2 กรัม

5.5. เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Pd/Al₂O₃ และ Pd/ZSM-5



รูปที่ 5.7 การเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนโพรเพนโดยใช้ Pd/Al₂O₃ และ Pd/ZSM-5 เมื่อเทียบกับ Al₂O₃ และ ZSM-5 ตามลำดับ อัตราการไหลของแก๊สรวม 184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ความเข้มข้นของโพรเพน 2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 2 กรัม

5.6. ระยะเวลาและเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพนโดย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 5.8 ระยะเวลาและเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่ใช้ในการทดลอง

อัตราการผลิตของแก๊สรวม 184 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที
ความเข้มข้นของโพรเพน 2.17 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 2 กรัม

บทที่ 6

สรุป วิจารณ์ผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

1. จากการทดลองพบว่าตัวซัพพอร์ตอะลูมินาจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า เซอร์โคเนียและ ZSM-5 ดังรูปที่ 5.1 แกมมาอะลูมินามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด ขณะที่ เซอร์โคเนียและ ZSM-5 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าแกมมาอะลูมินามีค่า $H_{0,max}$ ต่ำกว่าเซอร์โคเนีย ค่า $H_{0,max}$ เป็นพารามิเตอร์ที่ใช้แสดงคุณสมบัติความเป็นกรด-เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ยิ่งค่า $H_{0,max}$ มีค่าต่ำตัวเร่งปฏิกิริยายิ่งมีคุณสมบัติความเป็นกรดมาก แกมมาอะลูมินามีค่า $H_{0,max}$ เท่ากับ 7.2 และเซอร์โคเนียมีค่า $H_{0,max}$ เท่ากับ 9.5 [9] คาดว่า ZSM-5 ที่ใช้ในการทดลองอาจจะมีค่า $H_{0,max}$ มากกว่าแกมมาอะลูมินา คุณสมบัติความเป็นกรดมีบทบาทสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน [4] ซึ่งความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแปรตามคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โครงการวิจัยนี้ไม่ได้ตรวจสอบคุณสมบัติความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านเครื่องมือทดสอบ

2. จากผลการทดลองพบว่า การเติมโลหะมีค่ามีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโดยทำให้อุณหภูมิที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาลดลงดังรูปที่ 5.2 และ 5.3 ทั้งโลหะแพลตินัมและแพลลาเดียมเมื่อเติมลงในตัวซัพพอร์ตอะลูมินาจะทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวซัพพอร์ตอะลูมินาที่ไม่มีโลหะมีค่า หรือกรณีของแพลลาเดียมบนตัวซัพพอร์ต ZSM-5 ดังรูปที่ 5.5 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของแพลลาเดียมบนตัวซัพพอร์ต ZSM-5 มากกว่าตัวซัพพอร์ต ZSM-5 ที่ไม่มีแพลลาเดียม ทั้งนี้จากรูปที่ 5.2, 5.3 และ 5.5 ปริมาณของโลหะที่เติมก็มีความสำคัญเช่นกันโดยความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแปรตามปริมาณของโลหะมีค่า

3. โลหะแพลตินัมมีคุณสมบัติในการรับออกซิเจนและถูกรีดิวซ์ได้ดีกว่าโลหะแพลลาเดียม ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนอะลูมินามีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าแพลลาเดียมบน

อะลูมินา [2] และผลจากการทดลองก็สอดคล้องกับงานวิจัยที่กล่าวมานี้ แต่เป็นที่น่าสังเกตว่า เมื่อปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก (0.019 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา แพลตินัมบนอะลูมินาและแพลลาเดียมบนอะลูมินาจะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกันดังรูปที่ 5.4 สามารถสรุปจากการทดลองได้ว่าปริมาณสารแอดคทีฟมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมในปริมาณที่มากบนอะลูมินามีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมในปริมาณที่เท่ากันบนอะลูมินา

เพื่อศึกษาผลของซัพพอร์ตต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะทำการทดลองโดยใช้แพลลาเดียมบนซัพพอร์ตต่าง ๆ แทนแพลตินัม ทั้งนี้เพราะข้อจำกัดเกี่ยวกับเงินที่ใช้ในการวิจัยเนื่องจากแพลตินัมมีราคาสูงกว่าแพลลาเดียม และเห็นว่าทั้งแพลลาเดียมและแพลตินัมให้ผลทำนองเดียวกัน

4. จากการศึกษาของ L.Yuejin และคณะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5 มีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าแพลลาเดียมบนอะลูมินา [5] แต่ผลการทดลองที่ได้นี้ไม่สอดคล้อง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5 กลับมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาดำกว่าดังรูปที่ 5.6 ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเป็นเพราะว่า L.Yuejin และคณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5 ด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน แต่ในการทดลองนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวโดยวิธีการแบบฝัง เนื่องจากข้อจำกัดในเรื่องอุปกรณ์ในการทดลอง การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนมีขั้นตอนและต้องใช้อุปกรณ์ในการทดลองมากกว่า แต่จากผลการทดลอง การเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนโพรเพนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีแพลลาเดียมบน ZSM-5 จะมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีแพลลาเดียมบนอะลูมินาดังรูปที่ 5.7 น่าจะเป็นไปได้ว่าถ้าทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5 มีแนวโน้มที่จะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าบนอะลูมินา ซึ่งจะต้องมีการศึกษาและทำการทดลองต่อไป อย่างไรก็ตามจากการทดลองสามารถยืนยันได้ว่าตัวซัพพอร์ตที่แตกต่างกันมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

5. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวที่ใช้ในการทดลอง พบว่าในระยะเวลาระหว่างการทดลอง 4 ชั่วโมง เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพนยังคงเป็น 100 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เสื่อมสภาพระหว่างการทดลอง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะให้ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพนและเวลาที่ใช้ในการทดลองลักษณะเดียวกันดังรูปที่ 5.8

ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนที่ความเข้มข้นต่ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่า พบว่ามีปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยา ได้แก่ ชนิดของตัวซัพพอร์ต ชนิดของโลหะมีค่า ปริมาณโลหะมีค่า และอุณหภูมิ จึงมีข้อเสนอแนะดังนี้

1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวซัพพอร์ตอะลูมินา ZSM-5 และเซอร์โคเนีย

จากการทดลองพบว่าอะลูมินา จะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า ZSM-5 และเซอร์โคเนีย โดยที่ ZSM-5 และเซอร์โคเนีย จะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน เพื่อที่จะอธิบายถึงผลที่เกิดขึ้นจึงควรจะมีการตรวจสอบหาค่าคุณสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ เช่น พื้นที่ผิว คุณสมบัติความเป็นกรด การกระจายตัวของรูพรุน เป็นต้น

2. ชนิดและปริมาณของโลหะมีค่าที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม และแพลลาเดียมบนอะลูมินา

จากการทดลองผลของโลหะมีค่าคือแพลตินัมและแพลลาเดียมบนอะลูมินา พบว่าที่ปริมาณโลหะมีค่าต่ำ ๆ (0.019 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ทั้งแพลตินัมและแพลลาเดียมบนอะลูมินาจะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน แต่ที่ปริมาณโลหะมีค่าสูง ๆ (0.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) แพลตินัมจะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า ควรทำการทดลองที่ปริมาณโลหะมีค่าอื่น ๆ เพื่อตรวจสอบการทดลองว่ายังคงมีแนวโน้มเช่นเดิมหรือไม่และควรตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพของสารตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

3. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนตัวซัพพอร์ตอะลูมินา ZSM-5 และเซอร์โคเนีย

จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิต่ำ แพลลาเดียมบนเซอร์โคเนียจะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกับแพลลาเดียมบนอะลูมินา และแพลลาเดียมบน ZSM-5 จะมีค่าความว่องไวต่ำที่สุด แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นแพลลาเดียมบนเซอร์โคเนียจะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่าแพลลาเดียมบนอะลูมินา และแพลลาเดียมบน ZSM-5 จากผลที่ได้จึงควรมีการตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพ เช่น พื้นที่ผิว ค่าความเป็นกรด ฯลฯ ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้

4. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบนตัวซัพพอร์ตอะลูมินา และ ZSM-5

จากการทดลองพบว่า แพลลาเดียมบน ZSM-5 จะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่าแพลลาเดียมบนอะลูมินา แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบผลต่างของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่าง แพลลาเดียมบนอะลูมินา กับ อะลูมินา เบะ แพลลาเดียมบน ZSM-5 กับ ZSM-5 พบว่าผลต่างของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ของแพลลาเดียมบน ZSM-5 กับ ZSM-5 มีค่ามากกว่า ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่า

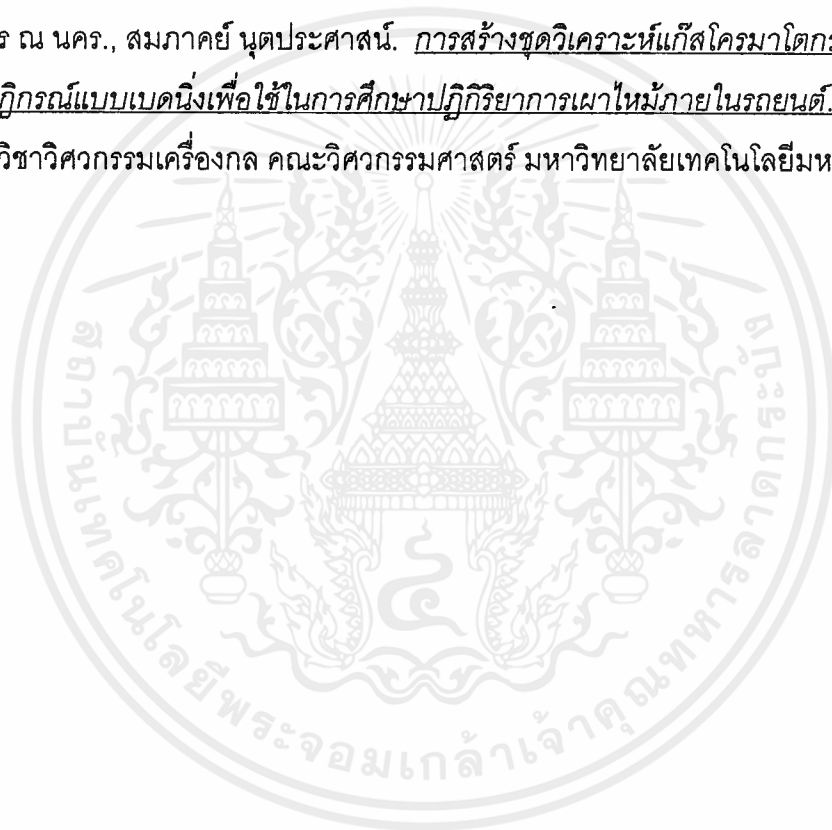
4.1. ถ้าเพิ่มปริมาณแพลลาเดียม ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ Pd/ZSM-5 อาจจะดีกว่า Pd/Al₂O₃ ดังนั้นควรจะทำการศึกษาเพิ่มเติม

4.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลลาเดียมบน ZSM-5 ที่ใช้ในการทดลองเตรียมโดยวิธีการแบบฝังซึ่งผลการทดลองที่ได้ไม่สอดคล้องกับการศึกษาของ L.Yuejin และคณะซึ่งเตรียมโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นควรศึกษาผลของการเตรียมแต่ละวิธีที่มีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

รายการอ้างอิง

1. Chu, W., and Windawi, H. Control VOCs via Catalytic Oxidation. Chemical Engineering Progress. (March 1996) : 37-43.
2. Hubbard, C.P., Otto, K., Gandhi, H.S., and Ng, K.Y.S. The Influence of Sulfur dioxide on Propane Oxidation Activity over Supported Platinum and Palladium. Catalysis Letters 30 (1995) : 41-51.
3. Burch, R., and Loader, P.K. Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ Catalysts for the Combustion of Methane at Low Concentrations. Applied Catalysis B : Environment 5 (1994) : 149-164.
4. Nagata, H., Tashiro, S., Kishida, M., and Wakabayashi, K. Complete Combustion of Propane over Platinum Catalysts.
5. Yuejin, L., and Armor, J. N. Catalytic Combustion of Methane over Palladium Exchanged Zeolites. Applied Catalysis B : Environmental 3 (1994) : 275-282.
6. ธารดร มงคลศรี. เอกสารประกอบการสอน Petrochemical Processes "Introduction to Heterogeneous Catalysis." ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
7. Satterfield, C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. McGraw-Hill, 1980.
8. Richardson, J.T. Principles of Catalyst Development. New York : Plenum Press, 1989.
9. Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., and Hattori, H. New Solid Acids and Bases. Tokyo : Kodansha, 1989.
10. Chang, C.D. Hydrocarbons from Methanol. Cat.Rev. : Vol 25 (1983) : 1.
11. Yamaguchi, T., Nakano, Y., Iizuka, T., and Tanabe, K. Chem. Lett. (1976) : 677.
12. Iizuka, T., Tanaka, Y., and Tanabe, K. J. Molecular Catal. : Vol 17 (1982) : 381.
13. Rodenas, E., Hattori, H., Yamaguchi, T., and Tanabe, K. J. Catal. (1981) : 69.
14. Fujii, H., Mizuno, N., and Misono, M. Chem. Lett. (1987) : 2147.

15. Gauguin, R., Graulier, M., and Papee, D. *Thermally Stable Carriers*. Adv. Chem. Ser. 143 (1975) : 147.
16. Ciapetta, F.G., Dobres, R.M., and Baker, R.W. *Catalytic Reforming of Pure Hydrocarbons and Petroleum Naphthas*. Catalysis : Vol 6 (Emmett, P.H., ed.) : 497 : Reinhold, New York, 1957.
17. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*.
18. Twigg, M.V. *Catalyst Handbook* 2nd ed. : Wolfe Publishing, Ltd.
19. อธิพริณ นคร., สมภาคย์ นุตประศาสน์. *การสร้างชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟีและชุดปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเพื่อใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาการเผาไหม้ภายในรถยนต์*. ปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร.



