สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การหาค่าความเป็นกรดและความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับด้วยวิธีวัดการคายซับโดยใช้โปรแกรมอุณหภูมิ

T042392

นางสาวชูศรี จับใจนาย

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 42392
วัน, เดือน, ปี 20 พ.ค. 2545

.b.....
.i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2542

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Determination of Acidity and Acid Strength of Catalysts and Supports by Temperature Programmed Desorption

Miss Choosri Jubjainai

A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Bachelor of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1999

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การหาค่าความเป็นกรดและความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับด้วยวิธีวัดการคายซับโดยใช้โปรแกรมอุณหภูมิ
โดย	นางสาวชูศรี จับใจนาย
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี	คณะวิศวกรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ. ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ. ดร. สมชัย อัครทิวา[1]

1. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผศ. ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

.....กรรมการ
(อ. รื่นฤดี เบญจางคประเสริฐ)

.....กรรมการ
(อ. สันติ วัฒนานุสรณ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การหาค่าความเป็นกรดและความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับด้วยวิธีการคายซับโดยใช้โปรแกรมอุณหภูมิ

โดย นางสาว ชูศรี จับใจนาย
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ. ดร. สมชัย อัครทิวา[1]

1. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร

ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิค Temperature Programmed Desorption (TPD) ในการวัดค่าความเป็นกรด (Acidity) และค่าความแรงของกรด (Acid strength) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ H-ZSM-5, H-Ferrierite, HM-20, และ HY-5.6(2) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ฉาบด้วยโลหะมีค่า ได้แก่ 1% Cu/H-ZSM-5, 1% Pd/H-ZSM-5, 1% Pt/H-ZSM-5, 1% Cu/H-Ferrierite, 1% Pd/H-Ferrierite และ 1% Pt/H-Ferrierite และตัวรองรับ คือ TiO_2 และ γ-Al_2O_3 การดูดซับก๊าซแอมโมเนียทำที่อุณหภูมิห้องและทำการคายซับที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อนคงที่ 12 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า ค่าความเป็นกรดของซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ SiO_2/Al_2O_3 ถ้าอัตราส่วน SiO_2/Al_2O_3 ต่ำ จะให้ค่าความเป็นกรดสูง HY-zeolite ซึ่งมีอัตราส่วนของ SiO_2/Al_2O_3 ต่ำ คือ 5.6 ให้ค่าความเป็นกรดประมาณ 0.008 mol/g_{cat} และมีพีกการคายซับแอมโมเนียที่อุณหภูมิช่วงกว้าง แสดงว่า HY- zeolite มีตำแหน่งที่เป็นกรดอยู่หลายชนิด ส่วน H-ZSM-5, H-Ferrierite และ HM-20 มีอัตราส่วน SiO_2/ Al_2O_3 ใกล้เคียงกัน จึงมีค่าความเป็นกรดใกล้เคียงกันประมาณ 0.003-0.004 mol/g_{cat} H- ZSM-5 และ H-Ferrierite มีตำแหน่งที่เป็นกรดอยู่ 2 ชนิด คือ ชนิดที่ 1 เป็นกรดอ่อน โดยค่าความแรงกรดจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100-200 องศาเซลเซียส ชนิดที่ 2 เป็นกรดแรง โดยค่าความแรงกรดจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 400-600 องศาเซลเซียส สำหรับ HM-20 และตัวรองรับซึ่งเป็นสารที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ คือ TiO_2 และ γ-Al_2O_3 แสดงการคายซับของแอมโมเนียเพียงพีกเดียว แสดงว่ามีตำแหน่งที่เป็นกรดอ่อนอยู่ 1 ชนิด โดยมีค่าความแรงกรดในช่วงอุณหภูมิประมาณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

