สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาโลหะลำดับที่สองบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม สำหรับปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ในตริกออกไซด์ด้วยโพรเพน ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ

T 045688

นายพงศ์พัฒน์ ตังคะประเสริฐ
นายสิทธิพงษ์ สุนทรธนานุกูล

ประ... พ.ศ. 2544
เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 45688
วัน, เดือน, ปี 13 ก.พ. 2546
.b.....
.i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2544

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

THE STUDY OF THE SECOND METAL ON PLATINUM BASED CATALYST FOR THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITRIC OXIDE BY PROPANE UNDER LEAN BURN CONDITION

Mr. Pongpat Tungkaprasert

Mr. Sitipong Suntontananugul

A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement

For the Degree of Bachelor of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

2001

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การศึกษาโลหะลำดับที่สองบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม
สำหรับปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยโพรเพน
ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ

โดย นายพงศ์พัฒน์ ตังคะประเสริฐ
นายสิทธิพงษ์ สุนทรธนานุกูล
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(อาจารย์เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์)

..... กรรมการ
(อาจารย์บุญชัย โชติวิริยวาณิชย์)

..... กรรมการ
(ผศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การศึกษาโลหะลำดับที่สองบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม
สำหรับปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยโพรเพน
ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ

โดย นายพงศ์พัฒน์ ตังคะประเสริฐ
นายสิทธิพงษ์ สุนทรธนานุกูล

อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์

ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของโครงงานนี้ เพื่อศึกษาผลของตัวส่งเสริมที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ที่ใช้ในการกำจัดไอเสียที่อุณหภูมิต่ำจากเครื่องยนต์ดีเซล โดยทำการทดลองภายในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6 เซนติเมตร ช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา 100 ถึง 600 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของแก๊สเสียจำลองประกอบด้วย แก๊สไนตริกออกไซด์ 1000 ppm แก๊สโพรเพน 1000 ppm และแก๊สออกซิเจนมากเกินพอ 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่ความเร็วเชิงสเปซ 15,000 ชม$^{-1}$

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแพลทินัม และ โลหะแทรนซิชันโครเมียม ในฐานะตัวเพิ่มประสิทธิภาพที่มีแกมมาอะลูมินาเป็นตัวรองรับ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่ใช้ในการกำจัดไอเสียที่อุณหภูมิต่ำจากเครื่องยนต์ดีเซล และ พบว่าอุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเป็น 50 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สโพรเพน และ อุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดของแก๊สไนตริกออกไซด์ มีค่าลดลง 18.07 เปอร์เซ็นต์ และ 11.63 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title	The Study of the Second Metal on Platinum Based Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Propane under Lean Burn Condition
By	Mr. Pongpat Tungkaprasert
	Mr. Sitipong Suntontananugul
Advisor	Mr. Kriangsak Kraiwattanawong
Report for	Bachelor Degree of Chemical Engineering
	Department of Chemical Engineering
	Faculty of Engineering
	King Mongkut's Institute of Technology ladkrabang

Abstract

The objective of this project is to study of the effect of promoters on enhance catalytic performance of $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ for low temperature diesel engine exhaust gases abatement. The experiments were carried out in a quartz tube reactor with inside diameter of 0.6 cm. in the temperature range of 100-600 °C. The feed gas composition comprised 1000 ppm NO, 1000 ppm C_3H_8 and excess 5%vol. Oxygen at gas hourly space velocity of 15,000 h^{-1}.

It was found that an appropriate catalyst for low temperature diesel engine exhaust gases abatement was $Pt\text{-}Cr/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalyst and the temperature for the 50% conversion of C_3H_8 and for maximum conversion of NO were reduced by 18.07% and 11.63% respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้คงจะไม่สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีหากปราศจากความอนุเคราะห์ของหลายฝ่ายด้วยกัน ซึ่งคณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ที่จำเป็นในการทดลอง

ครอบครัวของคณะผู้จัดทำ และเพื่อนๆ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้คำปรึกษาในการแก้ไขปัญหาต่างๆ และเป็นกำลังใจด้วยดีตลอดมา

สุดท้ายนี้คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณ อาจารย์เกรียงศักดิ์ ไกรวัฒนวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษา และนายชูวงศ์ ชัยสุข นิสิตปริญญาเอก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความช่วยเหลือทั้งทางด้านทฤษฎีและปฏิบัติ ตลอดจนการให้คำปรึกษาอย่างใกล้ชิดมาโดยตลอด ซึ่งหากมีข้อผิดพลาดประการใด คณะผู้จัดทำขอน้อมรับและขออภัยทุกข้อผิดพลาดทุกประการไว้ ณ ที่นี้ด้วย

คณะผู้จัดทำ

24 มีนาคม 2545

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญรูป	ฌ
สารบัญตาราง	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมา	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.5 แนวทางในการดำเนินงานวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎี	3
2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)	3
2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation)	5
2.3 สารที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active species)	12
2.4 ตัวรองรับ (Support)	13
2.5 ตัวสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา (Promoters)	19
2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)	20
2.7 การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา	22
2.8 การลดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน	28
บทที่ 3 งานวิจัยที่ผ่านมา	34
บทที่ 4 การทดลอง	37
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆบนตัวรองรับ อะลูมินา และ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับโลหะต่างๆบนตัวรองรับอะลูมินา	37
4.2 การวัดความว่องไวและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 5 ผลการทดลอง 42

5.1 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์ 42

5.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล โคบอลต์ คอปเปอร์ โครเมียม ทังสเตน บนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์ 42

5.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เมื่อเติมโลหะต่างๆเข้าไป บนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์ 48

บทที่ 6 สรุป และ แนะนำ การทดลอง 52

รายการอ้างอิง 54

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 55

ภาคผนวก ข. คุณสมบัติทางเคมี และ ทางกายภาพของอะลูมินา 57

ภาคผนวก ค. การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 58

ภาคผนวก ง. การคำนวณการเปลี่ยนแปลงของโพรเพน และ ของไนตริกออกไซด์ 59

ภาคผนวก จ. เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ 61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงพลังงานอันเกี่ยวเนื่องกับแต่ละขั้นของปฏิกิริยา 4

รูปที่ 2.2 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม 6

รูปที่ 2.3 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังชนิดเปียก 8

รูปที่ 2.4 ผลของอัตราเร็วในการอบแห้งที่มีต่อการกระจายตัวของตัวที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา 11

รูปที่ 2.5 แสดงความยากง่ายในการรีดิวซ์นิกเกิลบนตัวรองรับ 3 ชนิดด้วยกันคือ 12
Carbosil inon porous silical, ซิลิกา และ อะลูมินา ของตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่ผ่านการเผาในบรรยากาศที่มีอากาศไหลผ่าน ที่อุณหภูมิต่างๆกัน

รูปที่ 2.6 ลำดับการสลายตัวของอะลูมินาเทียบกับอุณหภูมิ 14

รูปที่ 2.7 กระบวนการดีไฮดรอกซิเลชันของพื้นผิวของแกรมมา-อะลูมินา 15

รูปที่ 2.8 แสดงการเข้าเกาะของโมเลกุลของน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา 16

รูปที่ 2.9 แสดงรูปแบบต่างๆของหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นไปได้บนพื้นผิวของอะลูมินา 16

รูปที่ 2.10 การคายน้ำออกเมื่อนำเอาอะลูมินาไปอบแห้ง 16

รูปที่ 2.11 การเกิดความเป็นพิษแบบเลือกเกิด (รูปซ้าย) โดยที่ P คือสารพิษ 22
ส่วนรูปขวา แสดงการเกิดความเป็นพิษแบบไม่เลือกเกิด

รูปที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ 23

รูปที่ 2.13 แรงที่กระทำต่ออะตอมต่างๆกันในผลึกของแข็ง 25

รูปที่ 2.14 อะตอมที่ตำแหน่งต่างๆบนผลึกของแข็ง 25

รูปที่ 2.15 องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้แก๊สธรรมชาติ 30

รูปที่ 2.16 ตัวอย่างการติดตั้งระบบกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน 30
เข้ากับแหล่งกำเนิดที่คงที่

รูปที่ 2.17 ประสิทธิภาพการกำจัดออกไซด์ของไนโตรเจน ของระบบปฏิกิริยาการไม่เลือกที่จะลด 30
ไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 2.18 แสดงแผนภาพปฏิกิริยาหลักที่เกี่ยวข้องในระบบปฏิกิริยาการเลือกที่จะลดสารประกอบ 31
ออกไซด์ของไนโตรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 2.19 ช่วงอุณหภูมิการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดสารประกอบออกไซด์ 32
ของไนโตรเจน

รูปที่ 4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ทำการทดลอง 40

รูปที่ 5.1 การเปลี่ยนแปลงของโพรเพน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา 44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 5.2 การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม บนตัวรองรับอะลูมินา 44

รูปที่ 5.3 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนและไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม บนตัวรองรับอะลูมินา 45

รูปที่ 5.4 การเปลี่ยนแปลงของโพรเพน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา 46

รูปที่ 5.5 การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะต่างๆบนตัวรองรับอะลูมินา 46

รูปที่ 5.6 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนและไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา 47

รูปที่ 5.7 การเปลี่ยนแปลงของโพรเพน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม -โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา 49

รูปที่ 5.8 การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม -โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา 49

รูปที่ 5.9 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนและไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา 50

รูปที่ ง-1 กราฟสำหรับหาปริมาณไนโตรเจนจากพื้นที่ ที่วิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ 59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4-1 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง 41

ตารางที่ 5-1 เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา 48

ตารางที่ 5-2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม -โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมขึ้น 51

ตารางที่ 5-3 เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา 51

ตารางที่ ข-1 องค์ประกอบทางเคมีของตัวรองรับอะลูมินา (γ-Al_2O_3) ชนิด KNH-3 57

ตารางที่ ข-2 คุณสมบัติทางกายภาพ ของตัวรองรับอะลูมินา (γ-Al_2O_3) ชนิด KNH-3 57

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

ปัจจุบัน ปัญหามลพิษทางสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาสำคัญ และได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง มลพิษทางอากาศมากกว่าครึ่งหนึ่งเกิดจากไอเสียที่ได้จากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ สำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ไอเสียที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ประกอบด้วย อนุภาคขนาดเล็ก สารประกอบไฮโดร-คาร์บอนที่เผาไหม้ไม่หมด (HCs) และ สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) [1] ที่ปล่อยออกมา อันเป็นตัวการสำคัญที่ก่อให้เกิดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมหลายประการ เช่น การเกิดฝนกรด การเกิดโอโซนที่ระดับพื้นผิวโลก (Ground level ozone) การเกิดหมอกของสารเคมีปกคลุม (Photochemical smog) [2] ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมปริมาณไอเสียก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ

1.1 ความเป็นมา

สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน (NO_x) โดยเฉพาะแก๊สไนโตรเจนออกไซด์หรือไนตริก-ออกไซด์ (NO) ที่ถูกปล่อยออกมานั้น ก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางสิ่งแวดล้อมอย่างมาก การกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นอีกทางเลือกหนึ่ง ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย และได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา ให้สามารถใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZSM-5 ในปฏิกิริยาการสลายไนโตรเจนออกไซด์ (NO decomposition) เพื่อเปลี่ยนแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ให้เป็นแก๊สไนโตรเจนและแก๊สออกซิเจน แม้ว่าปฏิกิริยานี้จะไม่ซับซ้อนนัก แต่มักมีปัญหาเนื่องจาก ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแคบๆ ที่อุณหภูมิสูง หรือเมื่อมีแก๊สออกซิเจนอยู่ในระบบ หรือเสื่อมสภาพเนื่องจาก ไอน้ำ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่อยู่ในแก๊สเสีย ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงเกิดปัญหาในการนำมาประยุกต์ใช้กับแก๊สเสียที่ได้จากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์จริงๆ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย (Selective catalytic reduction of NO with NH_3) นิยมนำมาใช้กับโรงงานอุตสาหกรรม แต่ก็พบปัญหาบางประการคือ การรั่วของแก๊สแอมโมเนีย ซึ่งเป็นแก๊สพิษ หรือว่าการเสื่อมสภาพเนื่องจากมีโปแตสเซียมอยู่ในระบบ

ทางเลือกหนึ่งที่นิยมใช้กำจัดไนตริกออกไซด์ในปัจจุบันคือ การใช้ปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ด้วยสารไฮโดรคาร์บอน (Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon) เมื่อระบบมีแก๊สออกซิเจนมากเกินพอ เช่น เครื่องยนต์ดีเซล แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในปฏิกิริยามีความสามารถปฏิบัติการได้ดีอยู่ในช่วงอุณหภูมิแคบๆ และอุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิบัติการค่อนข้างสูง จึงทำให้ไม่สามารถกำจัดไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำได้ ในโครงงานนี้มุ่งที่จะทำการศึกษา และ ค้นคว้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา (Pt/Al_2O_3) ให้มีช่วงในการปฏิบัติการกำจัดไนตริกออกไซด์ได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น และ อุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิบัติการที่ต่ำลง

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ให้สามารถปฏิบัติการได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น และอุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิบัติการที่ต่ำลง โดยศึกษาจากผลของตัวส่งเสริมที่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ด้วยสารไฮโดรคาร์บอนโดยใช้โพรเพนเป็นตัวรีดิวซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ

1.3 ขอบเขตการดำเนินการวิจัย

การเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาโดยการศึกษาผลของโลหะแทรนซิชัน ดังนี้

- โคบอลต์ (Co)
- โครเมียม (Cr)
- ทองแดง (Cu)
- นิกเกิล (Ni)
- ทังสเตน (W)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้ใน ปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ด้วยสารไฮโดรคาร์บอน โดยใช้โพรเพนเป็นตัวรีดิวซ์ สำหรับสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ ให้สามารถปฏิบัติการได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น และอุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิบัติการต่ำลง

1.5 แนวทางในการดำเนินการวิจัย

1.5.1 ศึกษาการทดลอง และเครื่องมือ หรืออุปกรณ์ ที่ใช้ในการทำโครงงาน

1.5.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในการวิจัย

1.5.3 ทดสอบและเปรียบเทียบ ประสิทธิภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

1.5.4 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.5.5 จัดพิมพ์และทำรูปเล่มปริญญานิพนธ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎี

ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์ต่อสิ่งต่างๆที่เห็นอยู่รอบตัวเรา ประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ ของสารเคมีและวัสดุทั้งหมด มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในขั้นตอนหนึ่งของกระบวนการผลิต หรือในส่วนอื่นๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ใช่สิ่งใหม่ ถึงแม้ว่ามนุษย์จะพึ่งรู้จักนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในช่วงคริสต์ศตวรรษที่ 19 นี้ก็ตาม [6]

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

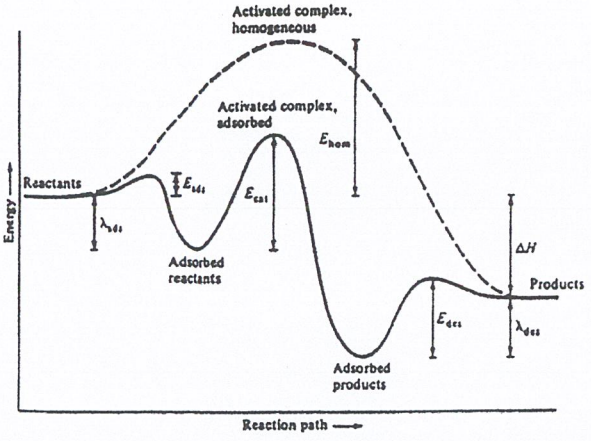
ในช่วงต้นคริสต์ศตวรรษที่ 19 ได้มีการสังเกตว่า ปฏิกิริยาบางปฏิกิริยาได้รับผลกระทบจากสิ่งเจือปนที่มีอยู่เล็กน้อย โดยสิ่งเจือปนนั้นไม่ได้ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา เช่น มีการค้นพบว่าการมีกรดอยู่จะช่วยในการย่อยสลายโมเลกุล (Hydrolysis) ของแป้ง ไอออนของโลหะที่ความเข้มข้นต่ำๆสามารถมีผลต่อการสลายตัวของ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) เป็นต้น [6]

ความหมายที่ยอมรับโดยทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาคือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วในการเข้าสู่จุดสมดุลของระบบปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไปในกระบวนการ [7] สิ่งที่ต้องพึงระลึกไว้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาเฉพาะปฏิกิริยาที่ ทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) บอกว่าสามารถเกิดได้เท่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์บอกว่าไม่สามารถเกิดได้ ดังนั้น ก่อนที่จะทำการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาใหม่ๆจึงควรที่จะต้องพิจารณาความเป็นไปได้ก่อน โดยอาศัยความรู้ทางด้านอุณหพลศาสตร์ นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงช่วยให้ปฏิกิริยาเข้าสู่จุดสมดุลได้เร็วขึ้นเท่านั้น โดยจะสร้างให้เกิดเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาใหม่ต้องการพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่ต่ำลงเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ อาจมีจำนวนขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา มากกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย แต่ในแต่ละขั้นตอนนั้นจะมีระดับพลังงานกระตุ้นที่ลดลงต่ำกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

2.1.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา นิยมทำโดยการพิจารณาถึงวัฏภาค (phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับวัฏภาคของสารตั้งต้น การใช้เกณฑ์นี้ทำให้สามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็น 2 กลุ่มคือ ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน จัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) แต่ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอยู่คนละวัฏภาคกัน จัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงพลังงานอันเกี่ยวเนื่องกับแต่ละขั้นของปฏิกิริยา

ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์คือ ทุกโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปในระบบจะมีลักษณะที่เหมือนๆกัน ดังนั้น รูปแบบการทำปฏิกิริยาจึงเหมือนกันด้วย ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ซึ่งส่วนมากเป็นของแข็งนั้น เฉพาะส่วนของโครงสร้างที่อยู่บนพื้นผิวเท่านั้นที่มีการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น อะตอม ไอออน หรือหมู่โครงสร้างที่อยู่ที่ตำแหน่งต่างๆของโครงสร้างผลึก (เช่นที่มุม ขอบ หรือบริเวณตอนกลาง) จะมีคุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาที่ไม่เหมือนกัน จึงทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยานอกเหนือไปจากปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่าย

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์จะให้ค่าการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์มีเสถียรภาพ (Stability) ที่ต่ำกว่าเพราะโครงสร้างอาจเกิดการสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาเกิดรวดเร็วได้ และยังก่อให้เกิดปัญหาในการแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ในบางครั้งยังมีปัญหาในการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องด้วยข้อจำกัดทางด้านความสามารถในการละลาย ดังนั้น การใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ในอุตสาหกรรมเคมี การกลั่นน้ำมัน และ ปิโตรเคมี จึงอยู่ในวงแคบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ระบบปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้นอาจเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งกับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สหรือของเหลว หรือทั้งแก๊สและของเหลวร่วมกัน หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลวกับสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับปฏิกิริยาการลดไนตริกออกไซด์ แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ กลุ่มของ ซีโอไลต์ หรือ ตาข่ายดักโมเลกุล (Molecular sieve) และกลุ่มที่สองคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะ หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ หรือ ซัลไฟด์ ฯลฯ ของโลหะต่างๆ

โลหะที่ใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกือบทั้งหมดเป็นโลหะแทรนซิชัน โลหะแทรนซิชันจัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี สำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนเข้ามาเกี่ยวข้อง ทั้งนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพราะโลหะเหล่านี้ สามารถดูดซับสารตั้งต้นเหล่านี้ไว้บนพื้นผิวได้ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเหล่านี้ไม่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจาก โลหะเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากลายเป็นออกไซด์ จะยกเว้นเฉพาะโลหะมีตระกูลเท่านั้น (Pd, Pt, Rh, Ir, Os, Ru, Au, Ag) ที่สามารถทนต่อการออกซิไดซ์ได้ ในกรณีของปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือออกไซด์ของโลหะต่างๆ ในทำนองเดียวกัน ออกไซด์ของโลหะไม่เหมาะที่จะนำมาใช้กับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนเข้ามาเกี่ยวข้อง เพราะจะทำปฏิกิริยารีดักชันกลายเป็นโลหะ ออกไซด์ของโลหะบางชนิด ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ (โดยเฉพาะออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์บางตัว) เพราะจะเปลี่ยนสภาพไปเป็นสารประกอบคาร์บอเนต ซึ่งไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ออกไซด์บางชนิดเช่น อะลูมินา หรือ ซิลิกาเจล จะไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิไดซ์ที่ไม่ดี อย่างไรก็ตามสารเหล่านี้สามารถดูดจับน้ำได้ดี จึงอาจนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำออก (Dehydration) ได้

2.1.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Active species) เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาอย่างเดียว แต่ในกรณีที่สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาเป็นสารที่มีราคาแพงหรือพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้การเคลือบสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ลงบน ตัวรองรับ

ตัวรองรับ (Support) มักจะเป็นสารที่มีราคาถูก และมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับ ก็คือการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ในบางกรณี จะมีการทำปฏิกิริยากันระหว่างตัวรองรับ และสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ทำให้สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ แต่ในบางกรณีตัวรองรับจะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย เช่น ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ได้ทั้งสองอย่าง (Bi-functional catalyst)

ตัวสนับสนุน (Promoter) เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่จะช่วยให้สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่น ไปลดการรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อน (Sintering) และ การเคลือบ (Fouling) ลง

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation)

การเตรียมตัวเร่ง ปฏิกิริยามีด้วยกันหลายขั้นตอน การทำงานในขั้นตอนใดบ้างจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่ต้องการเตรียม จัดลำดับได้ดังนี้

1. การเตรียมสารตั้งต้นและวัฏภาคที่มีความว่องไว (Active phase)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การล้าง (Washing)
3. การอบแห้ง (Drying)
4. การเผาในอากาศไหลผ่าน (Calcinations)
5. การรีดิวซ์ (Reduction)

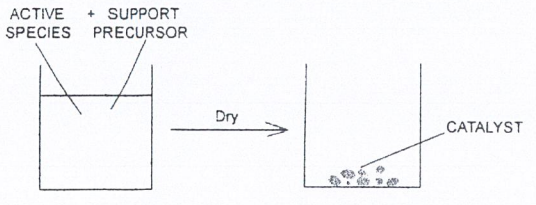
2.2.1 การเตรียมสารตั้งต้นและวัฏภาคที่มีความว่องไว