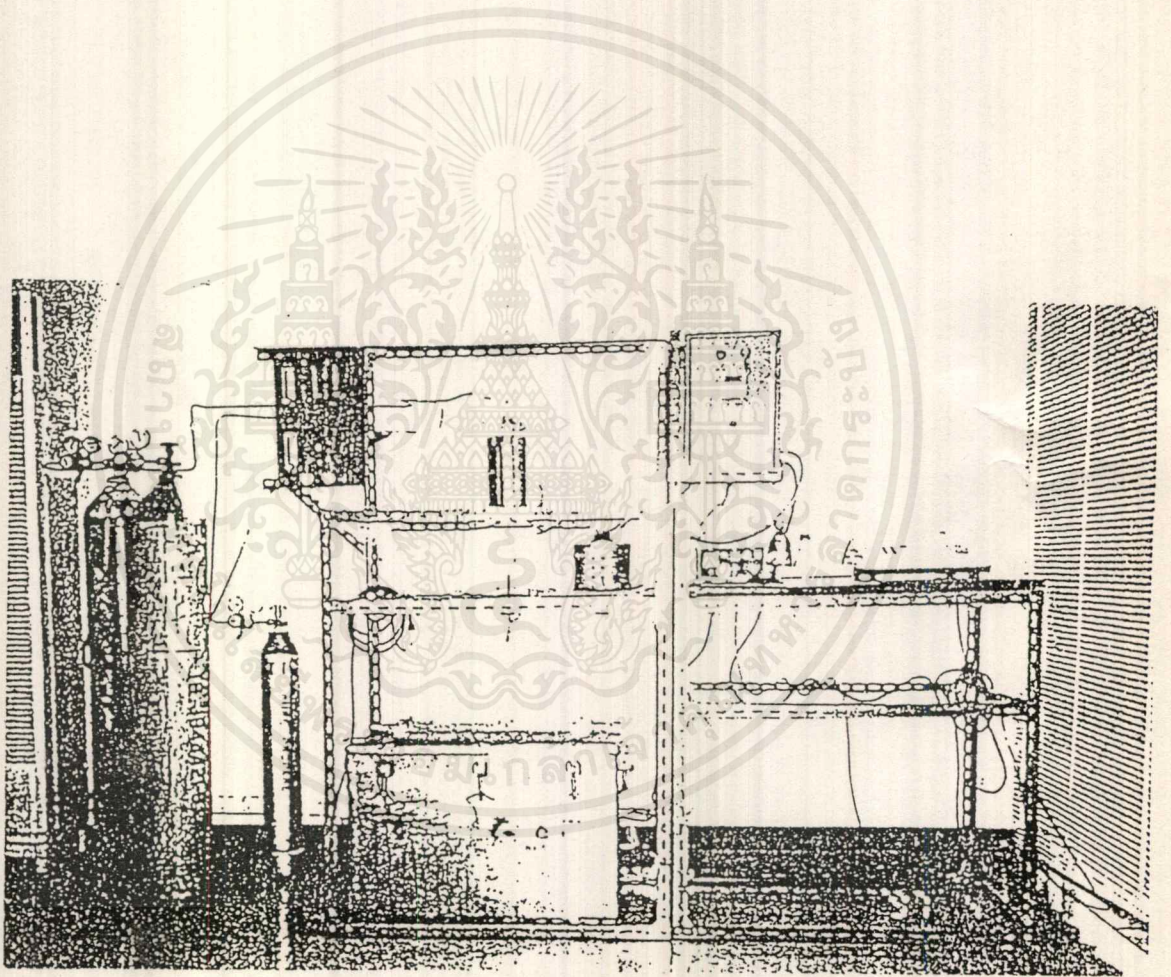


1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

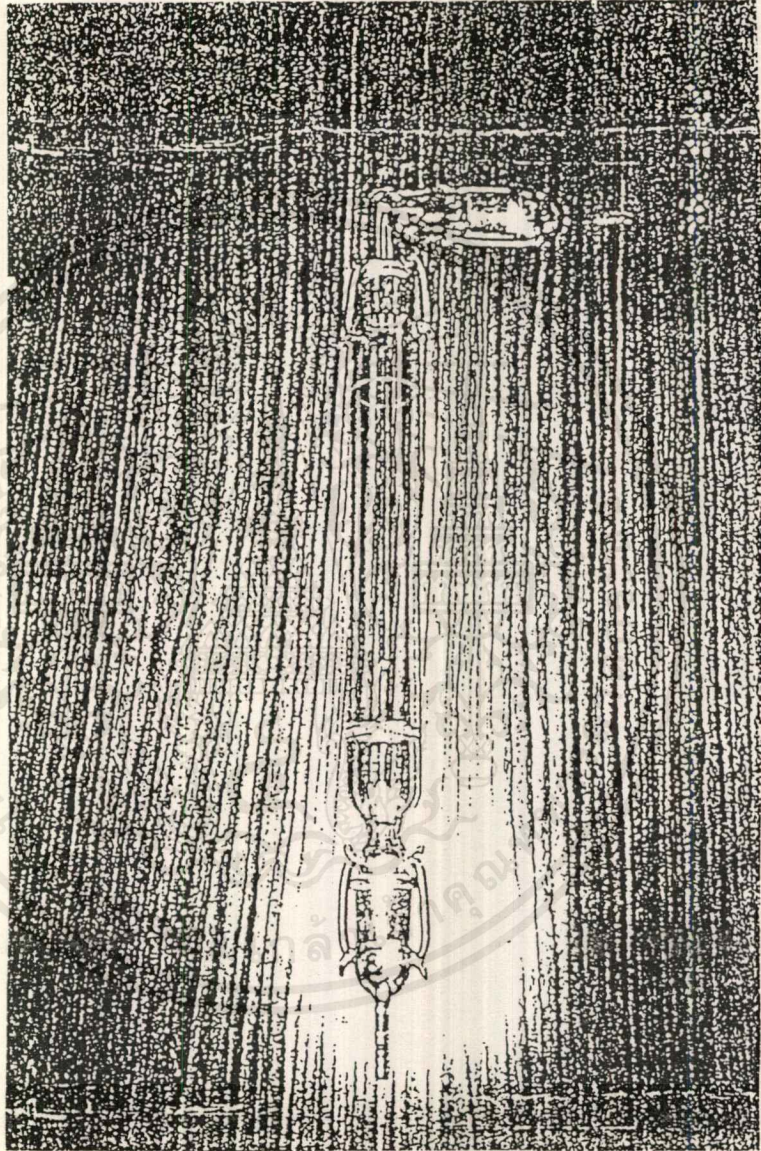
ภาคผนวก ก

รูปแสดงอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง



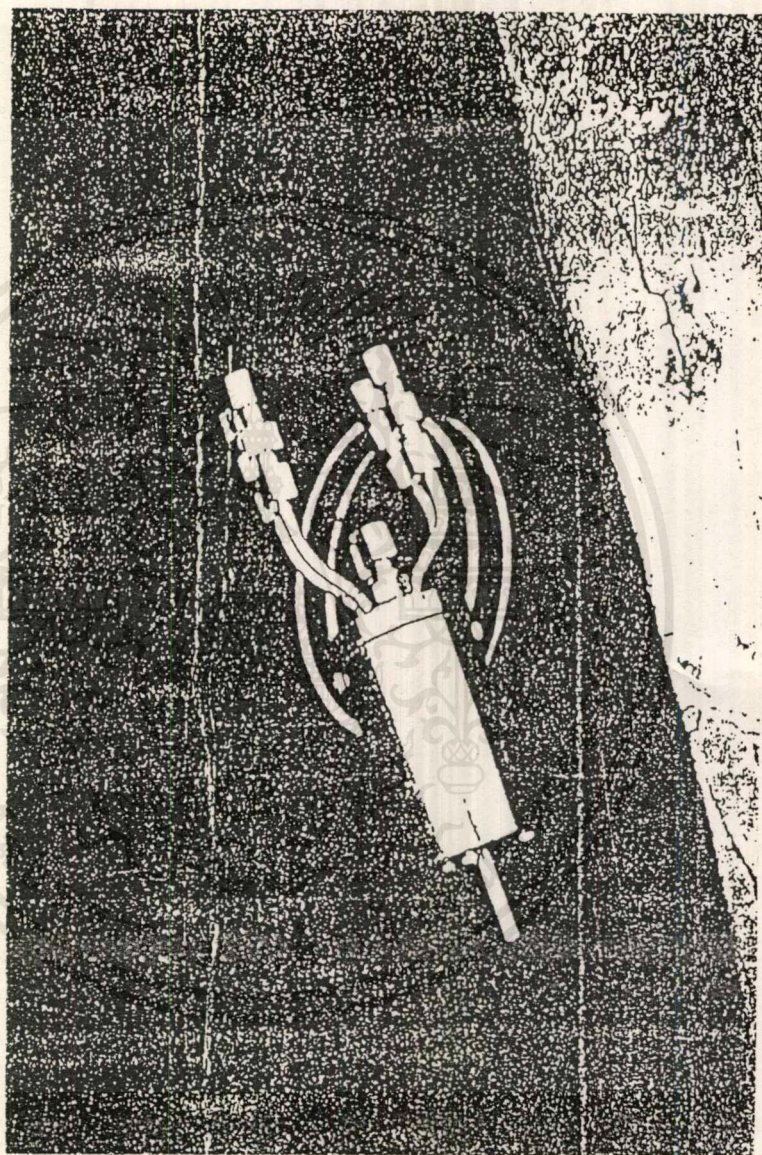
รูป ก-1 แสดงภาพรวมของอุปกรณ์ทั้งหมดของโครงงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