100-200 องศาเซลเซียส ในงานวิจัยนี้พบว่าการฉาบโลหะมีค่า คือ Cu, Pd และ Pt ประมาณ 1 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักลงบนซีโอไลต์ไม่มีผลต่อค่าความเป็นกรดและค่าความแรงของกรด ทั้งนี้อาจเป็นเพราะปริมาณของโลหะที่ใช้มีค่าน้อยเกินไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title Determination of Acidity and Acid Strength of Catalysts and Supports by Temperature Programmed Desorption

By Miss Choosri Jubjainai

Advisor Asst. Prof. Dr. Anchaleeporn Waritswat Lothongkum

Co-Advisor Asst. Prof. Dr. Somchai Akaratiwa[1]

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

Report for Bachelor Degree of Chemical Engineering Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

The Temperature Programmed Desorption (TPD) was used to determine the acidity and the acid strength of zeolites (H-ZSM-5, H-Ferrierite, HM-20 and HY-5.6(2)), supported metal zeolites (1% Cu/H-ZSM-5, 1% Pd/H-ZSM-5, 1% Pt/H-ZSM-5, 1% Cu/H-Ferrierite, 1% Pd/H-Ferrierite, 1% Pt/H-Ferrierite), and catalyst supports (TiO_2 และ Al_2O_3). Ammonia gas was adsorbed at room temperature and desorbed at 600°C at constant heating rate of 12°C/min. From the TDP results, the acidities of zeolites vary with SiO_2/Al_2O_3 ratio. The lower SiO_2/Al_2O_3 ratio causes the stronger acidity. The HY-zeolite with low SiO_2/Al_2O_3 ratio of 5.6 exhibited high acidity of about 0.008 mol/g_{cat}. It also showed a broad range of temperature of the ammonia desorption peak which might be attributed to the existing of wide ranges of acid strength. Due to the close ratio of SiO_2/Al_2O_3, the H-ZSM-5, H-Ferrierite and HM-20 showed acidity of about 0.003-0.004 mol/g_{cat}. The H-ZSM-5 and H-Ferrierite exhibited two kinds of acid sites: a weak acid site at the temperature ranges of 100-200°C, and a strong acid site at 400-600°C. The HM-20 and the catalyst supports (TiO_2 and Al_2O_3, non zeolite) possessed 1 ammonia desorption peak indicating they had 1 weak acid site. Their acid strengths were found in the temperature ranges of 100-200° C. From this work the 1 wt% precious metals (Cu, Pd and Pt) impregnated on zeolites did not show the effect on the acidity and acid strength. This might be because of the insufficient loading.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีโดยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่านต่อไปนี้

ผศ. ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. สมชัย อัครทิวา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้คำแนะนำในการทำโครงงานพิเศษ และ อ. ธรรมนูญ อุดมมั่น ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร ที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในการสั่งซื้ออุปกรณ์ต่างๆ