การเตรียมสารตั้งต้นและวัฏภาคที่มีความว่องไว ทำได้ด้วยกันหลายวิธี ที่สำคัญมีอยู่ 2 วิธีคือ การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) และ การเคลือบฝัง (Impregnation) การเตรียมโดยวิธี การตกตะกอนร่วม วัฏภาคที่มีความว่องไว ตัวส่งเสริม และ ตัวรองรับ จะนำมาผสมเข้าด้วยกันในรูปแบบสารละลาย จากนั้นจะทำการระเหยเอาตัวทำละลายออกเพื่อให้ของผสมตกตะกอนออกมา ข้อดีของวิธีนี้คือ การกระจายตัวของ วัฏภาคที่มีความว่องไว เป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

การเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝัง จัดว่าเป็นวิธีที่ง่าย ในวิธีการนี้ ตัวรองรับ จะนำไปแช่ในสารละลายที่มี วัฏภาคที่มีความว่องไวละลายอยู่ หรือนำสารละลายที่มี วัฏภาคที่มีความว่องไว ละลายอยู่หยดลงไปบน ตัวรองรับ จุดเด่นของวิธีการนี้คือสามารถควบคุมการกระจายตัวของ วัฏภาคที่มีความว่องไว ให้อยู่เพียงแค่ผิวนอกหรือแพร่เข้าไปถึงภายในของ ตัวรองรับ ได้

2.2.1.1 วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

ในวิธีการนี้ สารละลายของเกลือโลหะในน้ำจะสัมผัสกับสารละลายของ อัลคาไลน์ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต เพื่อให้เกิดการตกตะกอนของเกลือไฮดรอกไซด์ หรือเกลือคาร์บอเนตที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งสามารถทำการเปลี่ยนเกลือไฮดรอกไซด์หรือเกลือคาร์บอเนตที่ได้ให้กลายเป็นออกไซด์โดยการเผาให้ร้อน เกลือของโลหะที่นำมาใช้ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้นควรเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ดี ที่ใช้กันมากคือ เกลือไนเตรตซึ่งละลายน้ำได้ดีและมีราคาถูก เกลือที่ใช้รองลงไปคือ เกลือของกรดอินทรีย์ เช่นเกลือออกซาเลต และเกลือฟอร์เมต การควบคุมการปนเปื้อนจากน้ำและอากาศเป็นสิ่งสำคัญ ถ้าเป็นการเตรียมขึ้นโดยอาศัยเกลือไนเตรต เมื่อทำการเผาแล้วจะได้แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ออกมาซึ่งต้องมีระบบกำจัดทิ้งไป ส่วนเกลือของกรดอินทรีย์นั้น เมื่อนำมาเผาจะได้คาร์บอนไดออกไซด์ออกมา



รูปที่ 2.2 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จุดเด่นของวิธีการนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีการกระจายตัวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา อย่างสม่ำเสมอในระดับโมเลกุล แต่จะมีสารบางส่วนฝังตัวอยู่ภายในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่สามารถร่วมทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นการสูญเปล่า วิธีการนี้ไม่เหมาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารหรือโลหะที่มีราคาแพง นอกจากนี้ถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป สิ่งที่พึงระวังในการเตรียมคือเกลือของโลหะแต่ละชนิด อาจมีอัตราเร็วในการตกตะกอนที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้

2.2.1.2 วิธีการเคลือบฝัง (Impregnation)

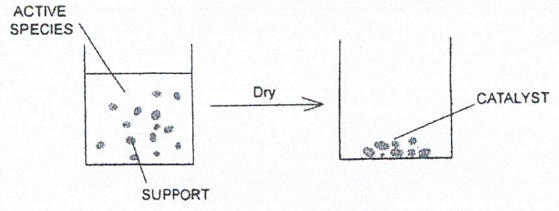
วิธีการนี้เป็นวิธีการที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ในวิธีการนี้จะนำเอาตัวรองรับ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มี สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ละลายอยู่ วิธีการนี้ยังแบ่งย่อยลงไปอีกสองวิธีคือ การเคลือบฝังชนิดเปียก (wet impregnation) และการเคลือบฝังชนิดแห้ง (dry impregnation) ในวิธีการเตรียมแบบเปียกนั้น จะนำตัวรองรับแช่ลงในสารละลายที่เหมาะสม ที่มีสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาละลายอยู่ ซึ่งโดยทั่วไปมักเป็นสารละลายของน้ำ จากนั้นจะค่อยๆทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมด เพื่อให้ สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยอาจมีการควบคุมอุณหภูมิ หรือปรับค่าพีเอช (pH) ของสารละลายไปพร้อมกัน ข้อดีของวิธีการนี้คือ ตัวรองรับแต่ละตัวจะได้รับ สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา สม่ำเสมอ แต่อาจมีปัญหาเกี่ยวกับการตกตะกอนที่ไม่พร้อมกันของเกลือของโลหะตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป อัตราส่วนของเกลือที่ตกตะกอนบนตัวรองรับ จะแตกต่างไปจากสัดส่วนความเข้มข้นในสารละลาย นอกจากนี้อาจเกิดการละลายของตัวรองรับ ขึ้นได้ เช่น ซิลิกาเจล จะเกิดการละลายในสารละลายที่มีค่าพีเอชสูง อะลูมินาซึ่งมีคุณสมบัติสามารถเป็นได้ทั้งกรดหรือด่าง (Amphoteric) จะละลายในสารละลายที่มีค่าพีเอชสูง หรือต่ำเกินไป การควบคุมการละลายนี้อาจทำได้โดยการใช้สารละลายบัฟเฟอร์

การควบคุมที่ดีกว่าทำได้โดยการใช้วิธีการเตรียมแบบแห้ง วิธีนี้จะมีการพ่นสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ในปริมาณตามที่คำนวณได้ลงไปบนตัวรองรับ โดยปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนหรือน้อยกว่าเล็กน้อย สิ่งที่ควรระวังในที่นี้คือความสม่ำเสมอที่จะได้ ต้องแน่ใจว่าการผสมกันเป็นไปด้วยดีเพื่อให้ทุกอนุภาคได้สัมผัสกับสารละลาย จากนั้นก็จะปล่อยทิ้งไว้ เพื่อให้สารละลายที่พ่นเข้าไปมีเวลาเพียงพอที่จะซึมเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ ถ้าหากการพ่นเพียงครั้งเดียวไม่เพียงพอก็สามารถทำการพ่นซ้ำได้หลายครั้ง

ตัวรองรับที่เป็นออกไซด์หลายชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา ที่มีชั้นของออกซิเจนดูดซับ (Chemisorbed Oxygen) บนพื้นผิว สามารถเปียกน้ำได้ ทำให้เกิดแรงที่จะดึงน้ำเข้าไปในรูพรุน แม้ว่ารูพรุนนั้นจะเป็นรูปลายตัน แต่สารละลายก็สามารถที่จะเข้าไปได้เกือบเต็มรูพรุน การละลายของแก๊สในสารละลายก็มีส่วนช่วยในการซึมเข้าไปของสารละลายด้วย ในกรณีของตัวรองรับที่ไม่เปียกน้ำ หรือไม่มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกซิเจนดูดซับบนพื้นผิวเช่น คาร์บอน ที่มีความเป็นแกรไฟต์สูง อาจต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์แทนการใช้น้ำ และ/หรือใช้การทำสุญญากาศช่วย



รูปที่ 2.3 แสดงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการเคลือบฝังชนิดเปียก [7]

เวลาที่ของเหลวต้องใช้ในการซึมเข้าไปในรูพรุน จะมีลักษณะทำนองเดียวกับการซึมเข้าไปในหลอดคาพิลาลี เวลาที่ของเหลวสามารถเคลื่อนที่ได้ในระยะทาง x เข้าไปในหลอดคาพิลาลี ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$t = \frac{4\eta x^2}{\gamma d}$$

เมื่อ η คือ ความหนืดของของเหลว

γ คือ แรงตึงผิว

d คือ เส้นผ่าศูนย์กลางของรู

วิธีนี้สามารถควบคุมการกระจายตัวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาบนตัวรองรับได้ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วมากจนสารตั้งต้นไม่สามารถแพร่เข้าไปได้ถึงตอนกลางของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ในที่นี้บริเวณตอนกลางของอนุภาค ไม่จำเป็นต้องมีสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา การเลือกช่วงเวลาที่เหมาะสมสามารถควบคุมให้ สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ตกค้างอยู่เพียงแค่ปากทางเข้ารูพรุนได้

รีเอเจนต์ต่างๆของโลหะ สามารถถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวรองรับได้แตกต่างกันขึ้นกับโครงสร้างบนพื้นผิวของตัวรองรับ เช่น ซิลิกา และ ซีโอไลต์ มีความเป็นกรดทำให้สามารถดูดซับไอออนบวก ส่วนพื้นผิวของ อะลูมินานั้น มีคุณสมบัติเป็นได้ทั้งกรดหรือด่าง ส่วนไททาเนียนั้นมีความเป็นกรดมากกว่า อะลูมินา แม้ว่าสามารถแสดงคุณสมบัติเป็นได้ทั้งกรดหรือด่างเช่นเดียวกัน การควบคุมสัดส่วนการดูดซับระหว่างไอออนบวกและไอออนลบ ทำได้โดยการควบคุมการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอช นอกจากนี้ ไอออนของโลหะหลายตัวสามารถทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับพื้นผิวที่มีหมู่ไฮดรอกซิล หรือ มีไอออนของโลหะอัลคาไลน์ หรือ อัลคาไลน์เอิร์ธ อยู่บนพื้นผิว การแลกเปลี่ยนไอออนนี้ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะสูงมาก เมื่อเกิดการดูดซับน้ำบนพื้นผิวออกไซด์ จะทำให้เกิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งสามารถแสดงคุณสมบัติเป็นกรดหรือเบสได้ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของไอออนบวกที่เกาะอยู่

$$M^{2+} + O^{2-} + H_2O \longrightarrow M^{2+} + 2OH^-$$

$$MO^- + H^+ \longleftrightarrow M\text{-}OH \longleftrightarrow M + OH^-$$

ถ้า M เป็นธาตุที่มีคุณสมบัติเป็นประจุฟ้าบวก (Electropositive) เช่นแมกนีเซียมออกไซด์ จะแสดงคุณสมบัติเป็นเบส และแตกตัวให้หมู่ไฮดรอกซิล แต่ถ้า M เป็นธาตุที่มีคุณสมบัติเป็นประจุไฟฟ้าลบ (Electronegative) เช่น ซิลิกอน ออกไซด์จะแสดงคุณสมบัติเป็นกรดและ M-OH จะแตกตัวให้โปรตอนออกมา หมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นด่าง จะสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนลบ ส่วนหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นกรดจะสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนบวก

ตัวอย่างผลของรีเอเจนต์และพื้นผิวของ ตัวรองรับ ที่มีต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแพลทินัม รีเอเจนต์ที่ใช้มากตัวหนึ่งได้แก่ H_2PtCl_6 ซึ่งโลหะแพลทินัมจะอยู่ในส่วนของไอออนลบ ทำให้สามารถดูดซับได้อย่างแข็งแรงบนพื้นผิวของ อะลูมินา หรือ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) แต่ไม่ดีบนพื้นผิวของ ซิลิกาเจล เมื่อนำ H_2PtCl_6 มาเตรียมโดยวิธีการทำให้ชื้นในตอนแรก (Incipient wetness) หรือ การเคลือบฝังแบบแห้ง กับ อะลูมินา จะทำให้โลหะแพลทินัมตกตะกอนเป็นชั้นเปลือกบางๆรอบนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นประโยชน์ในบางกรณีเช่น กรณีของปฏิกิริยาที่เกิดเร็วมาก และอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะควบคุมด้วยการแพร่ในรูพรุน การทำให้การกระจายตัวของ $PtCl_6^{2-}$ เป็นไปอย่างสม่ำเสมอมากขึ้นทำได้โดยการปรับพีเอช หรือ เปลี่ยนไปใช้ $Pt(NH_3)_4Cl_2$ ซึ่งแพลทินัมจะอยู่ในรูปไอออนบวก ทำให้แพลทินัมถูกดูดซับได้น้อยลง บนพื้นผิวของอะลูมินา แต่จะดีขึ้นบนพื้นผิวของ ซิลิกาเจล การเตรียมโดยใช้รีเอเจนต์สองตัวที่กล่าวมานี้จะมีคลอไรด์ไอออนตกค้างอยู่บนพื้นผิว ในกรณีที่ไม่ต้องการคลอไรด์ไอออนก็ต้องเปลี่ยนไปใช้สารประกอบตัวอื่น เช่น $(Pt(NH_3)_2(NO_2)_2)$ เป็นต้น

ในบางครั้งอาจมีการใช้รีเอเจนต์ที่เป็นแก๊สในการเคลือบโลหะลงไปบนตัวรองรับ โดยการเลือกสารประกอบของโลหะที่กลายเป็นแก๊สได้ง่าย และให้สารประกอบนี้ทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของตัวรองรับ เช่นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ต้องการให้ ชั้นวานาเดียมมีความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียวทำได้โดยการใช้สารประกอบ $VOCl_3$ ซึ่งเป็นแก๊ส ให้ไปทำปฏิกิริยากับ หมู่ไฮดรอกซิล บนพื้นผิวของตัวรองรับ ข้อดีของวิธีการนี้คือมีการกระจายตัวของโลหะไปทั่วพื้นผิว แต่การจับคู่สารที่ทำปฏิกิริยากันได้อาจทำได้ยาก

2.2.1.3 การเตรียมด้วยวิธีการอื่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากวิธีการหลักสองวิธีที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ ก็ยังมีวิธีการอื่นๆอีก แต่การใช้งานถูกจำกัดอยู่เพียงแค่งานเฉพาะด้านเท่านั้น

2.2.1.3.1 ตัวเร่งที่เป็นโลหะทั้งหมด (Massive-metal catalysts)

ในบางกรณีจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของโลหะ ที่อยู่ในรูปของแผ่นตาข่าย หรือเป็นก้อน ตัวอย่างเช่นในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ แอมโมเนีย ของมีเทนเพื่อผลิต HCN จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชั้นของแผ่นตาข่ายขนาด 80 เมช (Mesh) ที่ทำขึ้นจากโลหะผสม 90 เปอร์เซ็นต์ Pt กับ 10 เปอร์เซ็นต์ Rh ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน ของเมทานอล เป็นฟอร์มัลดีไฮด์ จะใช้ตาข่ายที่ทำขึ้นจากโลหะเงินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในบางครั้งได้มีความพยายามที่จะลดปริมาณการใช้โลหะมีค่าเหล่านี้ลง โดยใช้วิธีการชุบด้วยไฟฟ้า ให้โลหะเหล่านี้ไปเกาะบนโลหะอื่นที่ถูกกว่า แต่ในช่วงสภาวะการทำงานของกระบวนการ ชั้นโลหะที่เคลือบอยู่ก็สามารถหลุดลอกออกมาได้

2.2.1.3.2 ใช้ความร้อนในการหลอม (Thermal fusion)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนียจะเตรียมขึ้นจากแมกนิไทท์ (Fe_2O_3) ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ โดยการนำเอาแมกนิไทท์ มาหลอมร่วมกับ โปแตสเซียมคาร์บอเนต อะลูมินา และองค์ประกอบอื่นๆ จากนั้นจะปล่อยให้เย็นตัวลงและทำการบดให้ได้ขนาดตามต้องการ ขนาดที่เหมาะสมที่สุดจะขึ้นอยู่กับเครื่องปฏิกรณ์ ที่ใช้

2.2.1.3.3 ใช้กระบวนการแยกเอาสิ่งเจือปนออก (Leaching process)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยวิธีนี้ที่รู้จักกันก็คือ Rayney nickel ซึ่งใช้ในปฏิกิริยา การเติมไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเตรียมขึ้นจากโลหะผสมระหว่าง นิเกิล-อะลูมิเนียม จากนั้นจะทำการละลายอะลูมิเนียมออก โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะได้โลหะนิเกิลที่มีรูพรุนหลงเหลือไว้ การเตรียมโดยใช้อะลูมิเนียมผสมเข้ากับโลหะต่างๆแล้วทำการละลายเอาอะลูมิเนียมออกมานี้ นอกจากจะใช้กับโลหะนิเกิลแล้ว ยังมีการนำไปใช้กับโลหะอื่นๆอีกเช่น โคบอลต์ หรือ ทองแดง เป็นต้น

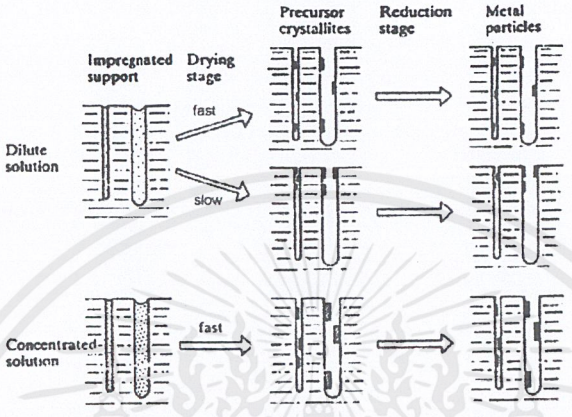
2.2.2 การล้าง

ขั้นตอนนี้เป็นการล้างเอาสารเคมีส่วนเกิน และอนุภาคขนาดเล็กที่เกิดขึ้น ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น การล้างนี้ควรทำด้วยน้ำที่ปราศจากไอออนของโลหะ

2.2.3 การอบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายที่ใช้ออกจนหมด นอกจากนี้ขั้นตอนการอบแห้งยังอาจใช้ควบคุมการกระจายตัวของ สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาได้ หากการอบแห้งเป็นไปอย่างช้าๆ เกลือของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากรูพรุน ถ้าต้องการให้สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งนี้ไม่สูงมาก เพียงแค่ระเหยเอาตัวทำละลายออกมาเท่านั้น



รูปที่ 2.4 ผลของอัตราเร็วในการอบแห้งที่มีต่อการกระจายตัวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา

2.2.4 การเผาในอากาศไหลผ่าน

การเผาในอากาศไหลผ่าน เป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบของวัฏภาคที่มีความว่องไว ให้อยู่ในรูปของออกไซด์ นอกจากนี้ยังอาจเป็นการเผาสารประกอบบางตัวที่ตกค้างอยู่หลังการอบแห้งให้หมดไปด้วย ในระหว่างการเผานี้ จะมีแก๊สหลายชนิดเกิดขึ้นจากการสลายตัวของรีเอเจนต์ที่ใช้เตรียม เช่นอาจเกิด ไฮโดรเจนคลอไรด์ จากเกลือที่มีคลอไรด์หรือ ไนโตรเจนออกไซด์ จากเกลือไนเตรต ซึ่งแก๊สเหล่านี้มีฤทธิ์กัดกร่อน การออกแบบระบบปล่อยแก๊สทิ้งจึงต้องคำนึงถึงปัจจัยเหล่านี้ด้วย

สิ่งที่ต้องระวังในระหว่างการสลายตัวของรีเอเจนต์กลายเป็นออกไซด์คือ การสลายตัวอาจคายความร้อนสูง เช่นในกรณีของการสลายตัวของเกลือของสารอินทรีย์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องประสบกับอุณหภูมิที่สูงเกินไปในขณะเตรียม การเผามักทำในช่วงอุณหภูมิประมาณ 500 ถึง 600 องศาเซลเซียส

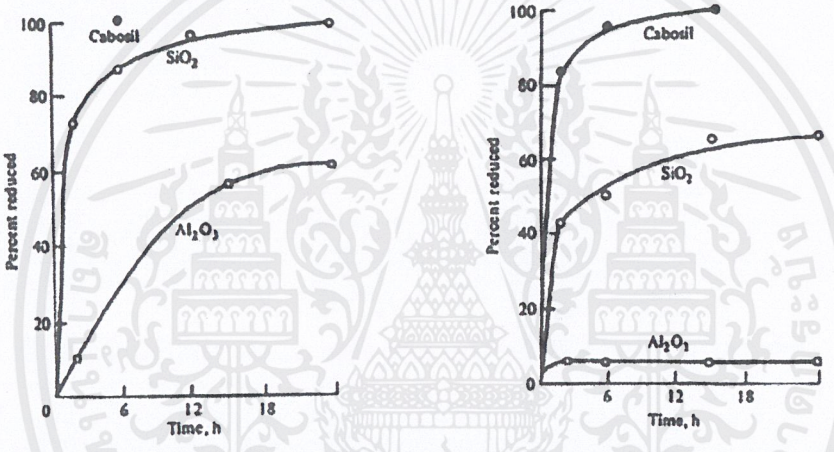
2.2.5 การรีดิวซ์

การรีดิวซ์เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของวัฏภาคที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา จากออกไซด์ให้เป็นโลหะ ซึ่งขั้นตอนนี้จะทำเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะเท่านั้น การรีดิวซ์ จะทำกันในสถานที่ใช้งาน แก๊สที่นิยมใช้รีดิวซ์ คือ ไฮโดรเจน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์จะขึ้นอยู่กับชนิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปรกติแล้วจะใช้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ต่ำ เพื่อลดการเกิดการรวมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อน และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีพื้นผิวของโลหะมากที่สุด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะนั้นจะเตรียมขึ้นในรูปของออกไซด์ก่อน เมื่อนำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วจึงทำการรีดิวซ์ให้กลายเป็นโลหะก่อนใช้งาน ทั้งนี้โลหะเกือบทุกชนิดสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในอากาศได้ และ โลหะที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะมีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อหน่วยน้ำหนัก (หรือหน่วยปริมาตร) ที่สูงมากเมื่อเทียบกับโลหะที่อยู่ในรูปเป็นแผ่นหรือเป็นเส้นลวด ดังนั้นหากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์แล้วสัมผัสกับอากาศ โลหะที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศและคายความร้อนออกมาสูงมาก ซึ่งเป็นอันตรายในแง่ของการเกิดเพลิงไหม้ ทั้งนี้เพื่อเป็นการลดเวลาที่ต้องใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจถูกรีดิวซ์และทำการออกซิไดซ์พื้นผิวไว้บางส่วน เพื่อลดความว่องไวของพื้นที่ผิวลง



รูปที่ 2.5 แสดงความยากง่ายในการรีดิวซ์นิกเกิลบนตัวรองรับ 3 ชนิดด้วยกันคือ Carbosil ion porous silical, ซิลิกา และ อะลูมินา ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาในบรรยากาศที่มีอากาศไหลผ่านที่อุณหภูมิต่างๆกัน

การรีดิวซ์ ออกไซด์ของโลหะบนตัวรองรับ ทำได้ยากกว่าการรีดิวซ์ ออกไซด์บริสุทธิ์ เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับ ที่เกิดขึ้นในระหว่างการเผา ไอออนของโลหะที่เติมเข้าไปอาจไปทำปฏิกิริยากับตัวรองรับ กลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ที่รีดิวซ์ได้ยากขึ้น

2.3 สารที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Active species)

2.3.1 แพลทินัม (Pt)