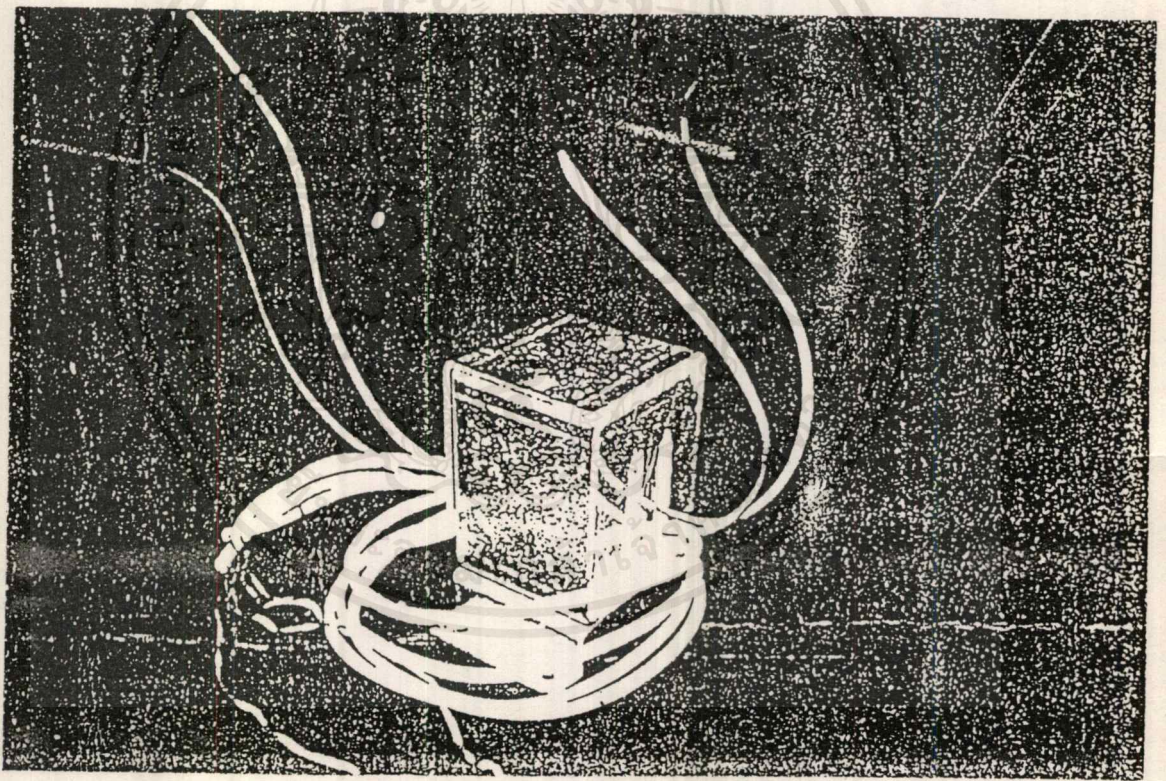
รูป ก-2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตติง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



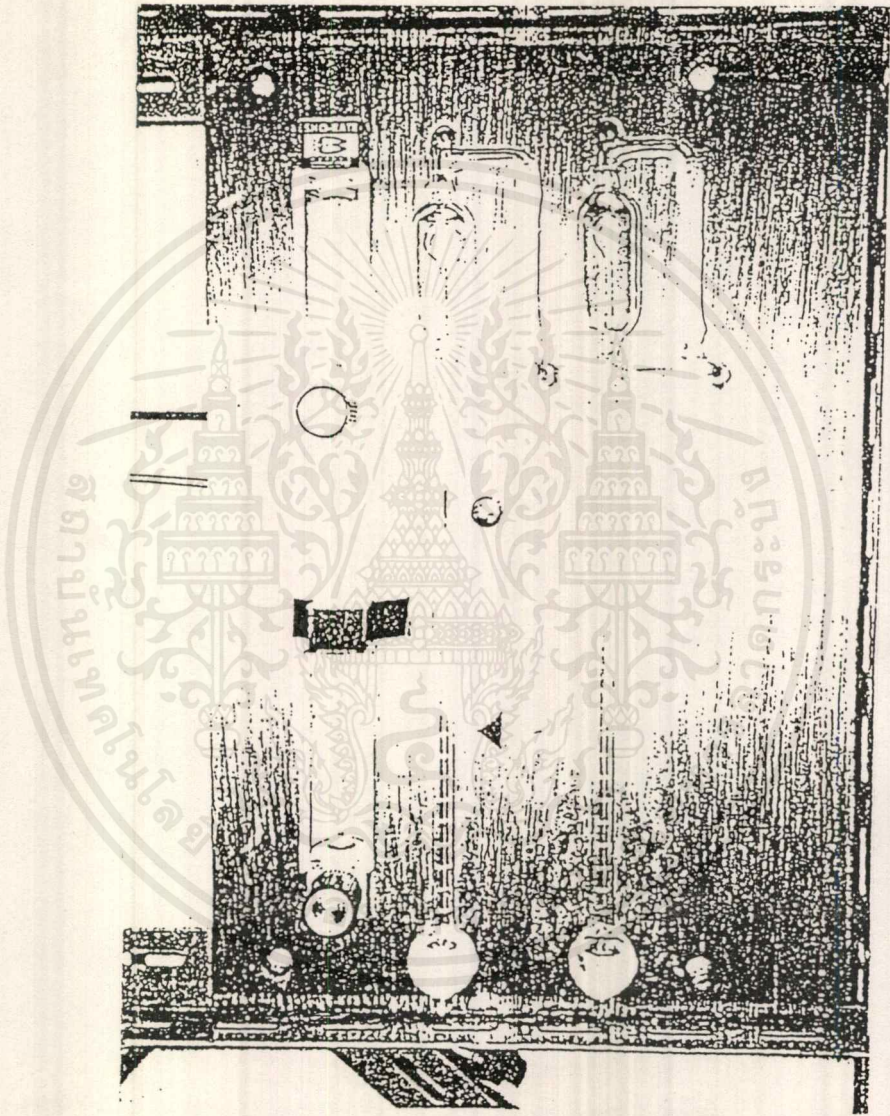
รูป ก-3 วาล์ว 6 ทาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



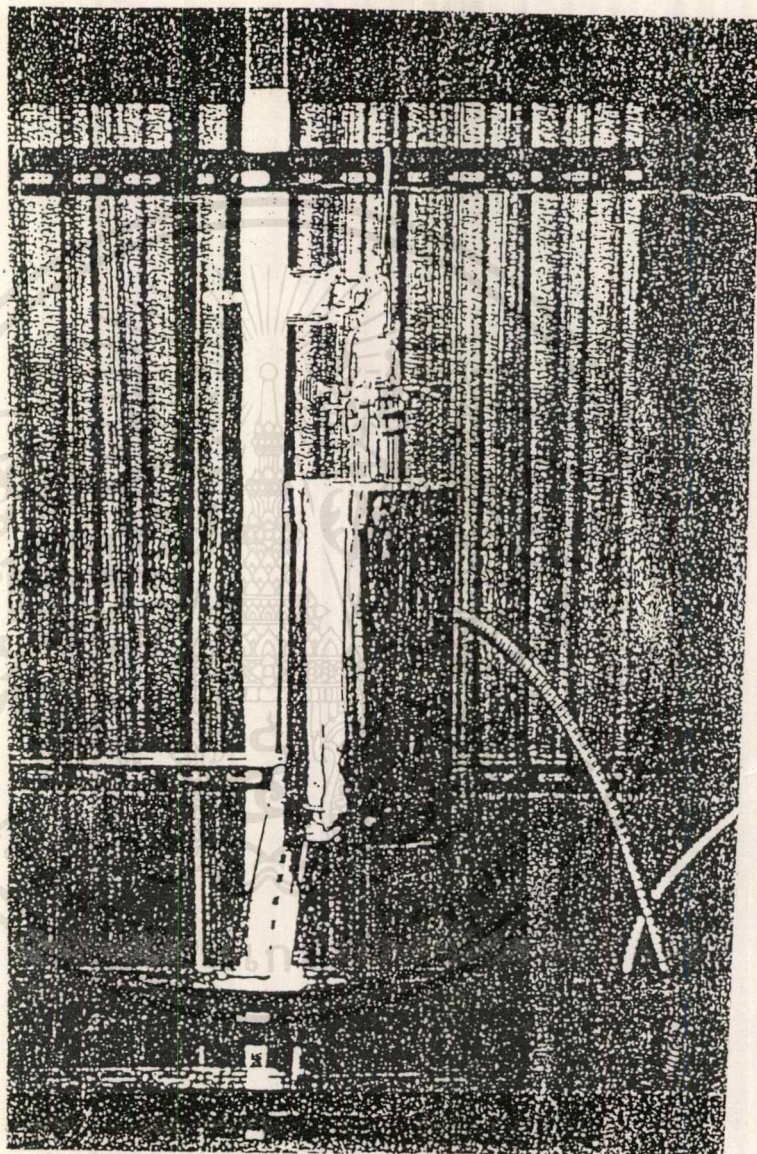
รูป ก-4 ตัวตรวจวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