ผู้จัดทำขอขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ชูศรี จับใจนาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
กิตติกรรมประกาศ	ช
สารบัญ	ซ
สารบัญตาราง	ฎ
สารบัญรูป	ฏ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของปริญญานิพนธ์	1
1.2 วัตถุประสงค์ของปริญญานิพนธ์	1
1.3 ขอบเขตของปริญญานิพนธ์	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากปริญญานิพนธ์	2
1.5 ผลงานวิจัยที่ผ่านมา	2
บทที่ 2 ทฤษฎี	6
2.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา	6
2.1.1 ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยา	6
2.1.2 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา	7
2.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์	7
2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	8
2.1.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	8
2.1.3.1 สารที่มีความว่องไว	8
2.1.3.2 ตัวรองรับ	9
2.1.3.3 ตัวสนับสนุน	9
2.1.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	10
2.1.5 การสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
2.2 การดูดซับ	13
2.2.1 การดูดซับทางกายภาพ	13
2.2.2 การดูดซับทางเคมี	13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 คุณลักษณะที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.3.1 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	15
2.3.1.1 สมบัติทางกล	15
2.3.1.2 สมบัติการนำความร้อน	16
2.3.1.3 ความหนาแน่นของของแข็ง	16
2.3.1.4 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการดูดซับของก๊าซ	17
2.3.1.5 ความพรุน	17
2.3.2 โครงสร้างและส่วนประกอบเคมีโดยรวม	17
2.3.2.1 การใช้ X – ray Diffractions (XRD)	18
2.3.2.2 การใช้ Thermoanalysis	18
2.3.2.3 การใช้ Temperature Programmed Reductions (TPR)	18
2.3.2.4 การใช้ Electron Spin Resonance Spectroscopy (ESR)	18
2.3.2.5 การใช้ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)	19
2.3.2.6 การใช้ Electron Probe Microanalysis (EPMA)	19
2.3.3 โครงสร้างและส่วนประกอบทางเคมีที่พื้นผิว	19
2.3.3.1 การวัดองค์ประกอบโลหะที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยาและการกระจายตัวของโลหะ	20
2.3.3.2 การใช้ Electron Microscopy	20
2.3.3.3 การใช้ Spectroscopy	20
2.3.3.4 การวัดค่าความเป็นกรดและค่าความแรงของกรด	21
2.3.4 วิธีการหาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	25
2.4.1 การตกตะกอน	25
2.4.2 การฝังตัว	25
2.4.2.1 การฝังตัวแบบเปียก	26
2.4.2.2 การฝังตัวแบบแห้ง	26
2.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวรองรับ	27
2.4.4 การหลอมละลายรวม	27
2.5 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	27
2.5.1 การล้าง	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.2 การอบแห้ง	27
2.5.3 การขึ้นรูป	28
2.5.4 การเผาที่อุณหภูมิสูง	28
2.5.5 การรีดิวซ์เป็นโลหะ	29
บทที่ 3 ชุดอุปกรณ์ TPD	30
3.1 ส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์	30
3.2 การทดสอบการทำงาน	31
3.2.1 ทดสอบการทำงานของเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิและเครื่องทำความร้อน	31
3.2.2 ทดสอบการทำงานของเครื่องตรวจสอบและเครื่องขยายสัญญาณ	32
3.2.3 การสอบเทียบอุปกรณ์วัดอัตราการไหลของก๊าซตัวพา	32
บทที่ 4 ขั้นตอนการทดลองและผลการทดลอง	33
4.1 ขั้นตอนการทดลอง	33
4.2 ผลการทดลอง	34
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	36
5.1 วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง	36
5.2 ข้อเสนอแนะ	37
เอกสารอ้างอิง	38
ภาคผนวก	40
ภาคผนวก ก ผลการทดสอบการทำงานของอุปกรณ์และผลการสอบเทียบ	41
ภาคผนวก ข ผลการทดลอง	43
ภาคผนวก ค การคำนวณค่าความเป็นกรด	55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี 15

ตารางที่ 4.1 ผลการทดลอง 35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 7

รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ 11

รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกา-อลูมินา ทำให้มีคุณสมบัติเป็น Bronsted acid site และ Lewis acid site 22

รูปที่ 2.4 การทำปฏิกิริยาของ Bronsted acid site (บน) และ Lewis acid site (ล่าง) 22

รูปที่ 2.5 ผลของการวิเคราะห์ด้วย TPD ที่ใช้แอมโมเนียเป็นตัวถูกดูดซับบนแคตไอออนเอกเชนจ์ ZSM – 5 [1] 25

รูปที่ 3.1 แผนภาพส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์ TPD 30

รูปที่ ก-1 ผลการเพิ่มอุณหภูมิจากเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ 41

รูปที่ ก-2 พีกของอากาศที่ได้จากการทดสอบการทำงานของเครื่องตรวจสอบและขยายสัญญาณจากเครื่องบันทึกผลแบบ 2 หัว 41

รูปที่ ก-3 ผลการสอบเทียบการวัดอัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม 42

รูปที่ ก-4 ผลสอบเทียบของก๊าซแอมโมเนียระหว่างความสัมพันธ์ของพื้นที่ใต้กราฟกับจำนวนโมลของก๊าซแอมโมเนีย 42