แพลทินัมเป็นธาตุที่มีการจัดอิเล็กตรอนวงนอกเป็น 5d9 6s1 โดยมีการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งในด้านการวิจัย และในด้านงานทั่วไปทางอุตสาหกรรม ยกตัวอย่างเช่น ใช้ในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโมเลกุลของเบนซินเป็นไซโคลเฮกเซน ใช้ในปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนออกจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนเป็นสารแอโรมาติก เป็นต้น โดยทั่วไปนิยมใช้ร่วมกับตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูง เช่น อะลูมินา เป็นต้น

แพลทินัมมีพื้นที่ผิวที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ทั้งในแบบพื้นผิวโลหะ และพื้นผิวออกไซด์ แต่นิยมใช้งานอยู่ในรูปพื้นผิวโลหะมากกว่า ในขณะที่แพลทินัมในรูปออกไซด์บางชนิด ซึ่งได้แก่ PtO, Pt_2O_3 และ PtO_3 จะไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง โดยแพลทินัมในรูปออกไซด์ที่มีความเสถียร คือ PtO

2.4 ตัวรองรับ (Support)

เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้น จะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาเท่านั้น อะตอม หรือไอออนที่อยู่ลึกลงไป จะไม่มีโอกาสเข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาด้วย ในกรณีที่สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา เป็นสารที่มีราคาแพง จึงต้องพยายามเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้สารเหล่านี้มีพื้นผิวให้มากที่สุด เพื่อที่จะทำให้สามารถใช้ประโยชน์จาก สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาให้สูงสุด วิธีหนึ่งที่ช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ก็ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนัก นอกจากนี้เมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้ก็มีแนวโน้มที่จะหลอมรวมกัน อีกทางเลือกหนึ่งที่นิยมทำกันคือนำเอา สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ไปเคลือบลงบนวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเรียกกันว่า ตัวรองรับ ซึ่งนอกจากจะทำให้สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา แล้ว ในบางครั้งยังช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาด้วย นอกจากนี้เพื่อทำให้สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ทำงานได้ดีขึ้น อาจต้องมีการเติมสารบางอย่างเข้าไป ซึ่งสารนี้ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ แต่จะทำให้ สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาทำงานได้ดีขึ้น สารที่เติมลงไปนี้เรียกว่า ตัวสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา

2.4.1 การเลือกตัวรองรับ

การเลือก ตัวรองรับ ชนิดใดนั้น จะขึ้นอยู่กับเกณฑ์หลายข้อ เช่น

1. ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. คุณสมบัติทางกลและทางกายภาพตามต้องการ เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงกดอัด ตัวอย่างเช่นถ้านำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ใน ฟลูอิไดซ์เบด (fluidized-bed) ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะต้องทนต่อสภาวะการกระแทก การเสียดสี ฯลฯ ที่เกิดขึ้นในเบดได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุในเบดที่อยู่กับที่ (fixed-bed) จะต้องสามารถรับน้ำหนักของเบดและความดันลดที่เกิดขึ้นได้
3. เสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงานและสภาวะการฟื้นกำลัง (regenerate) ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิที่สูง ซึ่งตัวรองรับนั้นจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
4. พื้นที่ผิว ซึ่งโดยทั่วไปต้องการพื้นที่ผิวสูง แต่ก็ไม่จำเป็นเสมอไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ความพรุน ขนาดของรูพรุน และการกระจายของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา

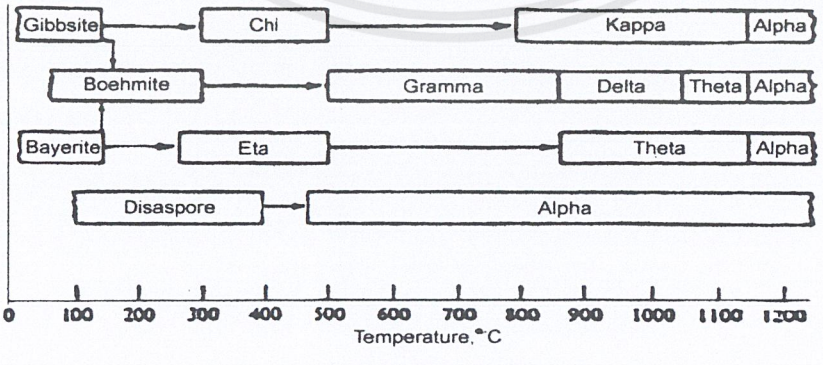
6. ราคาไม่แพง

ตัวรองรับที่ใช้กันในอุตสาหกรรมนั้นมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด แต่ที่ใช้กันมากมีอยู่เพียงไม่กี่ชนิดด้วยกัน คือ อะลูมินา ซิลิกา ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) และ ไททาเนีย

2.4.2 อะลูมินา (Al_2O_3)

อะลูมินาเป็นตัวรองรับที่ถูกใช้งานมากที่สุด เนื่องจากมีราคาไม่แพง มีโครงสร้างที่เสถียรภาพสูง จุดหลอมเหลวสูงเกินกว่า 2000 องศาเซลเซียส และสามารถเตรียมให้มีขนาดรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนต่างๆได้ อะลูมินานั้นมีโครงสร้างผลึกหลายรูปแบบ อะลูมินาที่ได้จากกระบวนการผลิตทั่วไปนั้นอาจมีสิ่งเจือปนเช่น โซเดียม เหล็ก ในปริมาณเล็กน้อย แต่สำหรับการใช้งานบางอย่างแล้วสิ่งเจือปนเหล่านี้จะมีผลกระทบอย่างมากจึงอาจต้องเตรียมอะลูมินาขึ้นใช้เองจากสารประกอบอะลูมิเนียมที่มีความบริสุทธิ์สูง

อะลูมินามีโครงสร้างแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับ วิธีการเตรียม แหล่งที่มา เป็นต้น รูปที่ 2.6 แสดงลำดับการสลายตัวของอะลูมินาตามอุณหภูมิ โดยทั่วไปอะลูมินาที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับอย่างกว้างขวางได้แก่ แกรมมาอะลูมินา (γ-Al_2O_3) ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างนี้มีพื้นที่ผิวสูงและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง แกรมมาอะลูมินาเป็นโครงสร้างที่มีพื้นผิวสูงส่วนมากอยู่ในช่วง 250 ถึง 300 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ถ้าได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิขึ้นไปสูงถึงประมาณ 870 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเดลต้า (δ) และที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1100 องศาเซลเซียส จะเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นรูปแบบเซต้า (θ) และกลายเป็นรูปแบบแอลฟา (α) ในที่สุด ซึ่งในระหว่างนี้โครงสร้างจะเกิดการพังตัว เปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่มีรูพรุนกลายเป็นโครงสร้างที่หนาแน่นขึ้นและมีพื้นที่ผิวลดลง

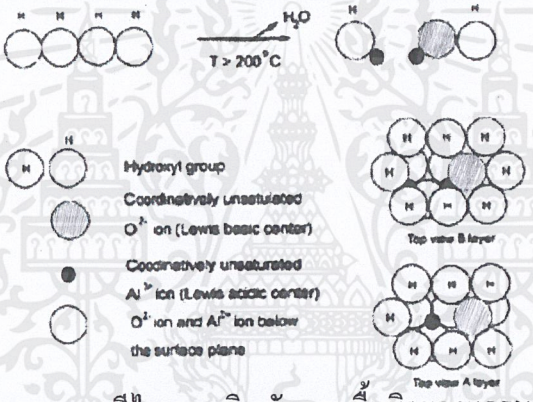


รูปที่ 2.6 ลำดับการสลายตัวของอะลูมินาเทียบกับอุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การมีธาตุบางอย่างปนเปื้อนอยู่ในโครงสร้างของอะลูมินา อาจมีผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างของอะลูมินาเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่น Na_2O จะไปเร่งการเกิดการรวมตัวของพื้นผิวของแกรมมาอะลูมินา ให้เร็วขึ้น ซึ่งอัตราเร็วนี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Na_2O ที่มีอยู่ แต่สารบางตัวเช่น La_2O_3, CeO_2, BaO และ SiO_2 จะหน่วงการเกิดการรวมตัวกันของพื้นผิวของ แกรมมาอะลูมินา ที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้สามารถนำเอา แกรมมาอะลูมินาไปใช้งานได้ในอุณหภูมิที่สูงขึ้น

แกรมมาอะลูมินาที่เป็นผลึก (Crystallite) จะถูกปกคลุมโดยชั้นของ ออกซิเจนไอออน และเพื่อทำให้เป็นกลาง พื้นผิวจะต้องอยู่ร่วมกับไอออนบวก ซึ่งได้แก่ H^+ ทำให้กลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล เมื่อให้ความร้อนกับ แกรมมาอะลูมินาที่มีหมู่ไฮดรอกซิลนี้ในสภาพสุญญากาศที่อุณหภูมิเกิน 200 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการดึงหมู่ไฮดรอกซิลออกจากโมเลกุล (Dehydroxylation) ดังรูปที่ 2.7 โดยปฏิกิริยาการดึงหมู่ไฮดรอกซิลออกจากโมเลกุล จะทำให้เกิดบริเวณที่เป็นกรดทางทฤษฎีของลิวอิส (Lewis acid site) กับ บริเวณที่เป็นด่างทางทฤษฎีของลิวอิส (Lewis basic site) บนพื้นผิว



รูปที่ 2.7 กระบวนการดีไฮดรอกซิเลชันของพื้นผิวของแกรมมาอะลูมินา

อะลูมินาที่ผ่านการเผาในอากาศนิ่งใหม่ๆจะเกิดการดูดน้ำเข้ามาในโมเลกุล และ การรับหมู่ไฮดรอกซีเลตเข้ามาในโมเลกุล ที่อุณหภูมิห้องกับความชื้นที่มีอยู่ในอากาศได้ ปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดการแตกตัวของน้ำบนพื้นผิว ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล เกาะอยู่บนพื้นผิว รูปแบบการแตกตัวแสดงไว้ในรูปที่ 2.8 หมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็นได้ทั้งกรดและเป็นเบส (Amphoteric) ตัวอะลูมินาเองนั้นสามารถทำปฏิกิริยากับกรดและเบสได้ดังนี้

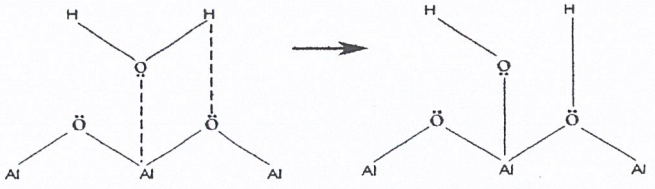
$$Al_2O_3(s) + 6H_3O^+(aq) + 3H_2O(Liquid) \longrightarrow 2[Al(OH_2)_6]^{3+}(aq)$$

$$Al_2O_3(s) + 2OH^-(aq) + 3H_2O(Liquid) \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq)$$

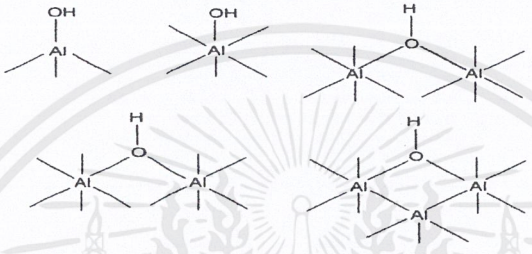
โดยปรกติแล้วพื้นผิวของ แกรมมาอะลูมินา จะถูกปกคลุมไว้ด้วยความชื้นที่มีอยู่ในอากาศ การอบไล่น้ำที่อุณหภูมิ 100 ถึง 150^0 C จะทำให้เกิดการคายน้ำออกมา แต่ก็ยังมีหมู่ไฮดรอกซิลตกค้างอยู่บนพื้นผิว ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้ ทำหน้าที่เป็นกรดอ่อนทางทฤษฎีของบรอนเสตรด (Weak

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

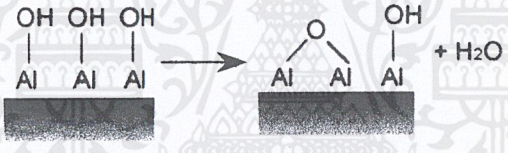
Bronsted acid) และถ้าทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกหมู่ไฮดรอกซิลจะเกิดการควบแน่นหลุดออกมาจากพื้นผิวอีก ทำให้ Al^{3+} บางตัวที่อยู่บนพื้นผิวเปิดออก และยังมี O^{2-} ปรากฏบนพื้นผิวอีก



รูปที่ 2.8 แสดงการเข้าเกาะของโมเลกุลของน้ำบนพื้นผิวของอะลูมินา



รูปที่ 2.9 แสดงรูปแบบต่างๆของหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นไปได้บนพื้นผิวของอะลูมินา



รูปที่ 2.10 การคายน้ำออกเมื่อนำเอาอะลูมินาไปอบแห้ง

2.4.3 ซิลิกา (Silica)

ซิลิกา หรือ ซิลิกาเจล สามารถเตรียมขึ้นได้จากการเติมกรดลงไปสารละลาย น้ำแก้ว (Water glass) ซึ่งประกอบด้วย ออร์โทซิลิเกต (Orthosilicates, Na_4SiO_4) กับ เมทาซิลิเกต (Matasilicates, Na_2SiO_3) ในขณะที่ค่าพีเอชลดลง จะเกิดกระบวนการต่อสายโซ่ (Polymerization) และกระบวนการควบแน่นขึ้น (Condensation) โดยเริ่มจากการเกิด กรด ซิลิซิก ($SiOH_4$) จากนั้นหมู่ ไซเลน (SiOH) จะต่อเข้าด้วยกันกลายเป็นโครงสร้างที่มีรูปร่างไม่แน่นอน ซึ่งประกอบด้วยพันธะชนิด ไซโลเซน (Si-O-Si) และเกิดการตกตะกอนออกมาในรูปของเจล หรือ คอลลอยด์

โดยทั่วไปซิลิกาเจลจะมีพื้นที่ผิวประมาณ 700 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยระหว่าง 2.5 ถึง 5 นาโนเมตร ซึ่งจัดว่าค่อนข้างเล็ก แต่จะใหญ่เมื่อเทียบกับขนาดรูพรุนของซีโอไลต์และโมเลกุลของสารทั่วไป ด้วยเหตุนี้ในการเกิดปฏิกิริยา ซิลิกาจะประสบกับปัญหาการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในรูพรุนมากกว่าอะลูมินา ถ้าเป็นสภาวะที่เป็นกรด อะลูมินาจะเกิดการอ่อนตัวหรือละลาย ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ขณะที่ซิลิกา ยังทนอยู่ได้ ทั้งนี้เนื่องจาก ซิลิกาเป็นออกไซด์ที่เป็นกรด ดังนั้นซิลิกาจึงไม่ทำปฏิกิริยากับกรด ยกเว้นแต่กรดกัดแก้ว (HF) เท่านั้นที่สามารถละลายซิลิกาออกเป็น ซิลิคอนเตตระฟูโอไลด์ (SiF_4)

2.4.4 ไททาเนีย (Titania)

ไททาเนีย หรือ ไททาเนียมออกไซด์ (TiO_2) ในธรรมชาติเกิดขึ้นด้วยกัน 3 วัฏภาค คือ อนาเทส (anatase) รูไทล์ (rutile) และ บลูไคน์ (brookite) สถานะบลูไคท์ เป็นสถานะที่ไม่ค่อยพบ การนำเอาเกลือไททาเนียมมาเผาที่อุณหภูมิปานกลางจะได้โครงสร้างส่วนใหญ่เป็น อนาเทส ซึ่งมีพื้นที่ผิวอยู่ประมาณ 50 ถึง 80 ตารางเมตรต่อกรัม แต่จะเปลี่ยนเป็นรูไทล์ ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 500 องศาเซลเซียส ในบรรดาโครงสร้างทั้งสาม รูไทล์เป็นโครสร้างที่มีพื้นผิวต่ำ คือ น้อยกว่า 10 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เสถียรกว่าโครงสร้างอื่นทุกช่วงอุณหภูมิ ส่วนโครงสร้างที่เหลือจะเปลี่ยนไปเป็นรูไทล์ ที่อุณหภูมิสูง แม้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์ จะเกิดขึ้นอย่างช้าๆก็ตาม แต่ก็นิยมนำอนาเทสมาทำเป็นตัวรองรับมากกว่า

ไททาเนียความบริสุทธิ์สูงสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการตกตะกอนซึ่งเป็นวิธีดั้งเดิม หรือโดยเทคนิคที่เรียกว่า กระบวนการที่ใช้ไฟเข้ามาเกี่ยวข้อง (Flame process) โดยใช้ $TiCl_4$ ในกระบวนการที่ใช้ไฟเข้ามาเกี่ยวข้อง สินแร่รูไทล์จะถูกนำมาเผาร่วมกับคลอรีน และถ่าน ที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งไททาเนียมจะแยกตัวออกจากสิ่งเจือปนต่างๆในรูปของ $TiCl_4$ เมื่อนำ $TiCl_4$ ไปเผากับออกซิเจนที่อุณหภูมิประมาณ 1200 องศาเซลเซียส ก็จะได้ไททาเนียมออกไซด์ที่บริสุทธิ์ และแก๊สคลอรีนออกมา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ

$$TiO_2 + 2C + Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2CO$$

$$TiCl_4 + 2O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2Cl_2$$

พื้นที่ของไททาเนียที่เตรียมได้จะอยู่ในช่วง 10 ถึง 50 ตารางเมตรต่อกรัม สำหรับ อนาเทส ผงละเอียดที่มีขนาดพื้นที่ผิวในช่วง 200 ถึง 300 ตารางเมตรต่อกรัม สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา การตัดโมเลกุลสารประกอบอินทรีย์ของไททาเนียมด้วยน้ำ เช่น เตตระไอโซโพรพิวไททาเนต (Tetraisopropyl titranate)

เนื่องจากไททาเนียมออกไซด์ มีโครงสร้างที่เฉื่อยต่อการเกิดเป็นสารประกอบซัลเฟต ดังนั้นจึงนำมาใช้เป็นตัวรองรับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัด ออกไซด์ของไนโตรเจน ออกจากก๊าซที่ได้จากการเผาไหม้ ของแหล่งกำเนิดที่คงที่ (Stationary source) ซึ่งก๊าซเหล่านี้จะมี ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีกำมะถันปนอยู่ด้วย

2.4.5 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
45688

ถ่านกัมมันต์ ไม่ค่อยนำมาใช้เป็นตัวรองรับ ส่วนใหญ่จะถูกใช้เป็นตัวดูดซับต่างๆ ถ่านกัมมันต์ สามารถเตรียมได้จากการเผาสารประกอบคาร์บอนต่างๆ เช่น ถ่านหิน ไม้ ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ฯลฯ ในที่ที่ไม่มีอากาศ ในขณะเผา สารต่างๆจะระเหยออกไปเหลือไว้แต่โครงสร้างของคาร์บอนที่เต็มไปด้วยรูพรุน ซึ่งอาจมีไฮโดรเจนปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย โครงสร้างคาร์บอนที่ได้นี้จะต้องผ่านการกระตุ้น (Activate) โดยการควบคุมการออกซิเดชันด้วยไอน้ำ หรือคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อให้รูพรุนต่างๆเปิดออก และเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้น ถ่านกัมมันต์อาจมีออกซิเจนร่วมอยู่ถึง 10 เปอร์เซ็นต์ โดยจะอยู่ในรูปชั้นของออกซิเจนที่ดูดซับไว้เป็น คีโตน ไฮดรอกซิล หรือ กรดคาร์บอกซิลิก พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์อาจสูงถึง 1200 ตารางเมตรต่อกรัม แต่ส่วนที่เป็นรูพรุนจะถูกอุดตันได้ง่าย

ถ่านกัมมันต์สามารถนำมาใช้เป็นตัวรองรับ กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานในสภาวะที่ตัวรองรับจะไม่ถูกทำลาย เช่นในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจน ถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสำหรับทำเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาควรจะปราศจากเกลือของโลหะต่างๆ มีกำมะถันต่ำ และมีพื้นที่ผิวสูง ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมขึ้นจากถ่านหิน หรือ ลิกไนต์ นั้นอ่อนเกินไปและมีสิ่งเจือปนอยู่สูง ส่วนถ่านกัมมันต์ที่ได้มาจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมจะมีความแข็งแรง แต่อาจมีกำมะถันเจือปน จึงไม่เหมาะที่จะนำมาทำตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ใช้มาทำตัวรองรับ จะมีความบริสุทธิ์สูง พื้นที่ผิวประมาณ 500 ตารางเมตรต่อกรัม สามารถเตรียมได้จาก คาร์บอนแบลค (Carbon black)

2.4.6 ซีโอไลต์ (Zeolite)

สารประกอบ อะลูมินา-ซิลิเกต ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ หรือที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ ที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกที่มีรูปแบบและโครงสร้างของรูพรุนเฉพาะตัว จะเรียกว่าซีโอไลต์ ในสารประกอบนี้ อะลูมินา และ ซิลิกา จะยึดต่อกันด้วยโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า เพื่อที่จะรักษาจำนวนประจุให้เป็นกลาง จึงจำเป็นต้องมี Na^+ หรือ H^+ ยึดเข้ากับส่วน AlO^- ซึ่ง Na^+ และ H^+ ที่เพิ่มเติมเข้ามานี้จะเป็นตำแหน่งของไอออนบวกที่ทำการแลกเปลี่ยนได้ ถ้าหากไอออนบวกที่เกาะอยู่เดิมคือ H^+ ตำแหน่งต่างเหล่านี้ก็จะแสดงคุณสมบัติเป็นกรด

โดยทั่วไปขนาดของรูพรุนในซีโอไลต์ จะอยู่ในช่วง 3 ถึง 8 อังสตรอม หรือ 0.3 ถึง 0.8 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงเดียวกันกับขนาดของโมเลกุล ดังนั้น โมเลกุลใดก็ตามที่มีขนาดหน้าตัดใหญ่กว่าขนาดรูพรุนนี้ จะไม่สามารถแพร่เข้ามาในรูพรุนได้ ด้วยเหตุนี้ซีโอไลต์จึงได้ชื่อว่าเป็นตาข่ายดักโมเลกุล (Molecular sieves) [3]

2.4.7 ตัวรองรับชนิดอื่นๆ

ในบางครั้งจะมีการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นได้แล้ว ไปเคลือบลงบนตัวรองรับชนิดอื่นอีก ทั้งนี้ โดยมีจุดประสงค์หลายอย่างด้วยกัน เช่น การนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดไอ-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เสียจากรถยนต์ (Pt-Pd-Rh/Al_2O_3) ไปเคลือบลงบนโครงสร้างเซลามิคหรือโลหะที่เรียกกันว่า มอนะลิธ (Monolith) หรือ รวงผึ้ง (Honey comb) ทั้งนี้เพื่อความสะดวกในการขึ้นรูปและเพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการใช้งาน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาคายความร้อนสูง บางครั้งจะทำการเคลือบลงบน SiC เพื่อจะอาศัยคุณสมบัติในการระบายความร้อนได้ดีของ SiC ดึงเอาความร้อนออกจากเครื่องปฏิกรณ์