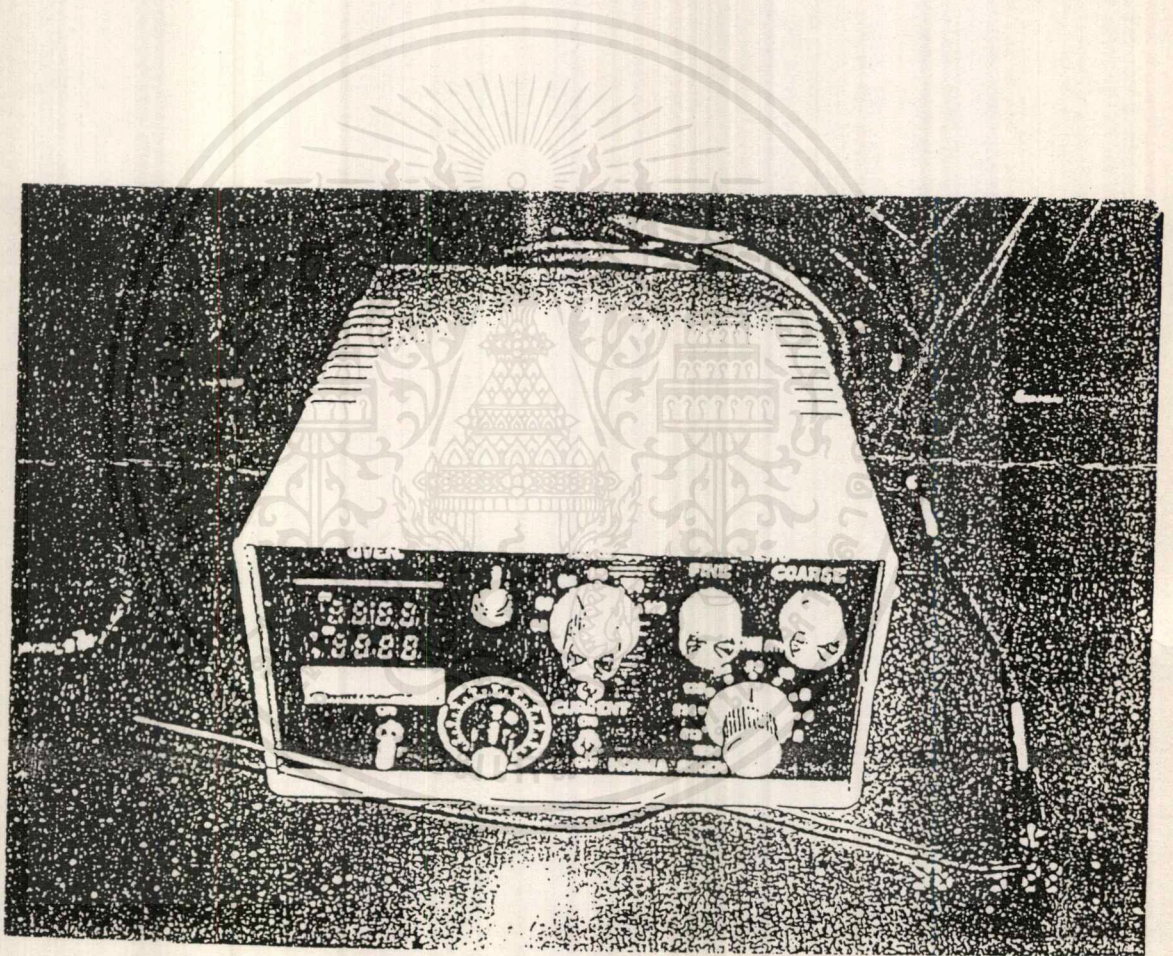
รูป ก-5 เครื่องควบคุมอัตราการไหล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



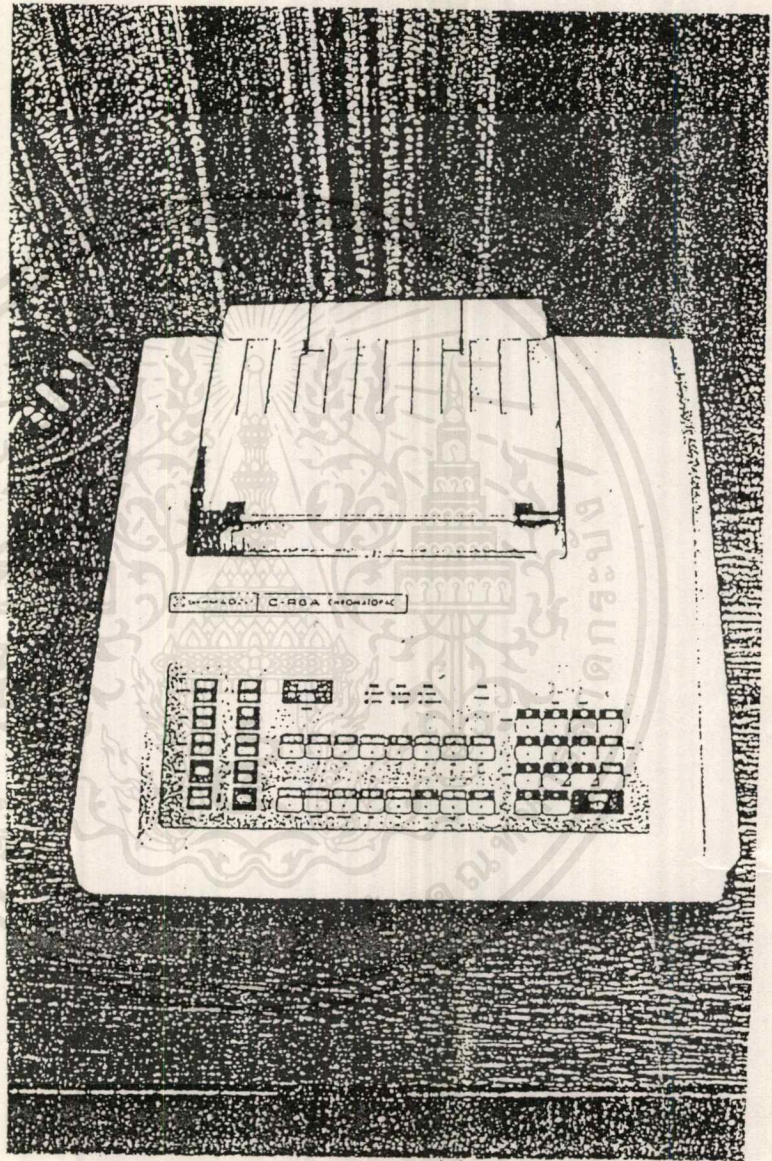
รูป ก-6 เครื่องทำความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



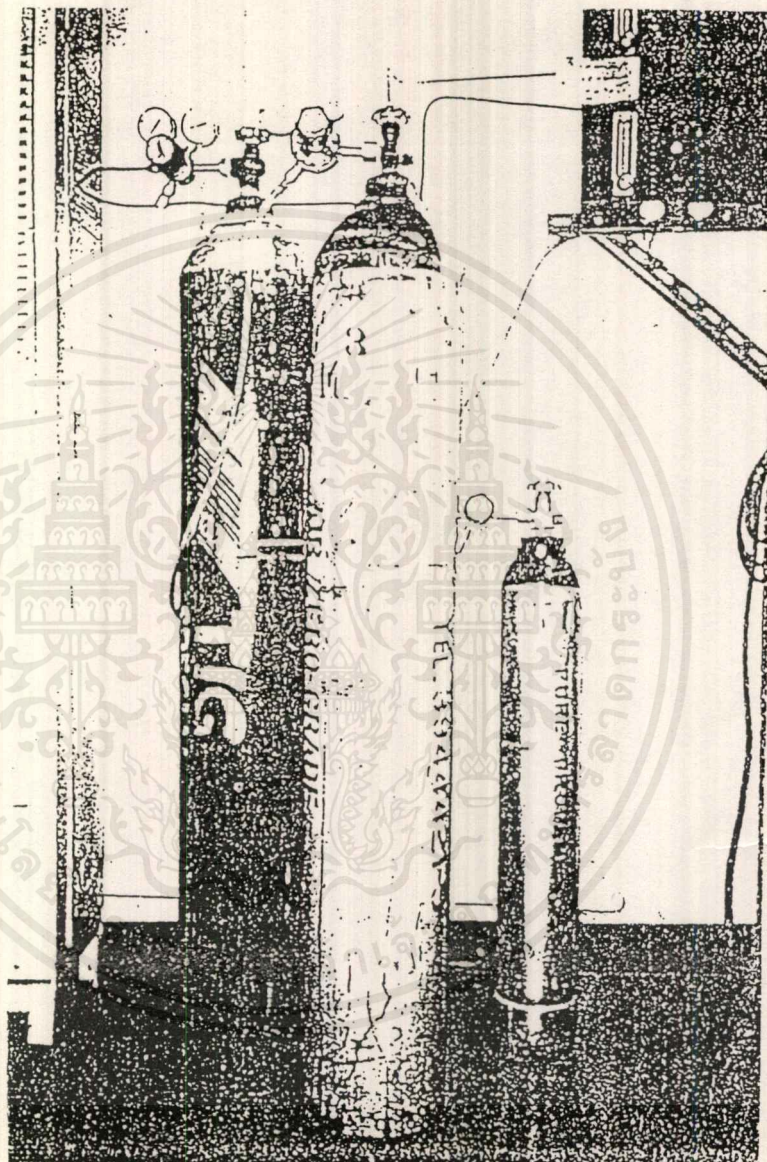
รูป ก-7 เครื่องควบคุมอุณหภูมิของตู้อบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



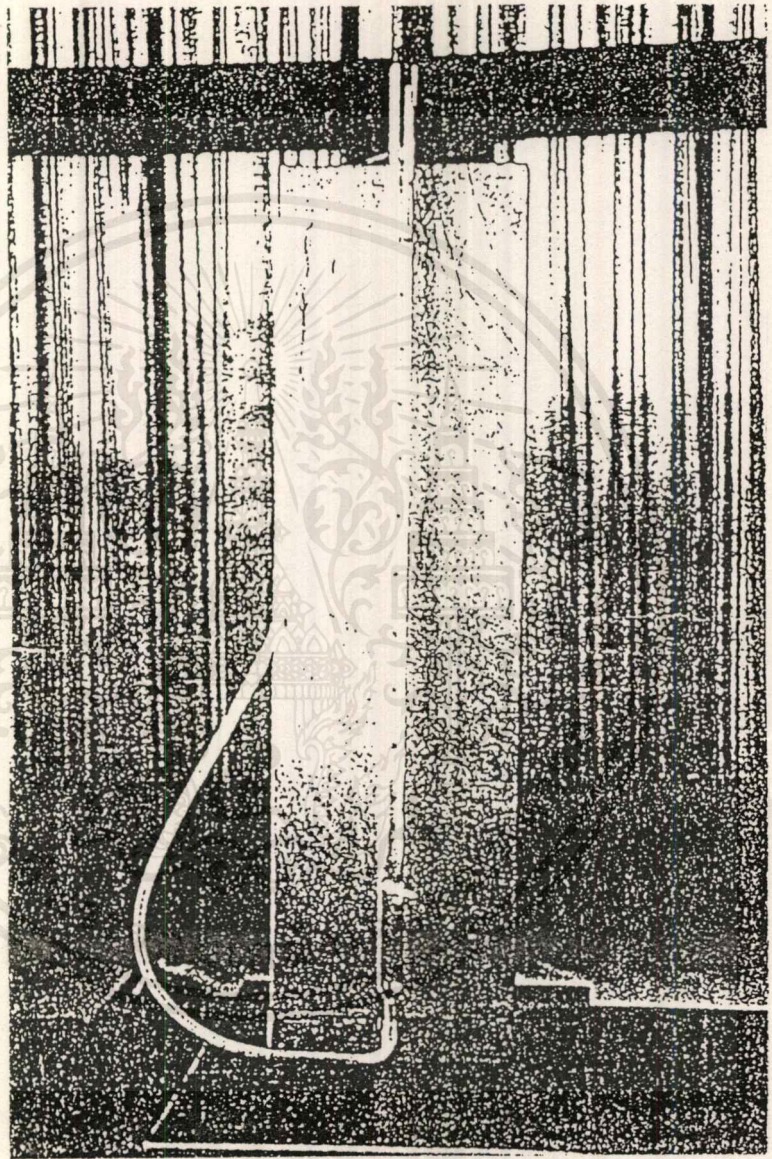
รูป ก-8 ตัวบันทึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



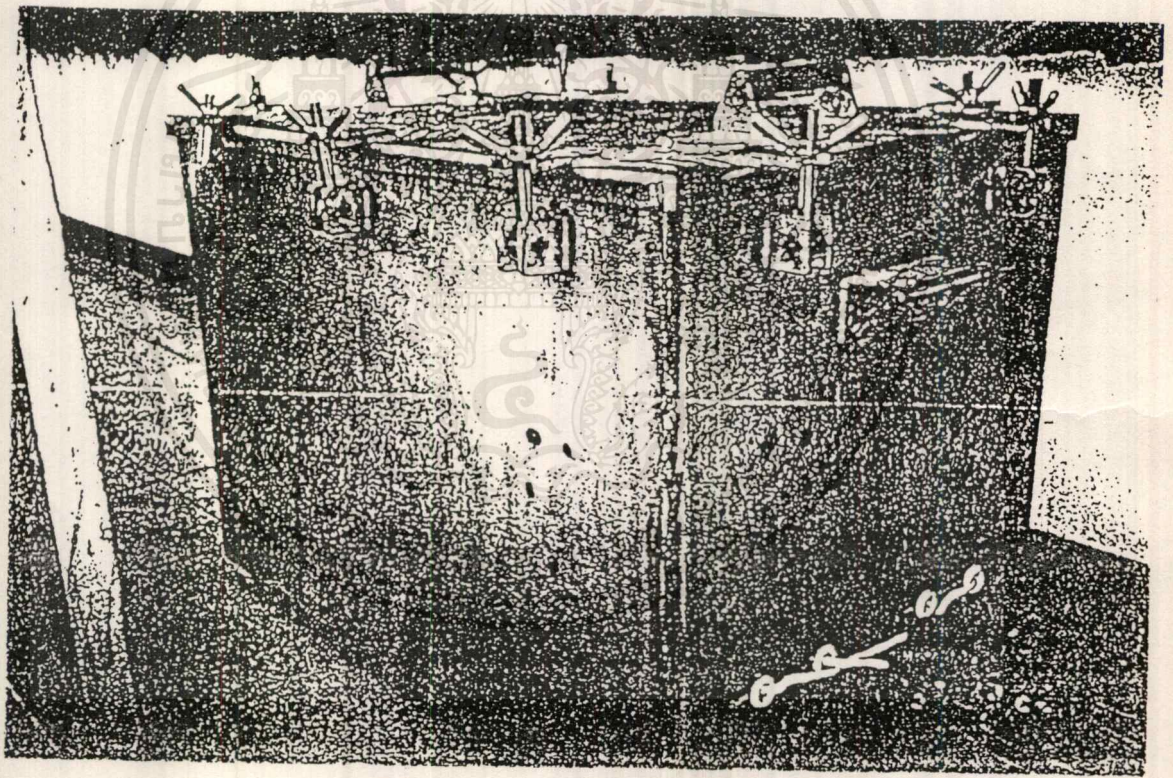
รูป ก-9 ถังบรรจุแก๊สที่ใช้ในการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