2.5 ตัวสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา (Promoters)

คำว่าตัวสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา จะหมายถึงสารที่เมื่อเติมเข้าไปในปริมาณเล็กน้อย ในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำให้ ความว่องไว การเลือกเกิดปฏิกิริยา หรือ เสถียรภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ในบางกรณี ตัวสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา อาจจะนำไปผสมเข้ากับสารตั้งต้นในปริมาณเล็กน้อย เพื่อให้ไปเกาะบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปนิยมแบ่งตัวสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา ออกเป็น 2 ชนิดด้วยกันคือ Textural promoters และ Structural promoters

2.5.1 Textural promoters

Textural promoters เป็นสารที่มีคุณสมบัติเฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ต้องการ สารนี้จะไปยับยั้งการรวมตัวของผลึกขนาดเล็กของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง Textural promoters จะทำหน้าที่แยกผลึกเล็กๆ ของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาให้อยู่ห่างออกจากกัน และไม่ให้เคลื่อนตัวเข้ามารวมกัน จึงเป็นการลดการสูญเสียพื้นที่ผิวในระหว่างการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างของ Textural promoters ได้แก่การเติมอะลูมินาปริมาณเล็กน้อยเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ซึ่งใช้ในการสังเคราะห์แอมโมเนีย หรือ การมีคลอไรด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เพื่อป้องกันการเกิดการรวมตัวของผลึกโลหะแพลทินัม

Textural promoters มักมีขนาดผลึกเล็กกว่าสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการทำงาน และจะต้องมีการกระจายตัวไปทั่วพื้นผิว และจะต้องไม่ทำปฏิกิริยา หรือเกิดสารละลายที่เป็นของแข็งกับสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา และควรมีจุดหลอมเหลวสูง การวิเคราะห์ว่าสารใดทำหน้าที่เป็น Textural promoters ได้หรือไม่นั้น ทำได้โดยการวัดพื้นที่ผิวของสารที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เช่นโลหะต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีและไม่มีตัวสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวนี้สามารถทำได้โดยวิธีการดูดซับทางเคมี

2.5.2 Electronic หรือ Structural promoters

Structural promoters มีลักษณะการทำงานที่ตรงข้ามกับ Textural promoters Structural promoters จะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา ในหลายๆกรณี หน้าที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของ Structural promoters จะเด่นชัดแต่ก็มีหลายกรณีเช่นเดียวกัน ที่ไม่สามารถทราบหน้าที่ที่แน่นอนได้ Structural promoters อาจมีหน้าที่ต่อไปนี้

1. คุณสมบัติความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวเองของโลหะหมู่อัลคาไลน์ ซึ่งผลของโลหะอัลคาไลน์จะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล นั่นคือ Li < Na < K < Rb < Cs ซึ่งเมื่ออะตอมมีขนาดใหญ่ขึ้นก็จะมีความเป็นด่างมากขึ้น

2. ก่อให้เกิดบริเวณที่เป็นด่าง

3. ทำให้บริเวณที่เป็นกรดมีสภาพเป็นกลาง ซึ่งเป็นการลดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ เช่น การเติมโลหะอัลคาไลน์ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา การจัดโครงสร้างใหม่ หรือ การดึงเอาไฮโดรเจนออกจากโมเลกุล โดยโลหะอัลคาไลน์นี้จะไปลดความเป็นกรดของอะลูมินาลง ทำให้การเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดโค้ก ต้องการบริเวณที่มีความเป็นกรดที่ปรากฏอยู่บนตัวรองรับ

4. ปรับคุณสมบัติการดูดซับของพื้นผิว

5. ช่วยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

6. ปรับคุณสมบัติทางกายภาพขององค์ประกอบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

7. ลดการระเหยขององค์ประกอบที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาโดยที่ตัวสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาจะเข้าไปรวมเป็นสารประกอบ

8. ป้องกัน หรือ ลดการเปลี่ยนวัฏภาค

นอกจากนี้สารบางตัวยังทำหน้าที่เป็นตัวช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยา โดยกลไกอื่น เช่น

1. ทำหน้าที่แบบสองอย่าง ซึ่งจะไปช่วยทำให้เกิดสารตัวกลาง ของปฏิกิริยาที่ต้องการ ดังเช่น เช่นการเติม คลอไรด์เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ที่ใช้ในกระบวนการจัดรูปใหม่

2. ทำให้เกิดความเสียหายขึ้นในโครงสร้างผลึก ซึ่งในบางกรณี ปฏิกิริยาจะเกิดบนบริเวณที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นจุดบกพร่องของผลึก

3. ช่วยให้สารตั้งต้นบางตัวมาเกาะบนพื้นผิวได้ดีขึ้น

4. ป้องกันสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา จากการเสื่อมเนื่องจาก ความเป็นพิษ (Poisoning) หรือ การเคลือบ (Fouling) เช่นการเติมโลหะ Re ลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ที่ใช้ในกระบวนการจัดรูปใหม่ เพื่อช่วยป้องกัน แพลทินัมจากการปกคลุมของโค้ก

2.6 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการเสื่อมสภาพด้วยเหตุผลหลายประการ โดยทั่วไปการเสื่อมสภาพแบ่งออกเป็น 4 ประเภทคือ ความเป็นพิษ การเคลือบ การสูญเสียพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา และการสูญเสีย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ในกรณีของโลหะการเสื่อมสภาพจะเกิดด้วยกันสองแบบ คือ การสูญเสียพื้นที่ผิว และการเป็นพิษ

ในระหว่างการใช้งาน ตังเร่งปฏิกิริยามีโอกาสที่จะเสื่อมสภาพด้วยกระบวนการหลายอย่างพร้อมๆกัน เช่น การเกิดการเคลือบไปพร้อมๆกับเกิดรวมตัวของสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา

2.6.1 การเคลือบ (Fouling)

เป็นการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากมีสารปนเปื้อน หรือ ผลิตภัณฑ์ลงไปปกคลุมบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ไม่ได้มีการเกิดเป็นพันธะทางเคมีอย่างแน่น โค้ก (Coke) เป็นตัวอย่างของการเคลือบชนิดหนึ่ง มักจะเกิดขึ้นได้ดีในภาวะที่เป็นการรีดิวซ์ โค้กนั้นประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน โดยปกติการเกาะของคาร์บอนบนโลหะจะมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนค่อนข้างต่ำ ปฏิกิริยาจำนวนมากสามารถทำให้เกิดการเกาะของคาร์บอนเช่นปฏิกิริยาการแตกโมเลกุล (Cracking Reaction) ปฏิกิริยาการจัดโครงสร้างใหม่ (Reforming Reaction) เป็นต้น

โดยทั่วไปภาวะของปฏิกิริยา ความดัน ธรรมชาติของสารไฮโดรคาร์บอน อุณหภูมิ และ อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา(การกระจายตัวของโลหะ และธรรมชาติของตัวรองรับ)จะส่งผลต่อการเกิดโค้ก กล่าวคือ

- ความดัน : เมื่อความดันลดลงปริมาณโค้กจะเพิ่มขึ้น
- ธรรมชาติของสารไฮโดรคาร์บอน : ปริมาณโค้กจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารไฮโดร-คาร์บอน และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น แต่จะไม่สัมพันธ์โดยตรงกับมวลโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอน
- อุณหภูมิ : เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาณโค้กจะเพิ่มขึ้น
- การกระจายตัวของโลหะ : เมื่อโลหะมีการกระจายตัวต่ำ จะเกิดโค้กได้ง่าย
- ธรรมชาติของตัวรองรับ : ตัวรองรับที่มีความเป็นกรดสูง จะทำให้เกิดโค้กได้ง่าย

2.6.2 การเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา (Poisoning of Metal Catalyst)

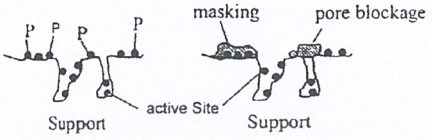
การสูญเสียความว่องเนื่องจากสารพิษนั้นมีได้หลายรูปแบบ เช่น

1. การดูดซับแบบผันกลับไม่ได้ หรือการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ ระหว่างสารพิษกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแข่งขันกันดูดซับแบบผันกลับได้ระหว่างสารพิษกับสารตั้งต้น
3. การที่สารพิษไปเหนี่ยวนำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนโครงสร้าง
4. การที่สารพิษไปขวางรูพรุนของตัวรองรับ ทำให้สารตั้งต้นไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้

การทำปฏิกิริยาของสารพิษนั้นอาจเป็นแบบเลือกเกิดหรือแบบไม่เลือกเกิด (Selective /Nonselective) ก็ได้ ความเป็นพิษแบบเลือกเกิด (Selective poisoning) คือ การที่สารพิษทำปฏิกิริยาเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยตรงกับตำแหน่งที่ว่องไว หรือตัวรองรับทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงหรือ เกิดการเสื่อมสภาพแบบถาวร ซึ่งในบางปฏิกิริยาจะเกิดการเสื่อมสภาพเกือบสมบูรณ์ เมื่อได้รับปริมาณสารพิษเพียงเล็กน้อย ส่วนความเป็นพิษแบบไม่เลือกเกิด (Nonselective poisoning) คือ การที่สารบางตัวเกิดการสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการบดบังตำแหน่งที่ว่องไวหรือไปขวางรูพรุน ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 2.11 การเกิดความเป็นพิษแบบเลือกเกิด (รูปซ้าย) โดยที่ P คือสารพิษ ส่วนรูปขวา แสดงการเกิดความเป็นพิษแบบไม่เลือกเกิด

2.6.3 การสูญเสียพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา

เป็นปรากฏการณ์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวโดยรวม หรือเฉพาะส่วนของบริเวณที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาลดลง ที่พบมากที่สุดคือการหลอมรวมตัว โดยมากพบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะและผ่านการใช้งานหรือพื้นสภาพที่อุณหภูมิสูง การหลอมรวมตัวเป็นกระบวนการที่ผลึกโลหะเล็กๆที่กระจายอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ เคลื่อนตัวเข้ามารวมกัน กลายเป็นผลึกขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้พื้นผิวที่ว่องไวสูญเสียไป ในบางครั้งการหลอมรวมตัวเป็นผลที่เกิดจากการที่ตัวรองรับเปลี่ยนโครงสร้าง โดยทั่วไปแล้วการหลอมรวมตัวจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆในสภาวะที่ใช้งานทั่วไป แต่ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงจะเกิดได้เร็วขึ้น

2.7 การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา

การเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เข้ามาเกี่ยวข้องนั้น มีกฎเกณฑ์ที่สำคัญคือสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งตัว จะต้องถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน ดังนั้นการทำความเข้าใจความสามารถในการดูดซับ จึงเป็นสิ่งที่สำคัญในการศึกษาปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เข้ามาเกี่ยวข้อง

2.7.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอน

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากการไหลผ่านชั้นฟิล์มมายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปตามรูพรุน
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Active site)
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว
5. การหลุดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา

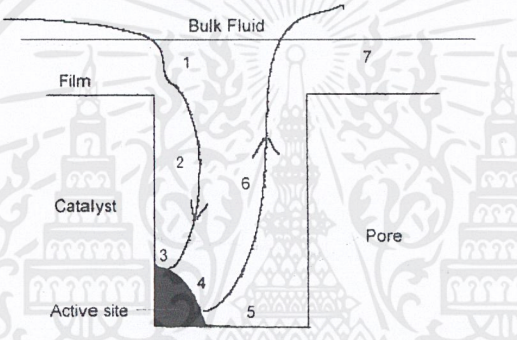
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มกลับไปยังของไหลที่ไหลผ่าน

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงแค่ขั้นตอนของการแพร่ของสาร เมื่อขั้นตอนการแพร่ของสารนี้ช้ากว่า ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (Diffusion limited หรือ Mass transport limited) เมื่ออัตราความเร็วถูกควบคุมโดยการแพร่ หมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ [9]



รูปที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

2.7.1.1 ลักษณะของปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยขั้นตอนการแพร่

1. อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยายกกำลังที่น้อยกว่าหนึ่ง
2. ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นได้ โดยทำให้การผสมดีขึ้น ทำให้ชั้นฟิล์มที่หุ้มตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่มีความหนาลดลง สารตั้งต้นจึงแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น
3. ถ้าทำการหาค่าคงที่ต่างๆของการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้สมการของอาร์เรเนียส จะพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิจะมีค่าต่ำและค่าพลังงานกระตุ้นที่วัดได้อาจจะมีค่าเพียง 10 ถึง 15 kJ/mol เนื่องจากอัตราเร็วในการแพร่ของแก๊สแปรผันกับ $T^{0.5}$ ไม่ใช่ exp(-Ea/RT) ดังเช่นในการเกิดปฏิกิริยา

2.7.1.2 ลักษณะของปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมี

1. อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือความเข้มข้น
2. อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสภาวะผสม
3. ค่าพลังงานกระตุ้นที่วัดค่าได้มักจะมีค่าสูงกว่า 25 kJ/mol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ถ้าหากการไหล ไหลผ่านด้วยความเร็วสูง ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่จะบาง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปได้ง่ายขึ้นและเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น แต่ถ้าของไหล ไหลช้า ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่จะมีความหนามากทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลำบากปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้งานไม่เต็มความสามารถ แต่ถ้าความเร็วสูงเกินไป เวลาที่สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะลดลง ปฏิกิริยาก็จะเกิดน้อยลง

ขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุน จะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง ดังนั้น บริเวณที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้าบริเวณที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาเหล่านั้น เป็นโลหะที่มีราคาแพงก็จะเป็นการสิ้นเปลือง ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนสูง หรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ บริเวณที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาจะอยู่บริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัว-เร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็ก หรือการออกแบบเป็นวงแหวนหรือกลีบ เป็นต้น

ขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบนบริเวณที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิดจะเกิดการแข่งขันการดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยจะมีค่าต่ำ ที่สภาวะที่เหมาะสมปริมาณสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

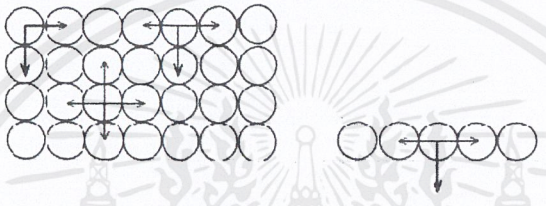
ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิว เป็นขั้นตอนที่สำคัญในการหาอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ในการทดลองเพื่อหาค่าตัวแปรทางจลนศาสตร์ (Kinetic parameter) ต่างๆ เช่นค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, Ea) จำเป็นต้องให้ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวนี้ เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา มิฉะนั้นค่าพลังงานกระตุ้นที่วัดได้ จะมีค่าที่ผิดไปจากความเป็นจริง การหลุดของผลิตภัณฑ์ จากบริเวณที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยามายังบริเวณของไหล จัดว่าเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการป้องกันไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดการทำปฏิกิริยาต่อไป เช่น ต้องการสังเคราะห์สารประกอบกรดคาร์บอกซิลิก บนบริเวณที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาแล้ว กรดนั้นควรที่จะหลุดออกจากบริเวณที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาโดยเร็ว มิฉะนั้นกรดอาจทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไป จนกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนขั้นตอนของการแพร่ของผลิตภัณฑ์ จากภายในรูพรุนออกมายังพื้นผิวและผ่านแผ่นฟิล์มออกไปนั้น จะมีลักษณะทำนองเดียวกันกับการแพร่ของสารตั้งต้นเข้ามา

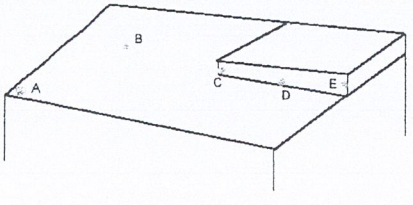
2.7.2 การดูดซับ

เมื่อพิจารณาแรงที่กระทำต่ออะตอม หรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิว และที่อยู่ภายใต้พื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.13 จะเห็นว่าอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิว จะมีแรงกระทำซึ่งไม่สมดุล เมื่อเปรียบเทียบกับอะตอม หรือไอออนที่อยู่ภายใน เนื่องด้วยความไม่สมดุลนี้ทำให้อะตอม หรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวจำเป็นต้องปรับตัวเอง ด้วยการดึงดูดเอาโมเลกุลของสารอื่นให้มาเกาะบนพื้นผิว ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าการดูดซับ



รูปที่ 2.13 แรงที่กระทำต่ออะตอมต่างๆกันในผลึกของแข็ง

โดยปกติแล้วผลึกของแข็งที่เตรียมขึ้น จะมีความไม่เป็นระเบียบของผลึกอยู่ นอกจากเหลี่ยมหรือมุมต่างๆที่เป็นรูปทรงเฉพาะของผลึกแล้ว อะตอมที่อยู่ที่ตำแหน่งเหลี่ยมหรือมุม จะมีจำนวนอะตอมข้างเคียงที่แตกต่างไปจากอะตอมที่อยู่บนระนาบ ดังนั้นความสามารถในการดูดซับจึงแตกต่างกันออกไป ด้วยเหตุนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จะสามารถทำปฏิกิริยาได้หลายรูปแบบพร้อมๆกัน ทำให้ค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แตกต่างไปจากค่าการเลือกเกิดปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ หากทราบว่าปฏิกิริยาที่ต้องการเลือกที่จะเกิดที่ตำแหน่งอะตอมใด ก็สามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาใดปฏิกิริยาหนึ่งมากกว่าปฏิกิริยาอื่นได้ เช่น ถ้าปฏิกิริยาที่ต้องการ ชอบที่จะเกิดบนตำแหน่งบนระนาบ (B) ก็ควรเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีผลึกขนาดใหญ่ เพื่อลดสัดส่วนของอะตอมที่อยู่ที่ขอบหรือมุม แต่ถ้าปฏิกิริยานั้นชอบที่จะเกิดกับอะตอมที่อยู่ที่ขอบ (D, E) หรือมุม (A, C) ก็ควรเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีผลึกขนาดเล็ก เพื่อเป็นการเพิ่มสัดส่วนของอะตอมที่อยู่ที่ขอบหรือมุม



รูปที่ 2.14 อะตอมที่ตำแหน่งต่างๆบนผลึกของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การดูดซับแบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบ ในรูปแบบที่หนึ่ง เกิดขึ้นจากแรงแวนเดอร์วาว (van der Waals) ระหว่างโมเลกุล การดูดซับเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาว เรียกว่าการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) ปรากฏการณ์นี้อาจกล่าวได้ว่าเป็นการควบแน่นของแก๊สบนพื้นผิวของแข็ง ลักษณะพิเศษคือจะไม่เกิดขึ้นในธรรมชาติของการทำปฏิกิริยาของของแข็ง ส่วนรูปแบบที่สองของการดูดซับ เรียกว่าการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) ซึ่งเป็นพันธะทางเคมีระหว่างโมเลกุลของแก๊สและอะตอมของของแข็ง ดังนั้นการเกิดการดูดซับทางเคมี จึงถือได้ว่าเป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ความรู้ทางอุณหพลศาสตร์ได้ทำนายว่า ปฏิกิริยาการดูดซับจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เนื่องจากการดูดซับนี้เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้เอง ดังนั้นตามทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ ค่าพลังงานกิบป์เสรี (Gibb's free energy, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) ต้องมีค่าเป็นลบ แต่การดูดซับเป็นการทำให้โมเลกุลมีระเบียบมากขึ้น ดังนั้นค่าเอนโทรปี (ΔS) จึงมีค่าเป็นบวก ดังนั้น ค่าพลังงานกิบป์เสรี จะมีค่าเป็นลบ ค่าเอนทาลปี (ΔH) จึงต้องมีค่าเป็นลบ อย่างไรก็ตามมีรายงานกล่าวถึงปรากฏการณ์ดูดซับที่เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน [8] เช่นการดูดซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิวของเหล็กที่มีซัลไฟด์อยู่ เนื่องจากการเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารที่ดูดซับแก๊สเอาไว้ อย่างไรก็ตามตัวอย่างประเภทนี้หาได้ยาก [9]

2.7.3 การดูดซับบนพื้นผิวโลหะ [10]

ในกรณีที่โมเลกุลหนึ่งจะเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยมีพื้นผิวโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โมเลกุลนั้นจะต้องถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของโลหะก่อน ในกรณีของโมเลกุลสองโมเลกุลทำปฏิกิริยากันอย่างน้อยหนึ่งโมเลกุล หรือสองโมเลกุลจะต้องเกิดการดูดซับทางเคมีบนพื้นผิว ผลของการเกิดการดูดซับทางเคมี เปรียบเสมือนกับการทำให้โมเลกุลเปลี่ยนไปอยู่ในสถานะที่ อิเล็กตรอนถูกกระตุ้น (Electronically excited state)

โลหะจะมีโครงสร้างเป็นผลึก และอะตอมที่อยู่บนพื้นผิวจะมีการเรียงตัวกันเป็นรูปทรงต่างๆใน 2 มิติ ซึ่งรูปทรงนี้จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและ Miller index ของพื้นผิวที่เปิดออกนั้น โลหะจำนวนมากที่ถูกนำมาใช้ทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีการจัดโครงสร้างแบบ Face centered cubic (fcc) นอกจากนี้ในทางปฏิบัติแล้ว โลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีโครงสร้างผลึกเป็นชนิด Polycrystalline คือ ประกอบด้วยผลึกเล็กๆจำนวนมาก ที่มีการวางตัวในมุมต่างๆกันอย่างไม่เป็นระบบ นอกจากนี้พื้นผิวที่ปรากฏภายนอกจะมีข้อบกพร่องอยู่เสมอ เช่นเกิดเป็นขั้นบันไดขึ้น หรือมีบางตำแหน่งที่อะตอมหายไป