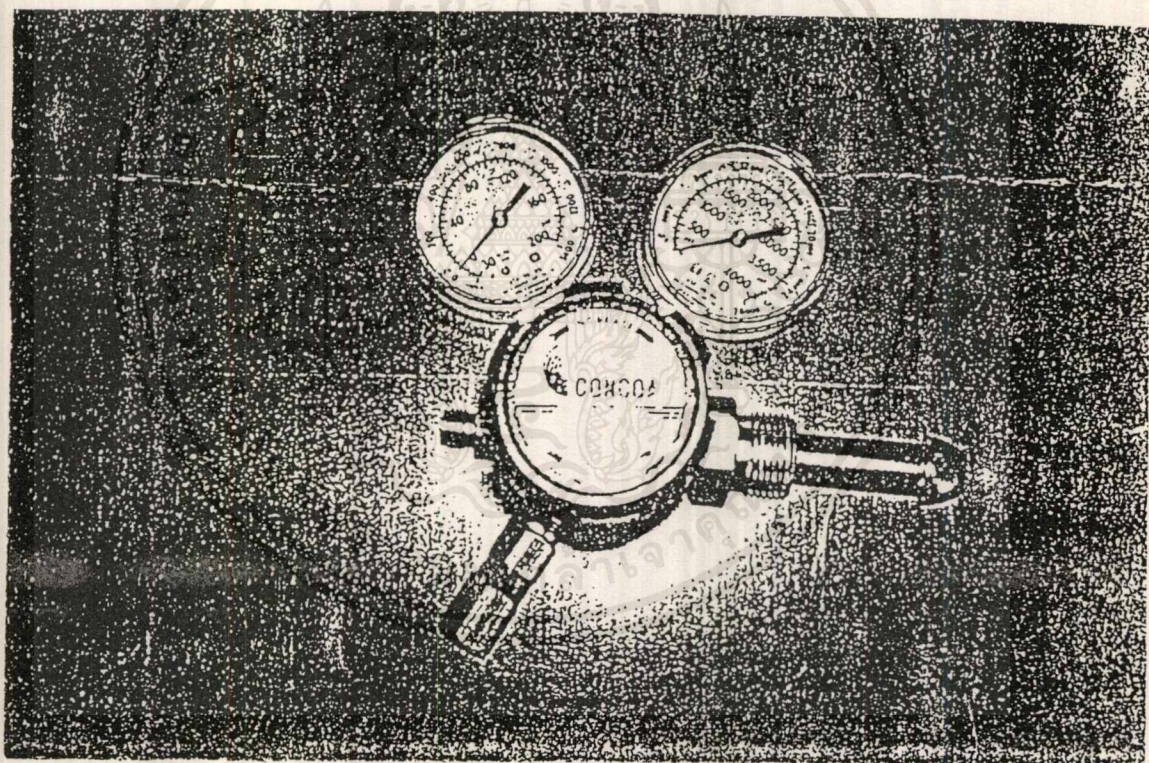
รูป ก-10 เครื่องสอบเทียบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



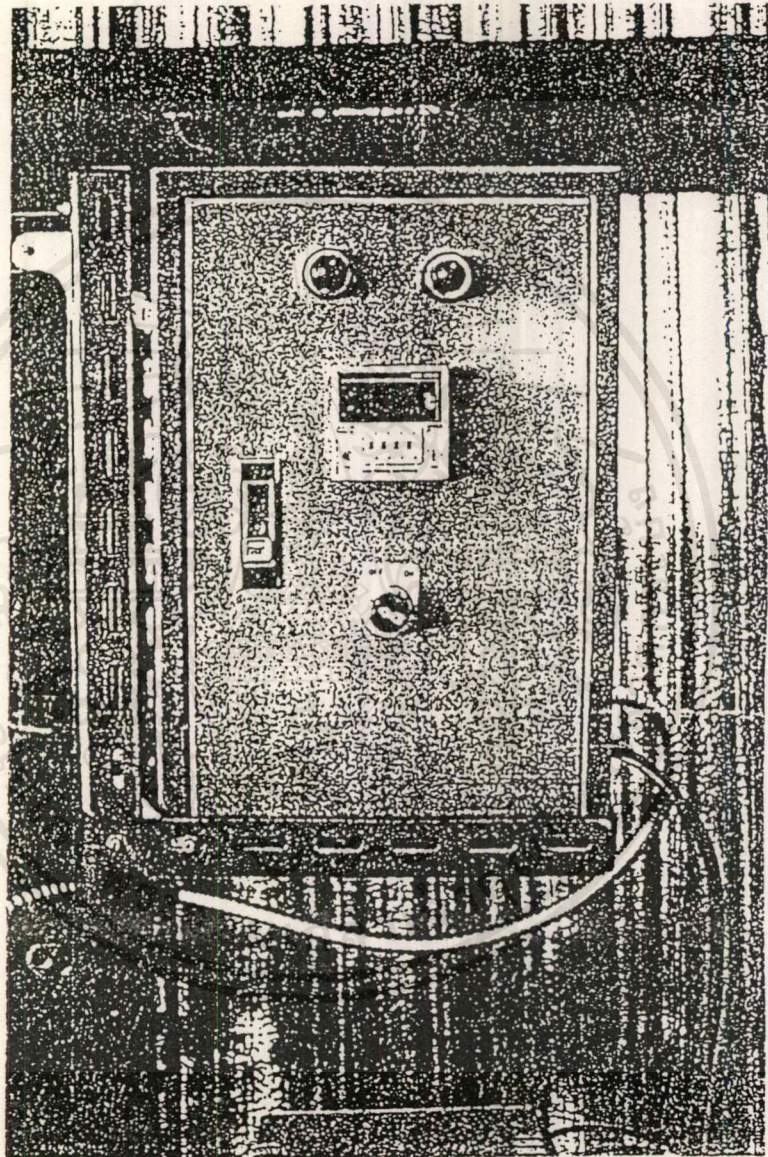
รูป ก-11 ตู้อบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป ก-12 ตัวคุมค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป ก-13 เครื่องควบคุมอุณหภูมิของเครื่องทำความร้อน

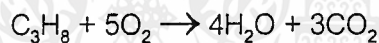
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็น ผลิตภัณฑ์

วิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์

วิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์สามารถทำได้ดังนี้ จาก
ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในการทดลอง คือ



สามารถอธิบายได้ว่า

การเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ 3 โมล มาจากการทำปฏิกิริยาของโพรเพน 1 โมล กับออกซิเจน
5 โมล จากการวิเคราะห์ของชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีได้ผลดังรูป ข-1

จากรูปสมมติพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์มีค่าอยู่ในรูปตัวแปรดังนี้

พื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเท่ากับ a

พื้นที่ใต้กราฟของโพรเพนมีค่าเท่ากับ b

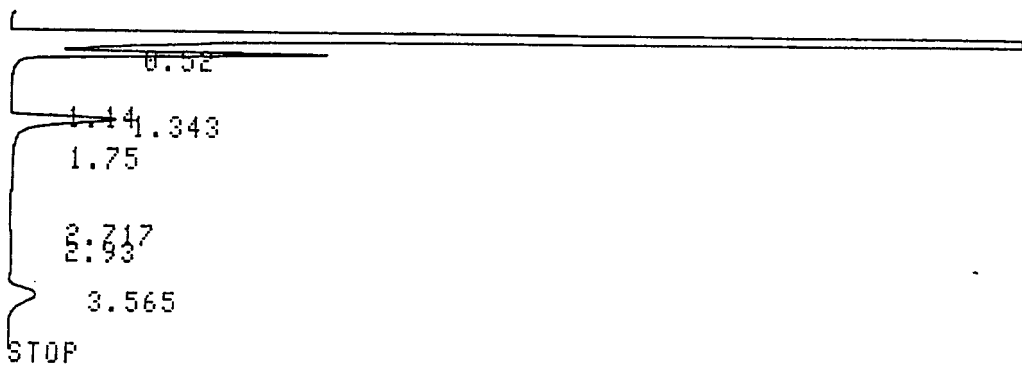
พื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์ 1 โมล มีค่าเท่ากับ A