การดูดซับบนพื้นผิวโลหะนั้นเกิดจากการที่อะตอมบนพื้นผิวโลหะ ยังมีวงโคจรของอิเล็กตรอน ที่ว่างอยู่ ซึ่งวงโคจรที่ว่างนี้สามารถรับอิเล็กตรอนจากสารที่ลงมาเกาะได้ เหตุผลนี้สามารถนำไปใช้อธิบายว่าทำไมสารประกอบบางชนิดเช่น กำมะถัน ไนโตรเจน และ คลอรีน ซึ่งเป็นสารที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ สามารถที่จะเกิดการดูดซับที่แข็งแรงเข้ากับพื้นผิวของโลหะ จึงเป็นการยับยั้งการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปลี่ยนแปลงพลังงานของโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยา และอะตอมของโลหะ เมื่อเกิดการดูดซับบนพื้นผิว สำหรับโมเลกุลที่อยู่ห่างออกไปจากพื้นผิวของโลหะจะมีค่าพลังงานศักย์เป็นศูนย์ ซึ่งค่าพลังงานนี้จะลดลงไปเรื่อยๆ เมื่อโมเลกุลเข้ามาใกล้อะตอมของโลหะมากขึ้นจนถึงค่าต่ำสุดค่าหนึ่ง ซึ่งถ้าโมเลกุลยังเคลื่อนตัวเข้าไปใกล้กว่านี้ ค่าพลังงานศักย์ของโมเลกุลจะสูงขึ้นอีก ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่มากที่สุดในขั้นตอนนี้คือ เอนทาลปีของการเกิดการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งมักมีค่าต่ำ และการเกิดการดูดซับทางกายภาพนี้ไม่ต้องการพลังงานกระตุ้นแต่อย่างใด

ความสามารถในการดูดซับทางเคมีขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนในชั้นที่อยู่นอกสุด โดยเฉพาะอย่างยิ่งอิเล็กตรอนที่ยังไม่มีคู่ ซึ่งธาตุที่อยู่ในบริเวณตอนกลางของอนุกรมแทรนซิชัน จะมีอิเล็กตรอนในชั้นนอกสุดที่ไม่มีคู่อยู่มาก จึงทำให้ธาตุเหล่านี้ดูดซับแก๊สได้มากชนิด ออกซิเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ จัดเป็นแก๊สที่ว่องไวในการดูดซับมาก แก๊สสองตัวนี้สามารถเกิดการดูดซับทางเคมีได้บนโลหะเกือบทุกตัว ความสามารถในการดูดซับทางเคมีของแก๊สชนิดหนึ่งกับโลหะชนิดหนึ่ง มักจะมีความสัมพันธ์กับความสามารถในการเกิดสารประกอบระหว่างแก๊สชนิดนั้นกับโลหะตัวนั้น ตัวอย่างเช่นความสามารถในการดูดซับออกซิเจนบนพื้นผิว กับความสามารถในการเกิดสารประกอบออกไซด์ ซึ่งโลหะทุกตัวสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ได้ จะมียกเว้นแต่โลหะทองคำ ซึ่งแม้ว่าจะเกิดเป็นสารประกอบ Au_2O_3 ได้ แต่สารประกอบนี้ไม่เสถียร ความสามารถในการดูดซับแก๊สไนโตรเจน จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการเกิดสารประกอบไนไตร์ทที่เสถียร

2.7.4 การดูดซับบนพื้นผิวของออกไซด์ [10]

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของออกไซด์นั้นยากกว่าการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของโลหะทั้งนี้เพราะเหตุผลหลายประการ เช่น

1. บนพื้นผิวของออกไซด์จะมีไอออนอยู่แล้วอย่างน้อยสองชนิดคือไอออนบวก (Cation) และไอออนลบ (Anion) โดยที่ไอออนแต่ละชนิดจะมีการกระจายตัวบนพื้นผิวที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังเป็นการยากที่จะบอกว่าการดูดซับนั้นเกิดขึ้นบนไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งหรือเกิดขึ้นบนไอออนทั้งสองชนิด

2. ออกไซด์สามารถเปลี่ยนโครงสร้างได้ เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป การเปลี่ยนโครงสร้างในที่นี้คือ การที่ไอออนบวกและไอออนลบมีการจัดเรียงตัวรูปแบบผลึกใหม่ ออกไซด์ในกลุ่มของธาตุ หมู่อัล-คาไลน์เอิรธ์ จะทนทานต่ออุณหภูมิสูงมาก ทำให้มีการนำออกไซด์ของธาตุในกลุ่มนี้ไปใช้กับงานที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง ส่วนออกไซด์ของโลหะแทรนซิชัน และธาตุหมู่ที่อยู่ถัดจากโลหะแทรนซิชันนั้นสามารถสูญเสียออกซิเจนออกจากโครงสร้างไปได้ถ้าหากนำมาเผาให้ร้อนในสุญญากาศ

3. ออกไซด์ที่นำมาใช้งานในทางปฏิบัตินั้นมักจะเป็นออกไซด์ที่ประกอบด้วยโลหะตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปทำให้ยากต่อการบ่งบอกองค์ประกอบบนพื้นผิว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยออกไซด์ของโลหะนั้น จะขึ้นอยู่กับชนิดของออกไซด์ว่าเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) หรือ ฉนวนไฟฟ้า (Insulator) ด้วย

2.8 การลดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน

แหล่งกำเนิดที่สำคัญของ สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน จะมาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงภายในรถยนต์ ซึ่งถือว่าเป็นแหล่งกำเนิดที่มีการเคลื่อนที่ (Mobile sources) และจากโรงงานไฟฟ้า หรือโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งถือว่าเป็นแหล่งกำเนิดที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลง หรือ เป็นแหล่งกำเนิดที่คงที่ (Stationary sources)

สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน เกิดจากการรวมกันของออกซิเจน และไนโตรเจนในอากาศที่อุณหภูมิสูงกว่า 1500 องศาเซลเซียส ในระหว่างปฏิกิริยาการเผาไหม้ แต่ถ้าหากเชื้อเพลิงนั้นมีสารประกอบไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน จะเกิดขึ้นได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำกว่าในกระบวนการออกซิเดชัน

ไอเสียที่ได้จากแหล่งกำเนิดต่างๆประกอบด้วย เขม่า คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ซึ่งสารเหล่านี้ล้วนส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งสิ้น ไนตรัสออกไซด์ (N_2O) เป็นสารที่ส่งผลกระทบให้โลกร้อนขึ้น หรือเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Green house effect) สูง เนื่องจากสามารถดูดจับแสงอินฟราเรดได้เป็นอย่างดี ไนตริกออกไซด์ และ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ นั้นเป็นองค์ประกอบที่ทำให้เกิดฝนกรด เพราะ เมื่อมันผสมกับไอน้ำในก้อนเมฆ จะกลายเป็นกรดไนตริก และกรดซัลฟูริกตามลำดับ ยิ่งไปกว่านั้น สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน ยังส่งเสริมการเกิดโอโซนที่ระดับพื้นผิวโลก (Ground level ozone) หรือเกิดหมอกของสารเคมีมาปกคลุม (Photochemical smog) โดยการทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอน

หนึ่งในวิธีการที่จะลด สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน คือการปรับปรุงกระบวนการเผาไหม้ให้ดีขึ้น หรือนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนที่ออกมา แต่ในการบำบัดไอเสียที่ออกจากแหล่งกำเนิดอย่างโรงงานอุตสาหกรรม หรือโรงไฟฟ้านี้ ง่ายกว่าการบำบัดไอเสียที่ออกจากรถยนต์ ทั้งนี้เพราะ แหล่งกำเนิดที่อยู่กับที่เหล่านี้มักจะทำงานที่สภาวะคงที่ ไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงมากนัก สามารถที่จะควบคุมอุณหภูมิการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8.1 ปฏิกิริยาการไม่เลือกที่จะลดไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Nonselective Catalytic Reduction of NO_X, NSCR)

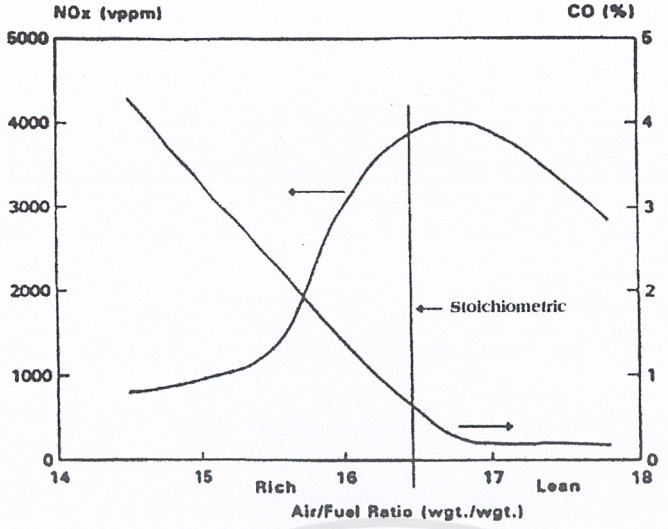
เทคนิคยุคแรกที่ใช้ในการควบคุมปริมาณสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน จากเครื่องยนต์ และโรงงานผลิตกรดไนตริก คือการลดปริมาณออกซิเจนลง โดยการควบคุมให้การเผาไหม้ทำในช่วงใกล้กับ Stoichiometric ratio โดยการเติมไฮโดรคาร์บอน หรือแก๊สปล่อยทิ้งเข้าไปร่วมในการเผาไหม้ เพื่อลดปริมาณออกซิเจนลง ในรูปที่ 2.15 จะเห็นว่าสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนจะเกิดมาก เมื่อปริมาณออกซิเจนมากกว่าเล็กน้อย ส่วนปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจน แต่จะลดได้ในระดับหนึ่งเท่านั้น

เนื่องจากเครื่องยนต์จะต้องทำงานในสภาวะที่ใกล้ Stoichiometric ดังนั้นปฏิกิริยาเคมีต่างๆที่เกิดขึ้นจึงคล้ายคลึงกับกรณีของวิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีแบบ Automotive three-way catalyst technology ส่วนที่แตกต่างจากระบบเคลื่อนที่ คือสภาวะที่ดำเนินการ (อุณหภูมิ การดำเนินการที่สภาวะเสถียร สิ่งที่ได้ออกมาจากกระบวนการ และอายุการใช้งาน)

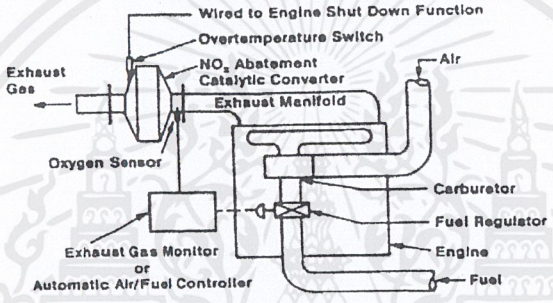
ปริมาณสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน และ คาร์บอนมอนอกไซด์ ที่ปล่อยออกมาต้องมีการควบคุมการปล่อยทิ้ง ในบางครั้งต้องควบคุมปริมาณไฮโดรคาร์บอนด้วย ในการที่จะให้ได้การเปลี่ยนแปลง (Conversion) สูง เครื่องยนต์นั้นควรจะมีอุปกรณ์ซึ่งควบคุมแบบป้อนกลับเพื่อจะรักษาการดำเนินงานของเครื่องยนต์ให้ใกล้ Stoichiometric ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาลำดับที่ 2 อาจจะเติมเข้าไปพร้อมกับฉีดอากาศเพื่อที่จะลด คาร์บอนมอนอกไซด์ และ ไฮโดรคาร์บอน ที่จะปล่อยออกมา ชนิดของตัวเร่งที่ใช้คือ Pt ปริมาณ 0.1 ถึง 0.5 เปอร์เซ็นต์ บวกกับโรเดียม (Rh) บนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงคือแกรมมาอะลูมินา ที่เคลือบบน 200 ถึง 400 cpsi เซรามิคฮั่นนี่โคม อย่างไรก็ตามจะต้องใช้เม็ดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คล้ายกับองค์ประกอบในการดำเนินการ โดยปรกติ เครื่องปฏิกรณ์จะดำเนินการในช่วง ความเร็วเชิงสเปซ 50,000 ชม$^{-1}$ ถึง 100,000 ชม$^{-1}$ ในช่วงอุณหภูมิ 450 ถึง 900 องศาเซลเซียส

ในรูปที่ 2.17 จะเห็นว่าประสิทธิภาพในการกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนจะดีมากในช่วงที่มีออกซิเจนไม่เพียงพอในการเผาไหม้ และเมื่อปริมาณออกซิเจนมากเกินพอ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถลดปริมาณสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนได้เลย ทั้งนี้เพราะถ้ามีออกซิเจนอยู่ไฮโดรคาร์บอน จะเลือกทำปฏิกิริยากับออกซิเจนมากกว่าสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน ถ้าต้องการกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนออกให้มากที่สุด ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรคาร์บอนที่หลุดออกมาจะเพิ่มขึ้น ดังนั้น ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกำจัด คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรคาร์บอน หลังจากที่ได้กำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนออกไปแล้ว

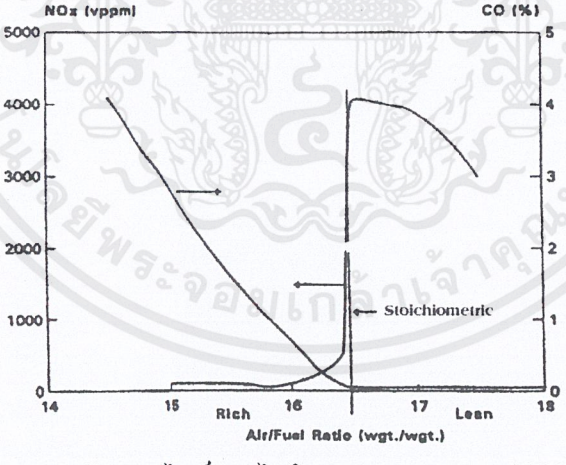
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้แก๊สธรรมชาติ



รูปที่ 2.16 ตัวอย่างการติดตั้งระบบกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน เข้ากับแหล่งกำเนิดที่คงที่



รูปที่ 2.17 ประสิทธิภาพการกำจัดออกไซด์ของไนโตรเจน ของระบบปฏิกิริยาการไม่เลือกที่จะลดไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.8.2 ปฏิกิริยาการเลือกที่จะลดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction of NO_X, SCR)

ปฏิกิริยาการเลือกที่จะลดไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้มีการค้นพบเป็นครั้งแรกในปีคริสต์ศักราช 1957 ว่า แอมโมเนียสามารถเลือกทำปฏิกิริยากับสารประกอบออกไซด์ของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนโตรเจน แล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นไนโตรเจน บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมในสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ ปฏิกิริยาหลักที่ต้องการได้คือ

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \longrightarrow 4N_2 + 6H_2O$$
$$4NH_3 + 2NO_2 + O_2 \longrightarrow 3N_2 + 6H_2O$$

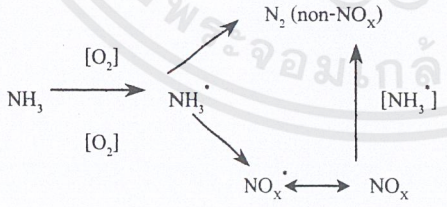
ปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการคือปฏิกิริยาการเกิด N_2O เนื่องจาก N_2O เป็นสารที่ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก

$$2NH_3 + 2O_2 \longrightarrow N_2O + 3H_2O$$

ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 100 ถึง 200 องศาเซลเซียส แอมโมเนียสามารถทำปฏิกิริยากับ NO_2 แล้วได้ NH_4NO_3

$$2NH_3 + 2NO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4NO_3 + NH_4NO_2$$

ซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถหลีกเลี่ยงได้โดยใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 200 องศาเซลเซียส แนวโน้มสำหรับการเกิด NH_4NO_3 สามารถทำให้เกิดน้อยที่สุดโดยการควบคุมไอของแก๊ส NO_2 ให้น้อยกว่าปริมาณของแอมโมเนียที่จำเป็นในการทำปฏิกิริยาแบบ Stoichiometric กับ NO_X (อัตราส่วนโดยโมล = 1:1) ในการทำนี้จะทำให้เกิดแอมโมเนียที่มากเกินเพียงเล็กน้อยซึ่งสามารถทำให้หลุด (Slip) จากถังทำปฏิกิริยาได้



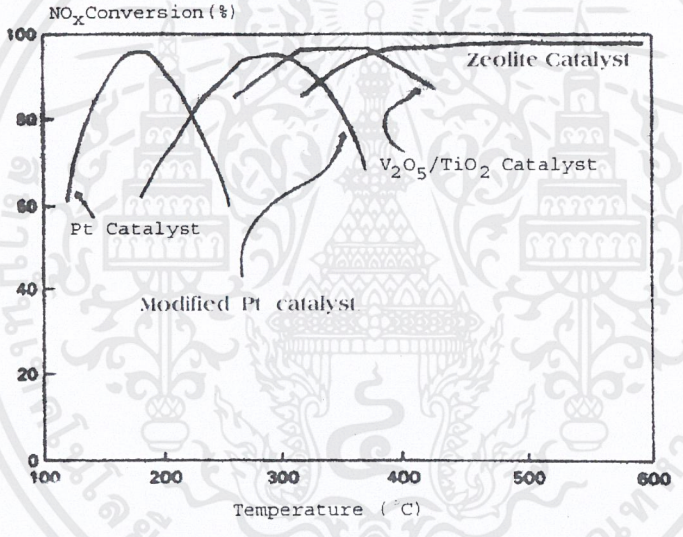
รูปที่ 2.18 แสดงแผนภาพปฏิกิริยาหลักที่เกี่ยวข้องในระบบปฏิกิริยาการเลือกที่จะลดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อมีซัลเฟอร์อยู่ในแก๊สเชื้อเพลิง (Flue gas) เช่นในโรงงานไฟฟ้า หรือในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเชื้อเพลิงเหลว เช่น Distillate หรือ ดีเซล จะเกิดการออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ไปเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ทำให้เกิดกรดซัลฟูริกเมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทำปฏิกิริยาของแอมโมเนียกับซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ จะได้เป็นแอมโมเนียมซัลเฟต และ/หรือ แอมโมเนียมไฮโดรเจนซัลเฟต ซึ่งขึ้นอยู่กับความสกปรกของอุปกรณ์ของกระบวนการช่วงปลาย (down stream process) เช่น เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger) ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพลดลง การประยุกต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาการเลือกที่จะลดไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้เริ่มมีตั้งแต่ก่อนปีคริสต์ศักราช 1970 เมื่อเริ่มมีการควบคุมปริมาณ สารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน ที่ปล่อยออกมาสู่บรรยากาศ สำหรับแหล่งกำเนิดที่คงที่

เทคโนโลยีของแพลทินัมไม่เหมาะสำหรับช่วงอุณหภูมิมากกว่า 250 องศาเซลเซียส เนื่องจากจะมีการเลือกสำหรับการลดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน ต่ำที่อุณหภูมิสูงๆ ดังนั้น จึงได้มีการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะขึ้น ในรูปที่ 2.19 จะเป็นการเปรียบเทียบช่วงอุณหภูมิที่ดำเนินการ สำหรับเทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆสำหรับปฏิกิริยาการเลือกที่จะลดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.19 ช่วงอุณหภูมิการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจน

จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะมีการเลือกที่จะทำปฏิกิริยาต่ำที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 / Al_2O_3 จะถูกใช้เป็นอันดับแรก แต่อย่างไรก็ตามมันจะว่องไวในการทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ เนื่องจาก อะลูมินาทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ เป็นอะลูมิเนียมซัลเฟต และจะสูญเสียความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ซึ่งปัญหานี้เองจึงนำไปสู่การพัฒนาแก้ไข โดยใช้ TiO_2 ซึ่งไม่ทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์เป็นตัวรองรับ V_2O_5 ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่าและช่วงเวลายาวกว่าแพลทินัม สุดท้ายเมื่อไม่นานมานี้ก็ได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ (Zeolite) ที่ทำหน้าที่ได้ที่อุณหภูมิสูงๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งที่ใช้ในปฏิกิริยา SCR สามารถเตรียมขึ้นมาในลักษณะที่แตกต่างกัน บ้างก็ขึ้นรูปเป็นเม็ดหรือ เป็นอนุภาคที่มีลักษะเหมือนกัน ในขณะที่ชนิดอื่นๆจะเคลือบอยู่บน Parallel metal plates หรือ เซรามิคที่มีโครงสร้างเป็นแบบรวงผึ้ง สำหรับรูปร่างที่เหมาะสมนั้นขึ้นอยู่กับการนำไปประยุกต์ใช้

เนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดนั้น แสดงคุณสมบัติแตกต่างกันตามอุณหภูมิ การออกแบบจึงควรให้มีความยืดหยุ่นในการเลือกในด้านของประสิทธิภาพ โครงสร้าง และระบบดำเนินการที่เหมาะสม องค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งและช่วงอุณหภูมิอาจจะจำแนกได้ดังนี้

- อุณหภูมิต่ำ (170 – 250 องศาเซลเซียส) : แพลทินัม
- อุณหภูมิปานกลาง (300 – 450 องศาเซลเซียส) : วานาเดียม
- อุณหภูมิสูง (350 – 600 องศาเซลเซียส) : ซีโอไลท์

2.8.3 ปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยสารไฮโดรคาร์บอนในสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ (Selective reduction of NO by hydrocarbon under lean-burn condition)

การนำเอาสารไฮโดรคาร์บอนมาใช้ประโยชน์เป็นตัวรีดิวซ์ ในการกำจัดแก๊สไนตริก-ออกไซด์ในสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ แทนการใช้แอมโมเนียในโรงงานอุตสาหกรรม และโรงไฟ-ฟ้า เนื่องจากแอมโมเนียนั้นมีราคาแพงกว่า และยังต้องการการควบคุมหรือการจัดเก็บที่พิเศษ รวมทั้งระบบการวัดที่สลับซับซ้อน เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงการรั่วไหลของแอมโมเนีย

ในคริสต์ศักราช 1990 ได้มีการค้นพบว่า อัลเคนและอัลคีน สามารถกำจัดแก๊สไนตริก-ออกไซด์ได้ในสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการ [5]

$$C_xH_y + 2NO + [y/4+(x-1)]O_2 \longrightarrow N_2 + y/2H_2O + xCO_2$$

ในปัจจุบันสามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในโครงงานออกได้เป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ ซีโอไลต์ โลหะออกไซด์ และโลหะมีตระกูล แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ก็ยังมีข้อบกพร่อง จึงต้องมีการพัฒนาเพื่อให้สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
งานวิจัยที่ผ่านมา

A.Obuchi และคณะ (1993) [11] ได้ทำการทดลองหาสมรรถนะในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3, Ir/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3 และ Ru/Al_2O_3 ในปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ด้วยสารไฮโดรคาร์บอน จากการทดลองพบว่า แพลทินัม และโรเดียม จะให้ความว่องไวในการเปลี่ยนไนตริกออกไซด์สูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิต่ำในช่วง 200 ถึง 300 องศาเซลเซียส ไม่ว่าการทดสอบโดยใช้แก๊สเสียที่ผสมขึ้น หรือใช้แก๊สเสียจากเครื่องยนต์ดีเซลจริงก็ตาม และ พบว่า $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ และ Pt/Al_2O_3 จะให้ความว่องไว และความทนทานสูงกว่า Cu/ZSM-5 เมื่อทดสอบแก๊สเสียจากเครื่องยนต์ดีเซล อย่างไรก็ตามจะเกิดแก๊สไนตรัสออกไซด์มากกว่าแก๊สไนโตรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3

M.Sasaki และคณะ (1992) [12] ได้ศึกษาบทบาทของออกซิเจนในปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์โดยโพรเพน บนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา โดยทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพน และปฏิกิริยาออกซิเดชันของไนตริกออกไซด์ จากการทดลองสรุปว่าในกรณีของอะลูมินา ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไนตริกออกไซด์ จะมีบทบาทสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์โดยรวม และในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนบางส่วนจะเป็นขั้นตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยโพรเพน

T.Tanaka และคณะ (1994) [13] ได้นำเทคนิค Fourier transform infrared Spectrometry (FT-IR) มาใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยโพรพีน บนตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมบนตัวรองรับซิลิกาพบว่ามี organic nitro species, nitrite species และ carbonyl species เกิดขึ้นบนผิว โดยสปีชีส์เหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจน และไนโตรเจนไดออกไซด์ เกิดเป็นไนโตรเจน ไนตรัสออกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ แต่จะไม่สามารถทำปฏิกิริยากับ ไนตริกออกไซด์ และ โพรพีน นอกจากนี้ยังเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาไว้ว่า สารไฮโดรคาร์บอนจะทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของไนตริกออกไซด์ เกิดเป็น nitro species และ nitrite species จากสปีชีส์เหล่านี้มีบางส่วนเปลี่ยนไปเป็น carbonyl species ได้ และแก๊สไนโตรเจนเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนไดออกไซด์กับ carbonyl species และเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับ nitro species หรือ nitrite species

R.Brurch และคณะ (1994) [14] ได้นำเทคนิค temporal analysis of products (TAP) มาใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ในสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ บนตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา เพื่อทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจากการทดลองโดยใช้ คาร์บอนมอนออกไซด์ ไฮโดรเจน หรือ โพรพีน เป็นตัวรีดิวซ์ จึงได้เสนอว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาหลักประกอบด้วย 2 ขั้นตอนพื้นฐาน คือตัวรีดิวซ์ จะทำหน้าที่รีดิวซ์แพลทินัม ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาการสลายไนตริกออกไซด์ บนแพลทินัมที่ถูกรีดิวซ์เหล่านี้ ในขั้นตอนของปฏิกิริยาการสลายไนตริกออกไซด์ พบว่าออกซิเจนอะตอมของแก๊สไนตริกออกไซด์จะค้างอยู่บนผิวของแพลทินัม และกีดกันไม่ให้แก๊สไนตริกออกไซด์ลงไปบนพื้นผิวแพลทินัม และทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวแพลทินัมได้นอกจากนี้ยังพบว่าที่สภาวะเดียวกัน โพรพีน จะเป็นตัวรีดิวซ์ ที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าทั้ง คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน

J.Tillaart และคณะ (1996) [15] ได้ศึกษาผลของ Noble metal precursor และ ตัวรองรับที่เป็นออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมาจาก Tetraamine platinum (II) hydroxide precursor โดยใช้ตัวรองรับเป็น Base metal doped alumina จะให้ความว่องไวสูงสุด

M.Inaba และคณะ (1996) [16] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยโพรเพนในสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO_2, Pt/Al_2O_3, Al_2O_3 และการผสมทางกายภาพระหว่าง Pt/SiO_2 กับ Al_2O_3 พบว่า Pt/SiO_2 ไม่ให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์ เกิดเป็นแก๊สไนโตรเจน และ แก๊สไนตรัสออกไซด์ ที่ อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส Al_2O_3 จะเร่งปฏิกิริยารีดักชันไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียสเท่านั้น โดยจะไม่เกิดแก๊สไนตรัสออกไซด์ขึ้น ของผสมทางกายภาพของ Pt/SiO_2 กับ Al_2O_3 จะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ เหมือนกับของ Pt/SiO_2 โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อขนาดของเม็ดมีขนาดเล็กสุดท้ายจึงสรุปว่า ปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์ เกิดจากขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องบนแพลทินัม และอะลูมินา และเสนอว่าสปิลโอเวอร์ (spillover) ผ่านแก๊สเฟสจากแพลทินัม ไปสู่อะลูมินา หรือในทางกลับกัน หรือการเกิดปฏิกิริยา homogeneous oxidation สามารถนำมาอธิบายผลการทดลองนี้ได้

R.Burch และคณะ (1996) [17] ได้ศึกษาเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยา และการเกิดของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา C_3H_6-NO-O_2 และปฏิกิริยา NO-H_2 ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 กับปฏิกิริยาการสลายไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเรียงลำดับตามนี้ ปฏิกิริยา NO-H_2 >> ปฏิกิริยาการสลายไนตริกออกไซด์ >ปฏิกิริยา C_3H_6-NO-O_2 จึงสรุปว่าปฏิกิริยาสลายของไนตริกออกไซด์สามารถกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 ได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่จำเป็นต้องกล่าวถึง Specific surface intermediate (เช่น Organonitro compound, Isocyanate เป็นต้น)

R.Burch และคณะ (1996) [18] ได้ศึกษาปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยสารไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al_2O_3 สังเกตการเกิดแก๊สไนตรัสออกไซด์ขึ้น เมื่อใช้เฮปเทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โพรพีน และ โทลูอีน เป็นตัวรีดิวซ์แก๊สไนตรัสออกไซด์ขึ้น พบว่ามีแก๊สไนตรัสออกไซด์เกิดขึ้นเมื่อใช้โทลูอีน เป็นตัวรีดิวซ์

L.Chen และคณะ (2000) [19] ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆคือ Co/Al_2O_3, Ag/Al_2O_3, Cu/Al_2O_3, Ga_2O_3/Al_2O_3 และ Sn/Al_2O_3 โดยเปรียบเทียบการลดไนตริกออกไซด์ ด้วยโพรเพนภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ พบว่า Co/Al_2O_3 มีประสิทธิภาพในการลดไนตริกอกไซด์ได้มากที่สุด และได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับปริมาณของ Co ในตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Al_2O_3 ที่เหมาะสมพบว่าปริมาณของ Co ที่ดีที่สุดคือ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ Co/Al_2O_3 ซึ่งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ไนตริกออกไซด์ได้มากที่สุด แต่หากในสภาวะนั้นมีไอน้ำอยู่ประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงไนตริกออกไซด์จะลดลง หากจะให้ได้ประสิทธิภาพสูงเท่าเดิมจะต้องเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิบัติการสูงขึ้น แต่ก็ได้แก้ไขโดยการเติม Sn ลงไป 2 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของ Co/Al_2O_3 ทำให้เสถียรภาพทางด้านอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น และก็จะไปลดผลกระทบของน้ำต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ด้วยสารไฮโดรคาร์บอน ส่วนใหญ่จะเป็นโลหะแพลทินัม ซึ่งให้ผลของการกำจัดไนตริกออกไซด์ไม่สูงนักแต่ทนต่อสภาวะต่างๆ และสำหรับโลหะอื่นๆเช่น Co ให้ผลของการกำจัดไนตริกออกไซด์ค่อนข้างสูงแต่ไม่ทนต่อไอน้ำและซัลเฟอร์ จึงเห็นสมควรว่าน่าจะทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมโดยการเพิ่มโลหะต่างๆลงไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

การทดลอง

ในการวิจัยนี้เป็นการศึกษา โลหะลำดับที่สองบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ให้สามารถรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ได้มากขึ้น และอุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิบัติการที่ต่ำลง รวมทั้งมีช่วงในการปฏิบัติการได้กว้างขึ้น โดยดูจากประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ในปฏิกิริยาการเลือกรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ด้วยสารไฮโดรคาร์บอน สำหรับสภาวะที่มีออกซิเจนมากเกินพอ โดยใช้โพรเพนเป็นตัวรีดิวซ์ ในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ การทดลองแบ่งเป็นสามขั้นตอน คือ

1. การเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆบนตัวรองรับอะลูมินา และ ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมกับโลหะต่างๆบนตัวรองรับอะลูมินา
2. การวัดความว่องไวและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น
3. การเปรียบเทียบผลที่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัว

โดยรายละเอียดสำหรับการทดลองเป็นดังนี้

4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆบนตัวรองรับอะลูมินา และ ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมกับโลหะต่างๆบนตัวรองรับอะลูมินา

4.1.1 สารเคมีที่ใช้

1. อะลูมินา (γ-Al_2O_3)
2. ไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลทิเนตโฟร์เฮกซะไฮเดรท (Hydrogen Hexachloro-Platinate (IV) Hexahydrate, $H_2PtCl_6.6H_2O$)
3. แอมโมเนียมพาราทังสเตท (Ammonium (para)-Tungstate,$(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$)
4. โครเมียมทรีไนเตรทโนนาไฮเดรท (Cromium (III) Nitrate Nonahydrate, $CrN_3O_9.9H_2O$)
5. โคบอลท์ทูอะซิเตรทเตตระไฮเดรท (Coballt(II)AcetateTetrahydrate,$Co(CH_3COO)_2.4H_2O$)
6. คิวปริกไนเตรตไตรไฮเดรท (Cupric Nitrate Trihydrate, $CuN_2O_6.3H_2O$)
7. นิกเกิลทูไนเตรทเฮกซะไฮเดรท (Nickel (II) Nitrate Hexahydrate, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$)

4.1.2 การเตรียมตัวรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำอะลูมินาซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลม มาบดแล้วทำการแยกเอาเฉพาะขนาด 40/60 เมช จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำที่ล้างนั้นใส แล้วจึงนำไปอบให้แห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวรองรับมาเผาในอากาศนิ่งที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยอัตราการให้ความร้อนเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

4.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการเตรียมจะใช้การเตรียมแบบเคลือบฝังชนิดแห้ง (Dry impregnation)

4.1.3.1 การเตรียมแพลทินัม บนตัวรองรับอะลูมินา

1. คำนวณปริมาณของสาร ไฮโดรเจน เฮกซะคลอโรแพลทิเนตโฟร์ เฮกซะไฮเดรทสำหรับเตรียมแพลทินัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก บนตัวรองรับอะลูมินา 2.0 กรัม แล้วนำมาปรับปริมาตรให้เป็น 2.0 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2. นำตัวรองรับ 2.0 กรัม มาใส่ในขวดรูปชมพู่ แล้วหยดสารละลายที่เตรียมในข้อ 1 ลงไปให้ทั่ว จากนั้นนำตัวรองรับที่ทำการหยดสารละลายของโลหะลงไปแล้วมารวมกัน ทิ้งไว้ในบรรยากาศเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อให้สารละลายแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้อย่างสม่ำเสมอ

3. หลังจากทิ้งไว้ 6 ชั่วโมง นำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเผาในบรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในอัตราการไหลของอากาศ 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

4.1.3.2 การเตรียม โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา

1. คำนวณปริมาณของสาร ที่ใช้สำหรับเตรียม 2 เปอร์เซ็นต์ของโลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา 2 กรัม แล้วนำมาปรับปริมาตรให้เป็น 2 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2. นำตัวรองรับ 2 กรัม มาใส่ในขวดรูปชมพู่ แล้วหยดสารละลายที่เตรียมจากขั้นที่ 1 ลงไปให้ทั่ว จากนั้นนำตัวรองรับที่ทำการหยดสารละลายของโลหะลงไปแล้วมารวมกัน ทิ้งไว้ในบรรยากาศเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. หลังจากทิ้งไว้ 6 ชั่วโมง นำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในอัตราการไหลของอากาศ 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

4.1.3.3 การเตรียมโลหะต่างๆ ร่วมกับ แพลทินัม บนตัวรองรับอะลูมินา

1. คำนวณปริมาณของสาร ที่ใช้สำหรับเตรียม 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโลหะต่างๆกับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจนเฮกซะคลอโรแพลทิเนตโฟร์เฮกซะไฮเดรทสำหรับ เตรียมแพลทินัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ อะลูมินา 2.0 กรัม นำมาผสมกันแล้วปรับปริมาตรให้เป็น 2.0 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น

2. นำตัวรองรับ 2.0 กรัม มาใส่ในขวดรูปชมพู่ แล้วหยดสารละลายที่เตรียมในข้อ 1 ลงไปให้ทั่ว จากนั้นนำตัวรองรับที่ทำการหยดสารละลายของโลหะลงไปแล้วมารวมกัน ทิ้งไว้ในบรรยากาศเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. หลังจากทิ้งไว้ 6 ชั่วโมง นำไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในอัตราการไหลของอากาศ 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

4.2 การวัดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

4.2.1 สารเคมีที่ใช้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น
2. แก๊สไนตริกออกไซด์
3. แก๊สโพรเพน
4. แก๊สออกซิเจน
5. แก๊สฮีเลียมความบริสุทธิ์สูง
6. แก๊สไฮโดรเจน
7. แก๊สออกซิเจน

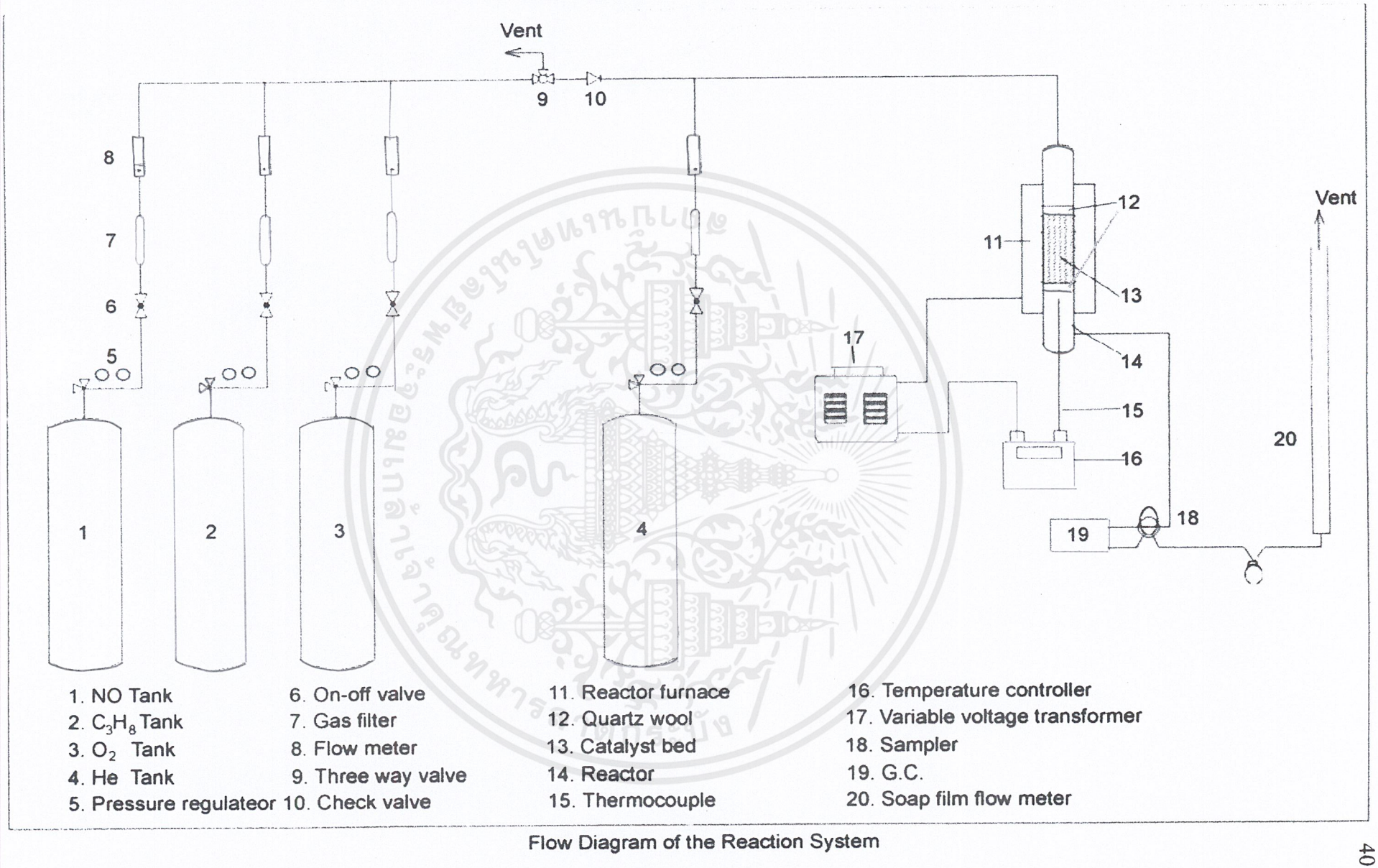
4.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ส่วนที่ใช้ควบคุมปริมาณของแก๊ส ส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ (เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.6 ซม.) ส่วนที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส และตัวที่ใช้ควบคุมอุณหภูมิ

2. เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ

- Shimadzu GC-8APT มี Molecular sieve 5A คอลัมน์ ใช้สำหรับวิเคราะห์ แก๊ส ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และไนโตรเจน
- Shimadzu GC-8AIT มี Porapak-Q คอลัมน์ ใช้สำหรับวิเคราะห์แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และโพรเพน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Flow Diagram of the Reaction System

รูปที่ 4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ทำการทดลอง

4.2.3 ขั้นตอนการทดลอง

1. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ใน quartz tube 0.1 กรัม แล้วต่อเข้ากับส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ พร้อมกับเปิดเครื่อง GC เพื่อให้เครื่องเข้าสู่สภาวะคงตัว

2. รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อนเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

3. หลังจากรีดิวซ์แล้วใช้แก๊สฮีเลียมไล่แก๊สไฮโดรเจนที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เป็นเวลา 10 นาที จึงออกซิไดซ์กลับที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที

4. หลังจากออกซิไดซ์ ทำการลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ระหว่างนั้นใช้แก๊สฮีเลียมไล่แก๊สออกซิเจนที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ออก จนถึงอุณหภูมิห้อง

5. ที่อุณหภูมิห้อง ปรับอัตราการไหลของแก๊สไนตริกออกไซด์ เป็น 20 มิลลิลิตรต่อนาที

6. ปรับอัตราการไหลของ โพรเพน รวมกับ แก๊สไนโตรเจนออกไซด์เป็น 10 มิลลิลิตรต่อ 23 วินาที

7. ปรับอัตราการไหลของ แก๊สออกซิเจน รวมกับ โพรเพน และ แก๊สไนโตรเจนออกไซด์ให้ได้ 10 มิลลิลิตรต่อ 5.12 วินาที

8. ปรับอัตราการไหลของแก๊สรวมให้ได้ 200 มิลลิลิตรต่อนาทีด้วยแก๊สฮีเลียม

9. ปล่อยแก๊สผสมที่ปรับอัตราการไหลได้แล้วเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์

10. วิเคราะห์แก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ด้วยเครื่อง แก๊สโครมาโตรกราฟที่อุณหภูมิต่างๆ

11. นำค่าพื้นที่ของไนโตรเจน และ ค่าพื้นที่ของโพรเพน ที่ได้จากเครื่อง แก๊สโครมาโตรกราฟมาคำนวณ เพื่อหาปริมาณการเปลี่ยนแปลงของ ไนตริกออกไซด์ ไปเป็นแก๊สไนโตรเจน กับ แก๊สออกซิเจน และ การเปลี่ยนแปลงของโพรเพน ที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 4-1 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

แก๊สไนตริกออกไซด์	1000 ppm
แก๊สโพรเพน	1000 ppm
แก๊สออกซิเจน	มากเกินพอ 5 vol%
แก๊สฮีเลียม	(ใช้สำหรับเจือจางแก๊สสายป้อน)
ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ	100-600 ^{o}C
อัตราการไหลของแก๊สรวม	200 ml/min

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

ผลการทดลอง

ต่อจากนี้จะเป็นการกล่าวถึงการวิจัยเพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัม บนตัวรองรับ อะลูมินา สำหรับการออกซิไดซ์โพรเพน และ การรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ตามลำดับ โดยปฏิกิริยานี้ดำเนินการภายใต้แก๊สผสมที่เตรียมขึ้น การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น สำหรับการออก-ซิไดซ์โพรเพน โดยดูจากอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนเป็น 50 เปอร์เซ็นต์ ส่วนการรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ดูจากอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์สูงสุด และช่วงอุณหภูมิที่เกิดการรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ ในการเปรียบเทียบจะพูดถึง อุณหภูมิในการเกิดที่ต่ำ และประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ที่สูง ผลการทดลองและการอธิบายแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ตามนี้คือ

1. ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์
2. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล โคบอลต์ คอปเปอร์ โครเมียม ทังสเตน บนตัวรองรับ - อะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์
3. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เมื่อเติมโลหะต่างๆเข้าไป บนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์

5.1 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม บนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์

ในรูปที่ 5.1 และ 5.2 เป็นการแสดง เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของโพรเพน และไนตริกออกไซด์ ตามลำดับ ส่วนในรูปที่ 5.3 เป็นการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโพรเพน กับไนตริกออก-ไซด์ พบว่าการเปลี่ยนแปลงของไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 250 องศาเซลเซียส ถึงการเปลี่ยนแปลง 50 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิประมาณ 415 องศาเซลเซียส และเพิ่มถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ที่ 500 องศาเซลเซียส และ การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ ไปเป็นไนโตรเจน เพิ่มขึ้นเป็น 13.5 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 430 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงลดลงจนกระทั่งเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเป็น ศูนย์

5.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา นิกเกิล โคบอลต์ คอปเปอร์ โครเมียม ทังสเตน บนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์