พื้นที่ใต้กราฟของโพรเพน 1 โมล มีค่าเท่ากับ B

จากสมการเคมี สามารถสรุปได้ว่า

คาร์บอนไดออกไซด์ a/A โมล มาจากการทำปฏิกิริยาของโพรเพน $a/3A$ โมล
การหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ หาได้จาก

START



CHROMATOPAC C-R6A FILE 0
 SAMPLE NO 0 METHOD 41
 REPORT NO 452

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.27	47637	S		96.0858	
2	0.52	898	T		1.8107	
3	1.343	701	S		1.4131	
4	3.565	342			0.6903	
TOTAL		49578			100	

รูป ข-1 ผลการวิเคราะห์ของชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี

เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพน = $\frac{\text{จำนวนโมลของโพรเพนที่เปลี่ยนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์}}{\text{จำนวนโมลของโพรเพนทั้งหมด}} \times 100$

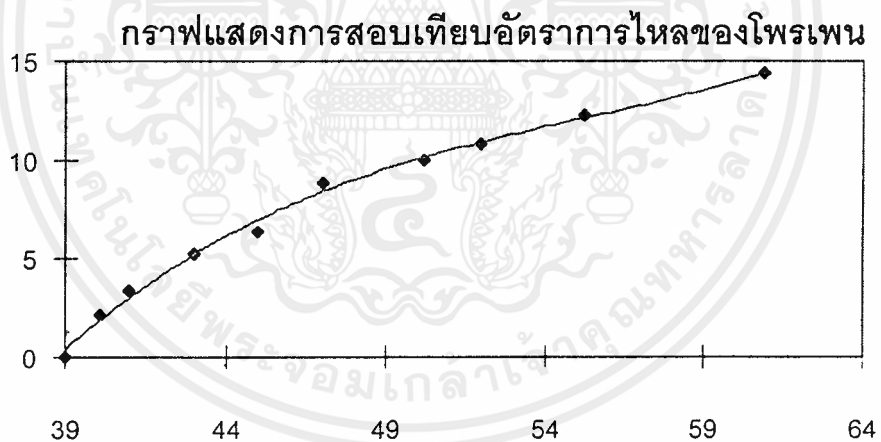
$$= \frac{(a/3)100}{[(b/B) + (a/3A)]}$$

แต่เนื่องด้วยค่าของพื้นที่ใต้กราฟของคาร์บอนไดออกไซด์และโพรเพน 1 โมล มีค่าใกล้เคียงกันมากเพื่อเป็นการง่ายต่อการคำนวณจึงสมมติว่ามีค่าเท่ากัน เพราะฉะนั้นจะได้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพน} = \frac{100a}{(3b + a)}$$

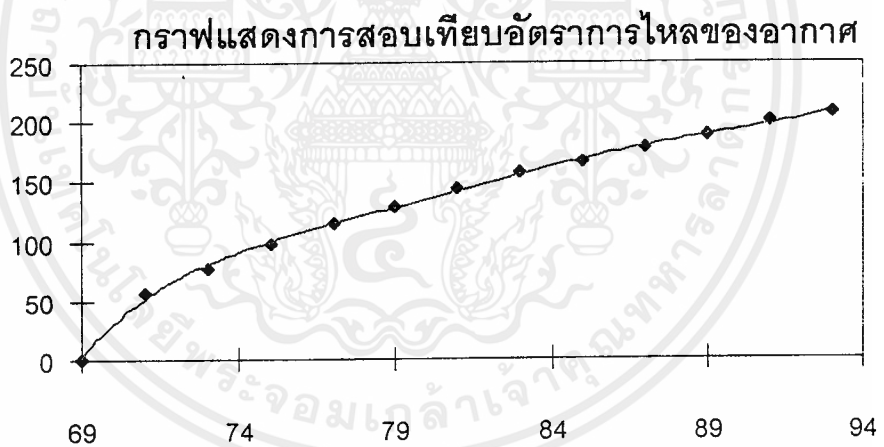
จากสมการที่ได้สามารถนำไปใช้คำนวณผลการวิเคราะห์จากชุดวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีได้

ภาคผนวก ค



รูป ค-1 ผลการสอบเทียบอัตราไหลของแก๊สโพรเพน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป ค-2 ผลการสอบเทียบอัตราการผลิตของอากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

START



0.26

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.262	48824	S		97.653	
2	1.942	442			0.8831	
3	2.138	160	V		0.3202	
4	3.35	572	V		1.1436	
TOTAL		49997			100	

รูป ค-3 ผลการสอบเทียบพีคของอากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

START



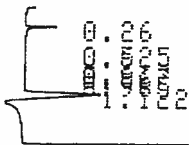
CHROMATOPAC C-R6A FILE
 SAMPLE NO 0 METHOD 41
 REPORT NO 286

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.267	92			0.19	
2	0.345	48007	SV		99.5988	
3	1.108	37	T		0.0776	
4	1.425	50			0.1041	
5	1.458	14	V		0.0295	
TOTAL		48200			100	

รูป ค-4 ผลการสอบเทียบพิกของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

START



1.81

STOP

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.26	46			0.0693	
2	0.617	72	V		0.1071	
3	0.867	96	V		0.1429	
4	0.965	20	V		0.0294	
5	1.122	463	V		0.6905	
6	1.815	66324			98.9606	
TOTAL		67020			100	

รูป ค-5 ผลการสอบเทียบพีคของแก๊สโพรเพน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Temperature (°C)	Al ₂ O ₃	ZSM-5	ZrO ₂	Pt/Al ₂ O ₃ (0.019%Pt)	Pt/Al ₂ O ₃ (0.94%Pt)	Pd/Al ₂ O ₃ (0.019%Pd)	Pd/Al ₂ O ₃ (0.94%Pd)
160					0.000		
180					3.731		
200					18.103		0.000
220					35.848		2.433
240					61.494		12.511
260	0.000			0.000	66.451	0.000	38.508
280	0.000			1.496	80.087	2.663	76.838
300	2.667			7.308	100.000	7.554	94.585
320	13.083	0.000	0.000	20.837		22.624	100.000
340	37.189	8.430	5.856	46.912		48.151	
360	62.063	29.060	16.076	74.650		79.536	
380	74.726	48.150	34.021	87.843		100.000	
400	82.629	62.220	58.434	100.000			
420	90.613	70.530	74.203				
440	93.609	75.100	84.586				
460	95.626	87.300	92.022				

ตารางที่ ค-1 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปของโพรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ

Temperature (°C)	Pd/Al ₂ O ₃ (0.023%Pd)	Pd/Al ₂ O ₃ (0.046%Pd)	Pd/ZSM-5(0.023%Pd)	Pd/ZSM-5(0.046%Pd)	Pd/ZrO ₂ (0.046%Pd)
160					
180					
200					
220		0.000			
240	0.000	1.823			0.000
260	2.065	5.181			2.566
280	7.099	15.406	0.000	0.000	13.367
300	17.640	40.811	4.730	10.247	32.252
320	37.787	53.311	18.791	29.685	51.163
340	76.667	85.467	68.298	80.907	64.960
360	100.000	100.000	91.152	100.000	73.588
380			100.000		71.505
400					84.807
420					88.369
440					91.647
460					94.612

ตารางที่ ค-1 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโพรมิเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ (ต่อ)