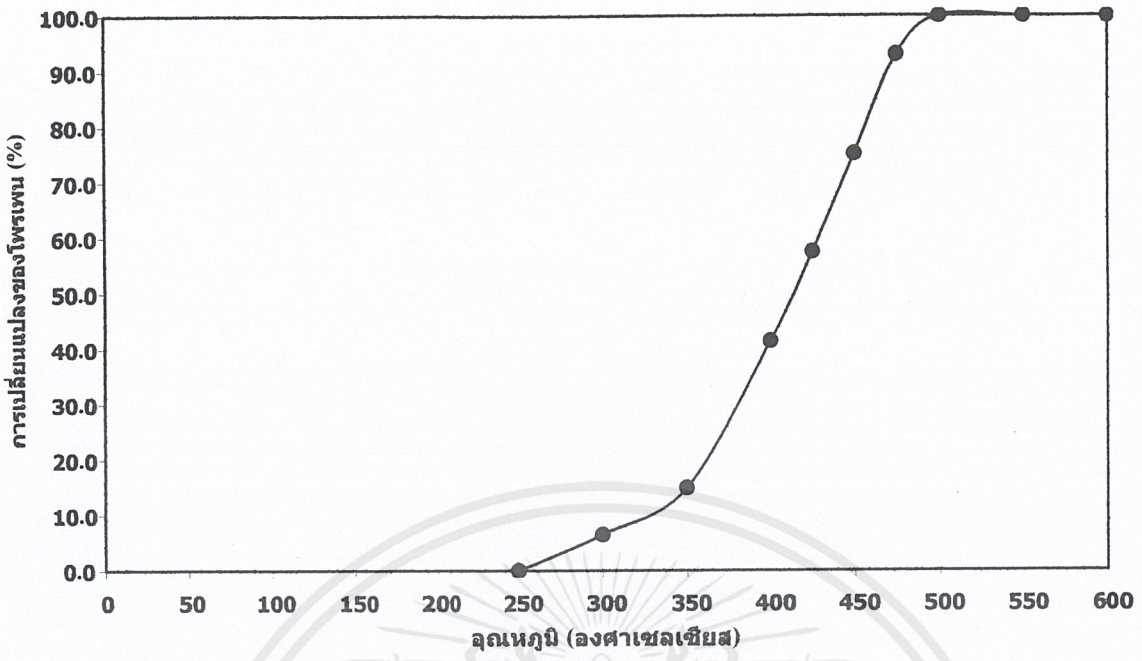
รูปที่ 5.4 แสดงการเปลี่ยนแปลงของโพรเพน โดยโลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา เปรียบเทียบกับแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา พบว่าที่การเปลี่ยนแปลงของโพรเพนเป็น 50 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

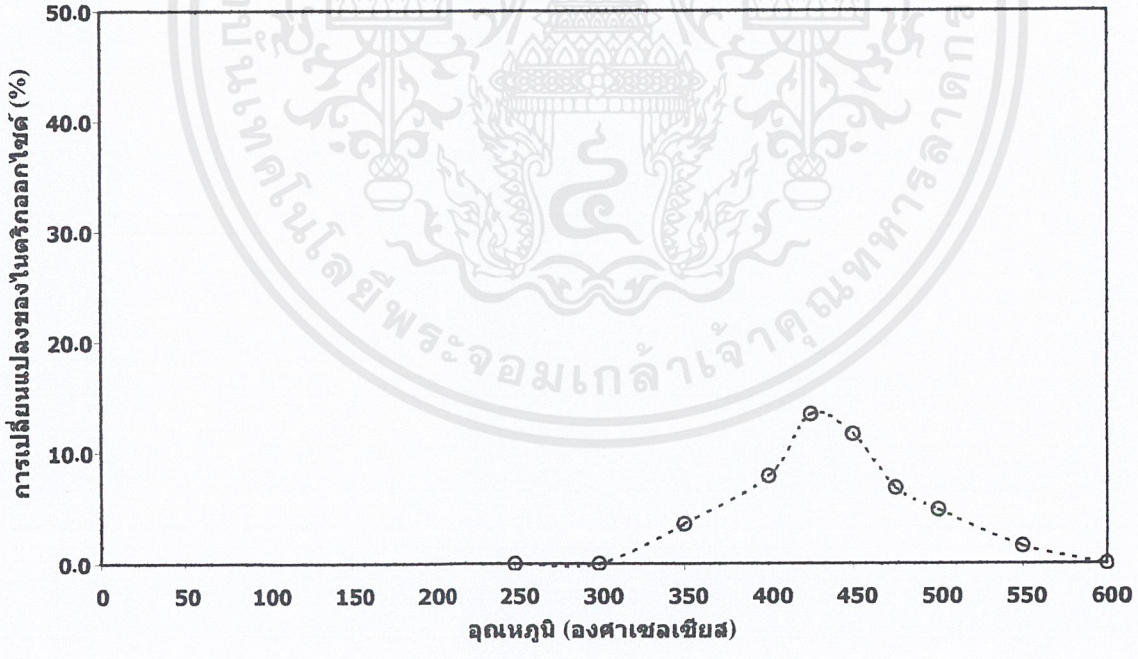
อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมบนตัวรองรับอะลูมินา (Cr/Al_2O_3) ต่ำที่สุด โดยการเปลี่ยนแปลงจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถึงการเปลี่ยนแปลง 50 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิประมาณ 380 องศาเซลเซียส และเพิ่มถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ที่ 425 องศาเซลเซียส สำหรับตัวเร่ง-ปฏิกิริยา ที่มีอุณหภูมิในการเกิดการเปลี่ยนแปลงไป 50 เปอร์เซ็นต์ สูงที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนบนตัวรองรับอะลูมินา (W/Al_2O_3) คือที่ประมาณ 520 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนเป็น 350 องศาเซลเซียส กระทั่งที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส การเปลี่ยนแปลงของโพรเพนเป็น 100 เปอร์เซ็นต์

รูปที่ 5.5 เป็นการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ ไปเป็นไนโตรเจน กับออกซิเจน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสูง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับอะลูมินา (Co/Al_2O_3) และ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา (Ni/Al_2O_3) แต่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองตัวนี้ค่อนข้างสูง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยากว้างคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมบนตัวรองรับอะลูมินาและตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา (Cu/Al_2O_3) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินานี้ เป็นตัวที่มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยากว้างมากที่สุด แต่ เปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนแปลงที่ได้ไม่ค่อยสูงนัก คือ ปฏิกิริยาเริ่มเกิดตั้งแต่อุณหภูมิ 250 ถึง 550 องศาเซลเซียส ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงสูงสุดที่เกิดขึ้นคือ 21.5 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

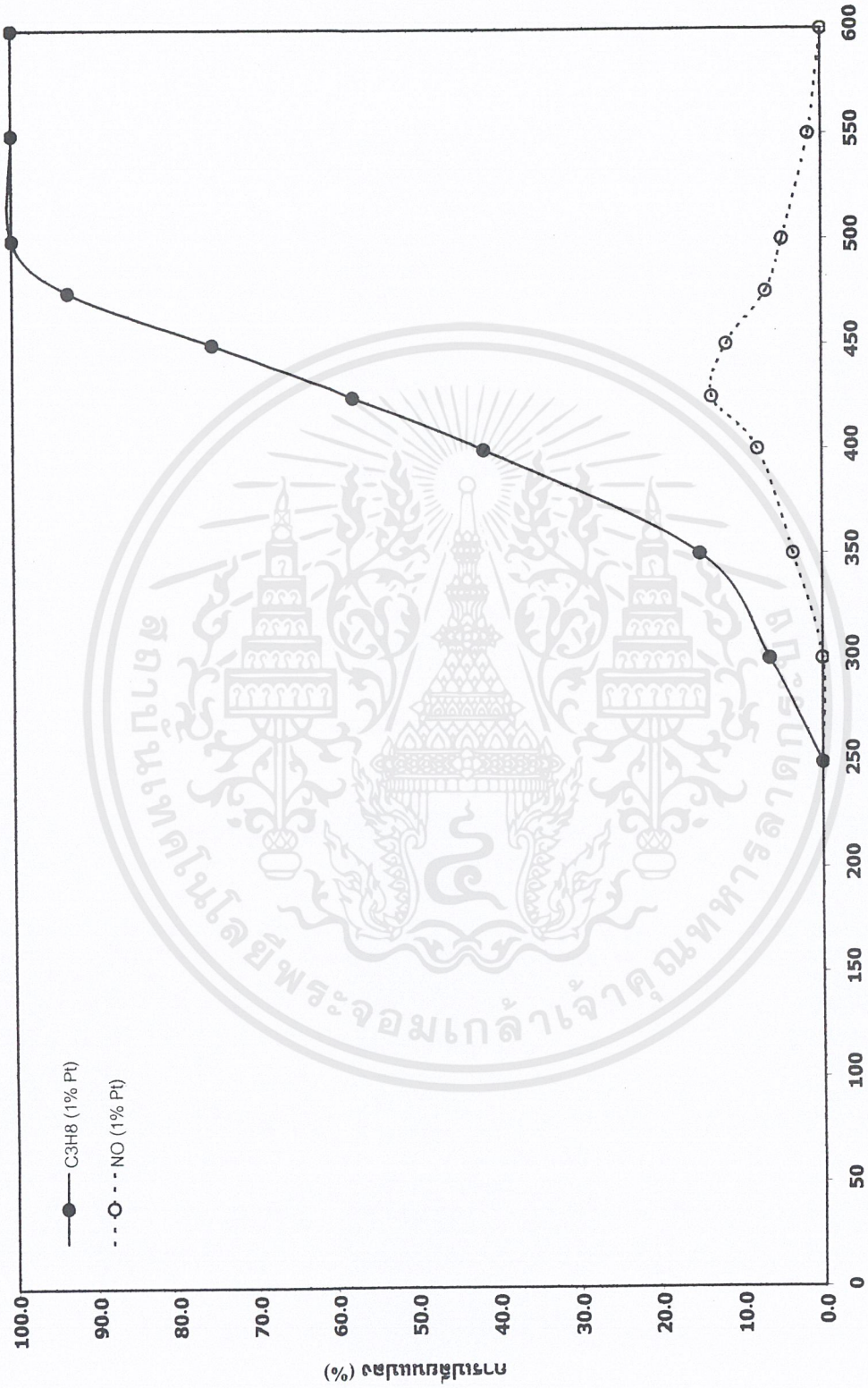


รูปที่ 5.1 การเปลี่ยนแปลงของโพรเพน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา



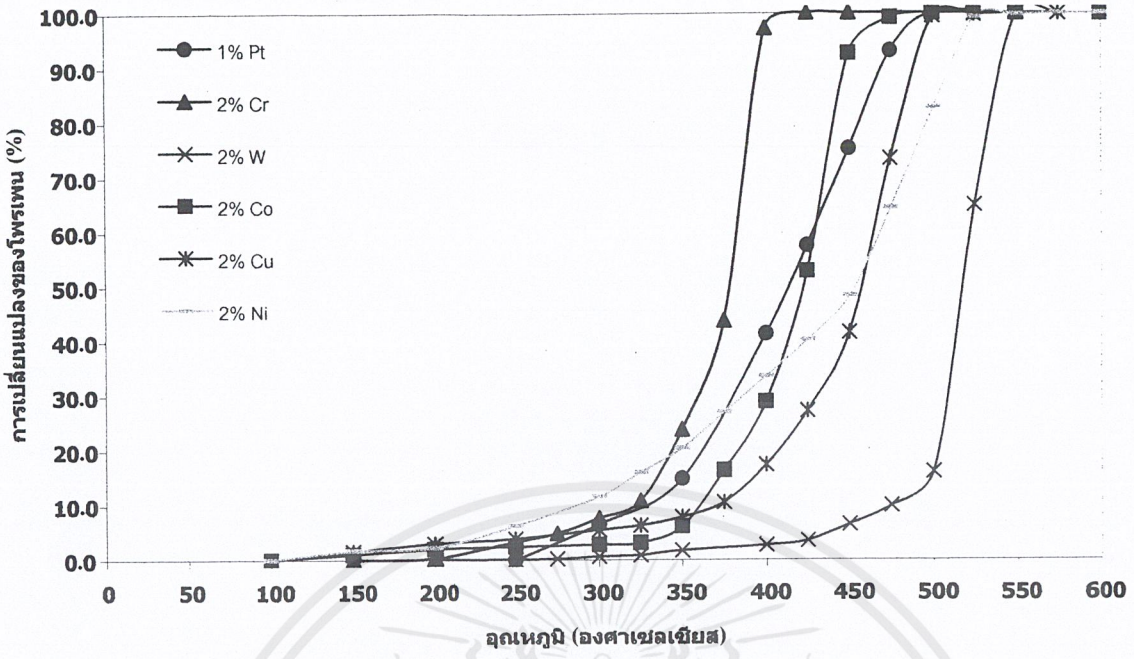
รูปที่ 5.2 การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

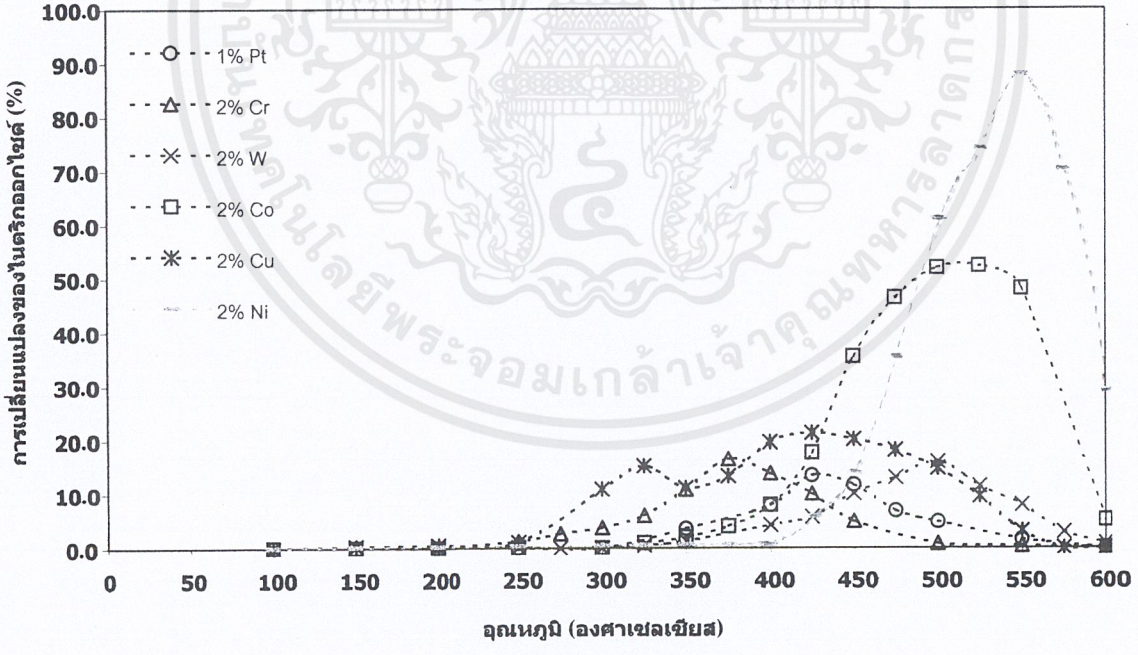


รูปที่ 5.3 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนและไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

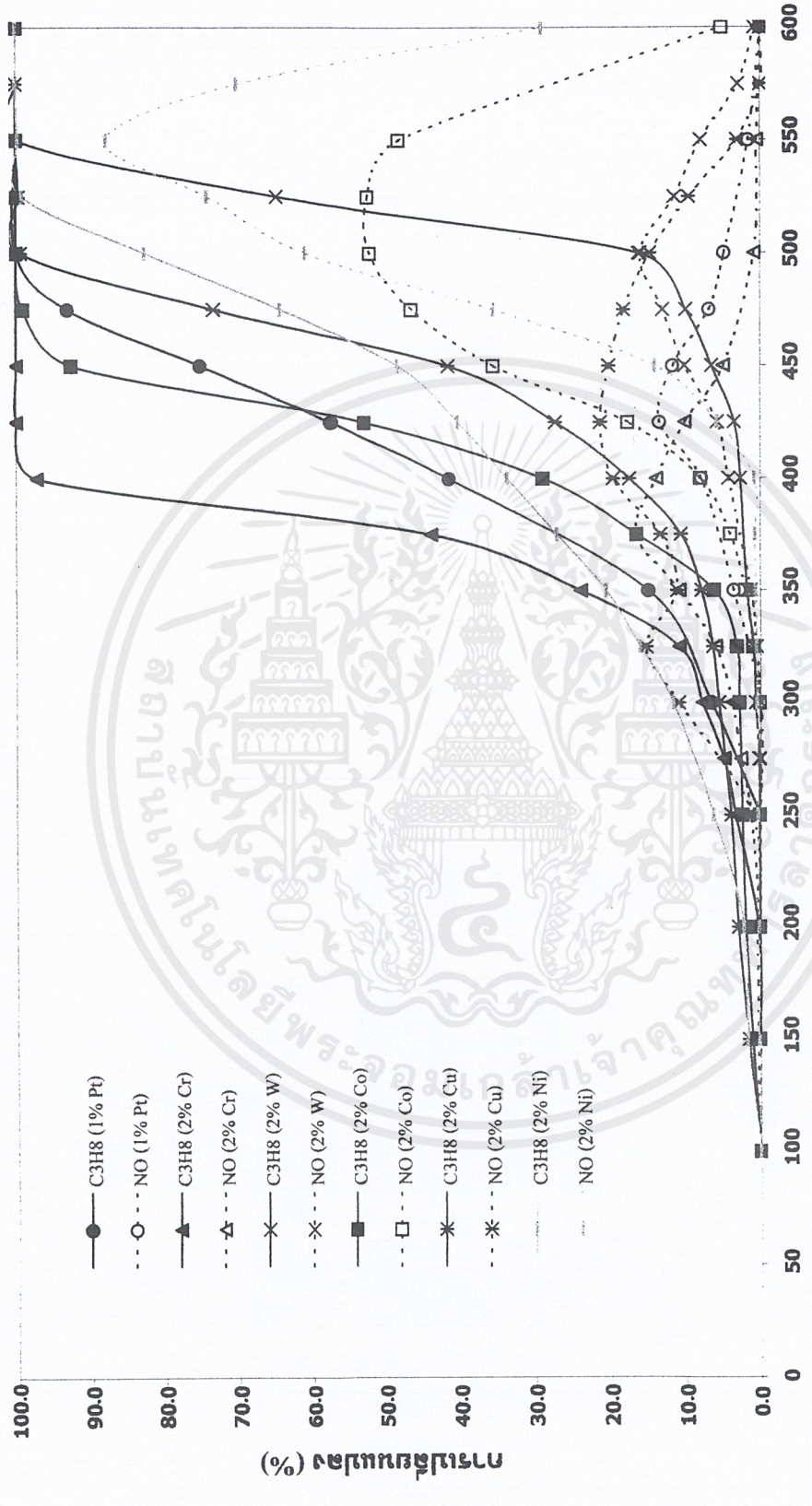


รูปที่ 5.4 การเปลี่ยนแปลงของโพรเพน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา



รูปที่ 5.5 การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะต่างๆบนตัวรองรับอะลูมินา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.6 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนและไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเพลทินัม และ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

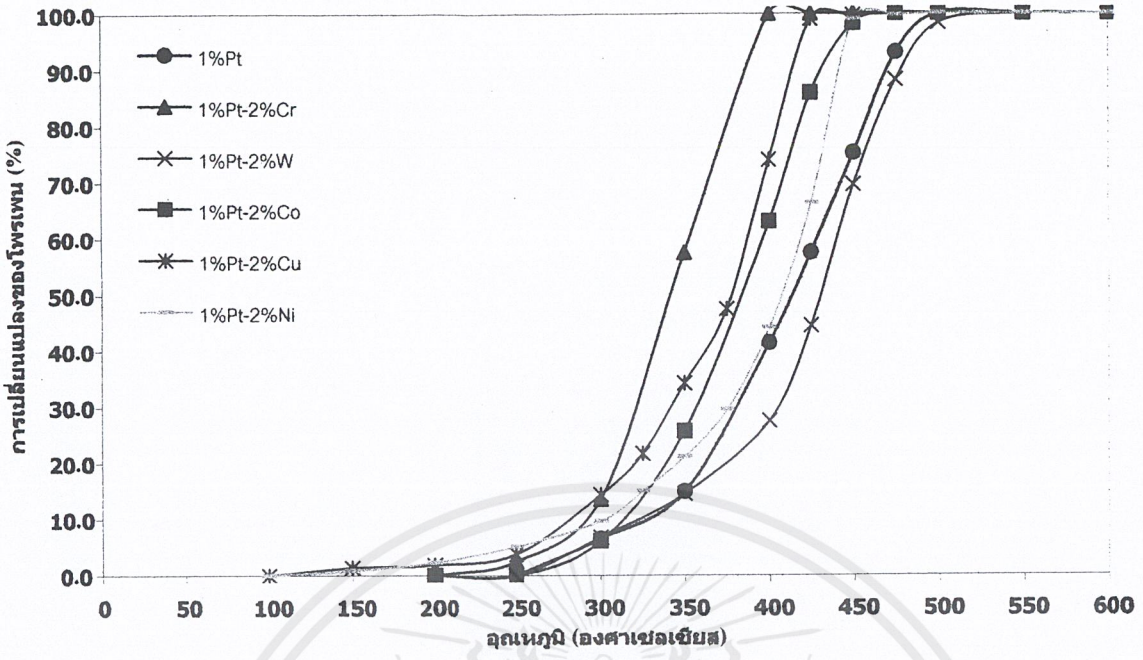
ตารางที่ 5-1 เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่โพรเพนเปลี่ยนแปลงไป 50% (°C)	การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์		
		มากที่สุด (%)	ช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (°C)	อุณหภูมิในการเกิดการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด (°C)
Pt/Al_2O_3	415	13.5	300 - 600	430
Cr/Al_2O_3	380	16.0	250 - 550	380
W/Al_2O_3	520	16.0	300 - 550	500
Co/Al_2O_3	425	53.0	300 - 550	520
Cu/Al_2O_3	460	21.5	150 - 550	430
Ni/Al_2O_3	455	88.0	200 - 600	550

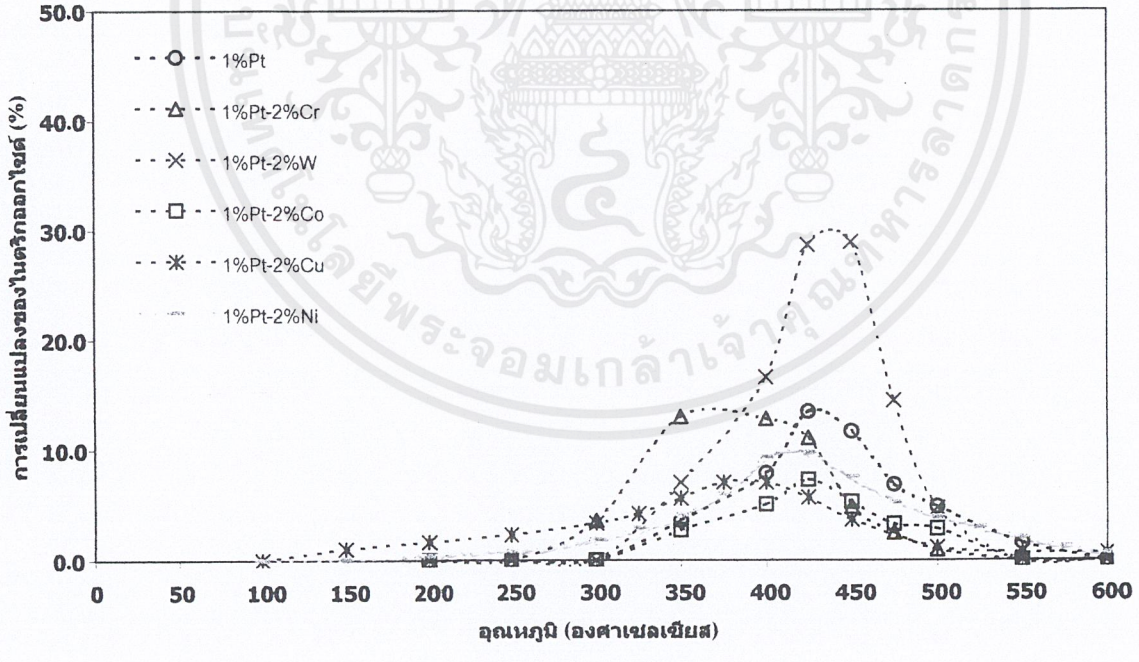
5.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม เมื่อเติมโลหะต่างๆเข้าไป บนตัวรองรับอะลูมินา สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพรเพน และการรีดิวซ์ ไนตริกออกไซด์

การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของไฮโดรคาร์บอน และไนตริกออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับโลหะต่างๆกันบนตัวรองรับอะลูมินาดังแสดงในรูปที่ 5.7 และ 5.8 ตามลำดับ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-นิกเกิล และ แพลทินัม-คอปเปอร์ บนตัวรองรับอะลูมินา มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่กว้าง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัม-โครเมียม บนตัวรองรับอะลูมินา มีการเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ ไปเป็น ไนโตรเจน กับ ออกซิเจน เท่ากับ ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัม แต่มีช่วงในการเกิดปฏิกิริยาที่กว้างมากกว่า และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัม-ทังสเตน มีช่วงในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วงเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัม แต่มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัม ประมาณ 2 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

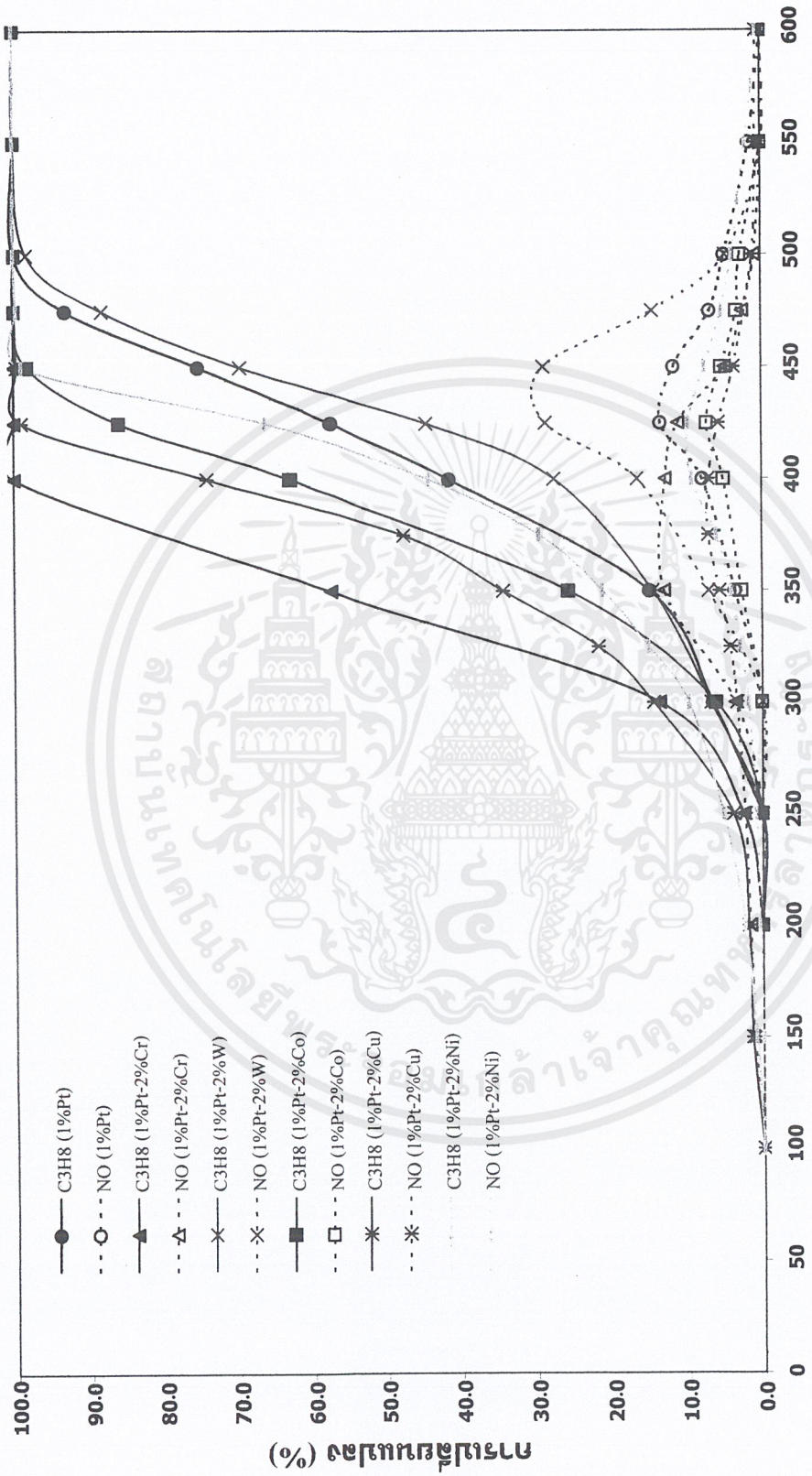


รูปที่ 5.7 การเปลี่ยนแปลงของโพรเพน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม - โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา



รูปที่ 5.8 การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม - โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.9 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของโพรเพนและไนตริกออกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 5-2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม -โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินาที่เตรียมขึ้น

ชื่อ	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา
Pt-Cr/Al_2O_3	1%Pt, 2%Cr
Pt-W/Al_2O_3	1%Pt, 2%W
Pt-Co/Al_2O_3	1%Pt, 2%Co
Pt-Cu/Al_2O_3	1%Pt, 2%Cu
Pt-Ni/Al_2O_3	1%Pt, 2%Ni

ตารางที่ 5-3 เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม กับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-โลหะต่างๆ บนตัวรองรับอะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิที่โพรเพนเปลี่ยนแปลงไป 50% (^{o}C)	การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์		
		มากที่สุด (%)	ช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา (^{o}C)	อุณหภูมิในการเกิดการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด (^{o}C)
Pt/Al_2O_3	415	13.5	300 - 600	430
Pt-Cr/Al_2O_3	340	13.5	250 - 550	380
Pt-W/Al_2O_3	430	30.0	300 - 550	440
Pt-Co/Al_2O_3	385	7.2	300 - 550	425
Pt-Cu/Al_2O_3	380	7.1	150 - 550	385
Pt-Ni/Al_2O_3	405	10.0	200 - 600	415

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

สรุป และ ข้อเสนอแนะ การทดลอง

วัตถุประสงค์ในโครงงานนี้มุ่งจะพัฒนาประสิทธิภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ด้วยการเติมโลหะแทรนซิชัน เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพที่สูงกว่า ในการกำจัดไนตริกออกไซด์จากไอเสียที่ปล่อยออกมาที่อุณหภูมิต่ำ ของเครื่องยนต์ดีเซล

ผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ในการเพิ่ม คอปเปอร์ และ นิกเกิล ไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่กว้างมากขึ้น แต่ ประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

2. ในการเพิ่ม ทังสเตน ไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มีประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ดีกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม แต่ไม่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำ

3. ในการเพิ่ม โครเมียม ไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเป็น 50 เปอร์เซ็นต์ของแก๊สโพรเพน และ อุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงสูงสุดของแก๊สไนตริกออกไซด์ ลดลง 18.07 เปอร์เซ็นต์ และ 11.63 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แต่ มีประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ เท่ากับ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

4. ในการเพิ่ม โคบอลท์ ไปในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ มีการเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ลดลง และช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาแคบลง เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม

วิจารณ์ผลการทดลอง

การรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยโพรเพนโดยมีอะลูมินาเป็นตัวรองรับ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบนตัวรองรับ ดังนั้นหากโลหะที่เติมลงไปไม่ช่วยในการส่งเสริมตัวรองรับในการเกิดปฏิกิริยา จะไปทำให้การเปลี่ยนแปลงไนตริกออกไซด์ลดลง เช่น การเติมโคบอลท์ลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา จะทำให้การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ต่ำลงเนื่องจากการกำจัดไนตริกออกไซด์ด้วยโพรเพนจะต้องเกิดบนพื้นผิวที่มีความเป็นกรด ดังนั้นโคบอลท์ที่มีความเป็นด่าง เมื่อเติมลงไปจึงทำให้ความเป็นกรดของตัวรองรับอะลูมินาลดลง ทำให้การเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ลดลง แต่สำหรับการเติมทังสเตนลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา จะทำให้การ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากทังสเตนจะไปเพิ่มความเป็นกรดของตัวรองรับอะลูมินา ทำให้ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงไนตริกออกไซด์เกิดได้มากขึ้น

จากโครงงานนี้ ข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาต่อไปในอนาคต คือ

1. กลไกในการเกิดปฏิกิริยา การรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมกับโลหะต่างๆ โดยมีอะลูมินาเป็นตัวรองรับ

2. ผลกระทบของเขม่า ต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. ผลกระทบของ น้ำ และ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายการอ้างอิง

1. พูลผล แสงบางปลา, *ไอเสียจากเครื่องยนต์และการควบคุม*, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2537).
2. R.M.Heck and R.J.Farrauto, *Catalytic air pollution controls: Commercial technology*, Van Nostrand Reinhold, USA (1995).
3. Bruce C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley&Sons (1992).
4. W.Held, A.Koing, T.Richter and L.Pupe, *SAE paper NO.90496*, (1990).
5. M.Iwamoto, *Proc.meet.catal.Technol.Removal of NO*, Tokyo (1990).
6. Michael Bowker, *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford Science Publications (1998).
7. Satterfield, C.N., *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, 2nd ed., Oxford University Press (1987).
8. Satterfield, C.N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., McGraw Hill (1991).
9. H.Scott Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., Prentice Hall (1999).
10. *Advance in Catalysis and Related Subjects*, Volume 1, Academic press Inc., Publishers New York, N.Y.
11. A.Obuchi, A.Ohi, M.Nakamura, K.Mizuno and H.Ohuchi, Appl.Catal.B, 2 (1993).
12. M.Sasaki, H.Hamada, Y.Kintaichi and T.Ito, Catal.Lett., 15 (1992).
13. T.Tanaka, T.Okuhara and M.Misono, Appl.Catal.B, 4 (1994).
14. R.Burch, P.J.Millington and A.P.Walker, Appl.Catal.B, 4 (1994).
15. J.Tillaart, J.Leyer, S.Eckhoff and E.S.Lox, Appl.Catal.B, 10 (1996).
16. M.Inaba, Y.Kintaichi and H.Hamada, Catal.Leff., 36 (1996).
17. R.Burch and T.C.Wating, Catal.Leff., 37 (1996).
18. R.Burch and D.Ottery, Appl.Catal.B, 9 (1996).
19. L.Chen, T.Horiuchi and T.Mori, Catal.A, (2001).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก
สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมีที่ใช้

- ไฮโดรเจนเฮกซะคลอโร แพลทิเนต โฟร์ เฮกซะไฮเดรท
  (Hydrogen Hexachloro-Platinate (IV) Hexahydrate or Chloroplatinic acid, $H_2PtCl_6.6H_2O$)
  น้ำหนักโมเลกุล 517.90 กรัมต่อโมเลกุล
  (น้ำหนักโมเลกุลของแพลทินัม 195.08 กรัมต่อโมเลกุล)
  ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 98.5 เปอร์เซ็นต์
- แอมโมเนียมพาราทังสเตท
  (Ammonium (para)-Tungstate, $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$)
  น้ำหนักโมเลกุล 3060.59 กรัมต่อโมเลกุล
  (น้ำหนักโมเลกุลของทังสเตน 183.85 กรัมต่อโมเลกุล)
  ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 99.0 เปอร์เซ็นต์
- โครเมียมทรีไนเตรท โนนาไฮเดรท
  (Chromium (III) Nitrate Nona hydrate, $CrN_3O_9.9H_2O$)
  น้ำหนักโมเลกุล 400.15 กรัมต่อโมเลกุล
  (น้ำหนักโมเลกุลของโครเมียม 51.996 กรัมต่อโมเลกุล)
  ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 97.0 เปอร์เซ็นต์
- โคบอลท์ทูอะซิเตท เตตระไฮเดรท
  (Coballt (II) Acetate Tetrahydrate, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$)
  น้ำหนักโมเลกุล 249.08 กรัมต่อโมเลกุล
  (น้ำหนักโมเลกุลของโคบอลท์ 58.933 กรัมต่อโมเลกุล)
  ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 99.0 เปอร์เซ็นต์
- คิวปริกไนเตรตไตรไฮเดรท
  (Cupric Nitrate Trihydrate, $CuN_2O_6.3H_2O$)
  น้ำหนักโมเลกุล 241.60 กรัมต่อโมเลกุล
  (น้ำหนักโมเลกุลของคอปเปอร์ 63.546 กรัมต่อโมเลกุล)
  ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 98.0 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- นิกเกิลทูไนเตรทเฮกซะไฮเดรท

  (Nickel (II) Nitrate Hexahydrate, $NiN_2O_6.6H_2O$)

  น้ำหนักโมเลกุล 290.81 กรัมต่อโมเลกุล

  (น้ำหนักโมเลกุลของนิเกิล 58.690 กรัมต่อโมเลกุล)

  ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 99.0 เปอร์เซ็นต์

ตัวรองรับ

- อะลูมินา (γ-Al_2O_3) ชนิด KNH-3

  ปริมาตรช่องว่างเป็น 1.0 ถึง 1.3 มิลลิลิตรต่อกรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

คุณสมบัติทางเคมี และทางกายภาพ ของอะลูมินา

ตารางที่ ข-1 องค์ประกอบทางเคมีของตัวรองรับอะลูมินา (γ-Al_2O_3) ชนิด KNH-3

องค์ประกอบทางเคมี	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%)
Al_2O_3	60.0-70.0
SiO_2	30.0-35.0
Fe_2O_3	0.30-0.50
TiO_2	0.50-0.07
CaO	0.10-0.20
MgO	0.20-0.40
Na_2O	0.30-0.40
K_2O	0.20-0.30
$ZrO_2 + HfO_2$	0.03-0.04

ตารางที่ ข-2 คุณสมบัติทางกายภาพ ของตัวรองรับอะลูมินา (γ-Al_2O_3) ชนิด KNH-3

คุณสมบัติทางกายภาพ	
Bulk density (g/ml)	1.3-1.5
Apparent Specific Gravity	3.1-3.3
Packing Density (g/ml)	0.3-0.4
Pore Volume (ml./g)	1.0-1.3
Surface Area (m^2/g)	340-350

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค
การคำนวณสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างการคำนวณ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % Pt-2% Cr/Al_2O_3 (% โดยน้ำหนัก) ด้วยวิธีการเคลือบฝังร่วมแบบแห้ง เทียบจากตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม

ให้ปริมาณของตัวรองรับที่ใช้เป็น X

ดังนั้น จากตัวเร่งปฏิกิริยา 100 กรัม จะประกอบด้วย

แพลทินัม (Pt)	1	กรัม
โครเมียม (Cr)	2	กรัม
ตัวรองรับ (อะลูมินา)	X	กรัม
หรือ	$1 + 2 + X = 100$	กรัม
	X (ตัวรองรับ) = 97	กรัม

ตัวรองรับอะลูมินาที่ใช้ในการเตรียมแต่ละครั้งเป็น 2 กรัม

1. ปริมาณแพลทินัมที่ต้องการ $= 2 \times 1 / 97$ กรัม

$= 20.62 \times 10^{-3}$ กรัม

แพลทินัม 20.62×10^{-3} กรัม เตรียมจากสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก 25 มิลลิลิตร ที่ได้จากการละลายเกลือของ $H_2PtCl_6.6H_2O$ 1 กรัม ในน้ำกลั่น

ปริมาณของแพลทินัมในสารละลายกรดคลอโรแพลทินิก ความบริสุทธิ์ 98.5 %

$= 1 \times 195.08 \times 0.985 / 517.90$ กรัม

$= 0.371$ กรัม

ดังนั้น

ปริมาณสารละลายที่ต้องใช้ $= 20.62 \times (10-3) \times 25 / 0.371$ มิลลิลิตร

$= 1.39$ มิลลิลิตร

2. ปริมาณโครเมียมที่ต้องการ $= 2 \times 2 / 97$ กรัม

$= 41.24 \times 10^{-3}$ กรัม

โครเมียม 41.24×10^{-3} กรัม เตรียมจากโครเมียมทรีไนเตรท โนนะไฮเดรท ความบริสุทธิ์ 97.0 %

ปริมาณโครเมียมทรีไนเตรท โนนะไฮเดรทที่ต้องใช้ $= 41.24 \times (10-3) \times 400.15 / (51.996 \times 0.97)$ กรัม

$= 0.3272$ กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง
การคำนวณการเปลี่ยนแปลงของ โพรเพน และ ไนตริกออกไซด์

การคำนวณการเปลี่ยนแปลงของ โพรเพน และ ไนตริกออกไซด์

ทำการวิเคราะห์แก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์โดย เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ สำหรับประสิทธิภาพการกำจัดไนตริกออกไซด์ จะหาจากการเปลี่ยนแปลงของไนตริกออกไซด์ ไปเป็นแก๊สไนโตรเจน

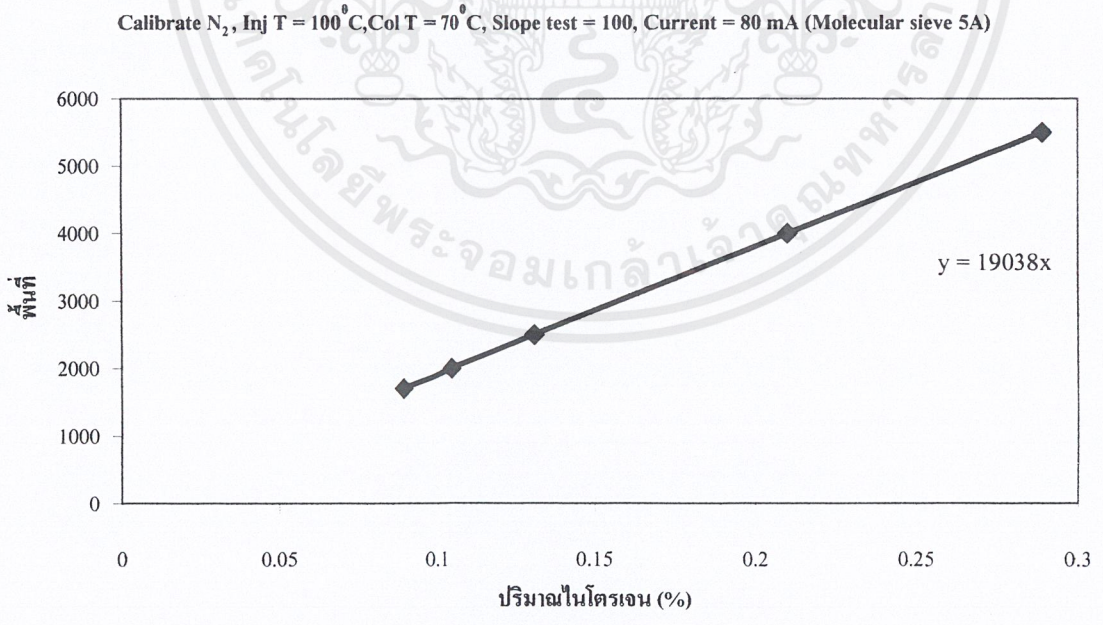
$$2NO \longrightarrow N_2 + O_2$$

$$\text{การเปลี่ยนแปลงของ NO (\%)} = (2*[N_2]_{out-in} / [NO]_{in}) *100$$

เมื่อ

$[NO]_{in}$ = 1000 ppm

$[N_2]_{out-in}$ = ปริมาณไนโตรเจนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ลบด้วย ปริมาณไนโตรเจนที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยปริมาณไนโตรเจน หาจากพื้นที่ใต้เส้นโค้งของไนโตรเจน จาก GC-8APT แล้วนำมาอ่านค่าจากกราฟ



รูปที่ ง-1 กราฟสำหรับหาปริมาณไนโตรเจนจากพื้นที่ ที่วิเคราะห์จากเครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ

พื้นที่ = พื้นที่ใต้เส้นโค้งของไนโตรเจน จาก GC-8APT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นที่ = 19038 * ปริมาณไนโตรเจน (%) (1% = 10,000 ppm)

พื้นที่ = 1.9038 * ความเข้มข้นของไนโตรเจน (ppm)

ดังนั้น $[N_2]$ = (พื้นที่)/ 1.9038

หรือ

การเปลี่ยนแปลงของ NO (%) = $(2 *(\text{พื้นที่ } N_{2,out} - \text{พื้นที่ } N_{2,in})/1.9038 / 1000) *100$

ประสิทธิภาพ การออกซิไดซ์โพรเพน จะหาจากการเปลี่ยนแปลงของโพรเพน ไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กับ ไอน้ำ

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

การเปลี่ยนแปลงของ C_3H_8 (%) = $(([C_3H_8]_{in} - [C_3H_8]_{out})/ [C_3H_8]_{in})*100$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ
เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ

สภาวะที่ใช้ในเครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ

1. เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ รุ่น 8APT

เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ	Shimadzu GC-8APT
ตัวตรวจสอบ	Thermal Conductivity Detector (TCD)
คอลัมน์	Molecular sieve 5A
วิเคราะห์	ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และไนโตรเจน
แก๊สพา	แก๊สฮีเลียมความบริสุทธิ์สูง (99.999%)
อัตราการไหลของแก๊สพา	45 มิลลิลิตร ต่อ นาที
อุณหภูมิของคอลัมน์	70 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิที่ใช้ในการตรวจสอบ	100 องศาเซลเซียส
กระแสที่ใช้ในการตรวจสอบ	80 มิลลิแอมแปร์

2. เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ รุ่น 8AIT

เครื่องแก๊สโครมาโตรกราฟ	Shimadzu GC-8AIT
ตัวตรวจสอบ	Thermal Conductivity Detector (TCD)
คอลัมน์	Porapak-Q
วิเคราะห์	คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และโพรเพน
แก๊สพา	แก๊สฮีเลียมความบริสุทธิ์สูง (99.999%)
อัตราการไหลของแก๊สพา	30 มิลลิลิตร ต่อ นาที
อุณหภูมิของคอลัมน์	80 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิที่ใช้ในการตรวจสอบ	110 องศาเซลเซียส
กระแสที่ใช้ในการตรวจสอบ	90 มิลลิแอมแปร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้