รูปที่ ข-1 ผลการดูดซับและคายซับของ H-ZSM-5 43

รูปที่ ข-2 ผลการดูดซับและคายซับของ H-Ferrierite 44

รูปที่ ข-3 ผลการดูดซับและคายซับของ HM-20 45

รูปที่ ข-4 ผลการดูดซับและคายซับของ HY-5.6 (2) 46

รูปที่ ข-5 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Cu/H-ZSM-5 47

รูปที่ ข-6 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Pd/H-ZSM-5 48

รูปที่ ข-7 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Pt/H-ZSM-5 49

รูปที่ ข-8 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Cu/H-Ferrierite 50

รูปที่ ข-9 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Pd/H-Ferrierite 51

รูปที่ ข-10 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Pt/H-Ferrierite 52

รูปที่ ข-11 ผลการดูดซับและคายซับของ TiO_2 53

รูปที่ ข-12 ผลการดูดซับและคายซับของ γ-Al_2O_3 54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของปริญญานิพนธ์

เนื่องจากความเจริญเติบโตทางด้านเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมในระยะเวลาที่ผ่านมา ทำให้โรงงานอุตสาหกรรมในประเทศเกิดขึ้นมาก ในสภาพที่ต้องแข่งขันแต่ละโรงงานจึงต้องปรับปรุงกระบวนการผลิตเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้กระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมเกิดได้เร็วขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญในการผลิตในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น โรงงานอุตสาหกรรมด้านปิโตรเลียมและปิโตรเคมี นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยามาประยุกต์ใช้ในงานด้านสิ่งแวดล้อม เช่น การควบคุมมลพิษทางอากาศ

ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้งานเพื่อให้เกิดประโยชน์และประสิทธิภาพสูงสุดนั้นจำเป็นต้องทราบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ตัวอย่างคุณลักษณะที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น จำนวนของตำแหน่งว่องไว (Active sites) ค่าความเป็นกรด (Acidity) ค่าความแรงของกรด (Acid strength) เป็นต้น โครงงานนี้เป็นโครงงานต่อเนื่องจากโครงงานพิเศษปี 2541 การสร้างชุดอุปกรณ์ TPD เพื่อศึกษา Acidity และ Acid strength ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ [1] โดยจะใช้ชุดอุปกรณ์ TPD ที่สร้างขึ้นหาค่าความเป็นกรดและความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์และตัวรองรับต่าง ๆ

1.2 วัตถุประสงค์ของปริญญานิพนธ์

1.2.1 ศึกษาการทำงานของชุดอุปกรณ์ TPD

1.2.2 ศึกษาค่าความเป็นกรดและความแรงกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์และตัวรองรับโดยใช้วิธี TPD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตของปริญญานิพนธ์

1.3.1 ศึกษาความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา การดูดซับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และคุณลักษณะที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์และตัวรองรับที่ศึกษาได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทที่ไม่ได้ฉาบด้วยโลหะมีค่า คือ H-ZSM-5, H-Ferrierite, HM-20 และ HY-5.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ฉาบด้วยโลหะมีค่า คือ 1%(Cu, Pd, Pt)/H-ZSM-5 และ 1%(Cu, Pd, Pt)/H-Ferrierite และตัวรองรับ คือ TiO_2 และ Al_2O_3

1.3.2 หาค่าความเป็นกรดและความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ และตัวรองรับด้วยวิธีวัดการคายซับโดยใช้โปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Programmed Desorption, TPD)

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากปริญญานิพนธ์

1.4.1 ได้รับความรู้เกี่ยวกับการเตรียมและการหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.2 ได้รับความรู้เกี่ยวกับการดูดซับ

1.4.3 เข้าใจการทำงานของเครื่อง TPD และการประยุกต์ใช้

1.4.4 มีความสามารถในการวางแผนงานและการทำวิจัย

1.5 ผลงานวิจัยที่ผ่านมา

Miki Niwa และคณะ [2] ศึกษาหาค่าความแรงกรดของซีโอไลต์ ด้วยชุดอุปกรณ์ TPD โดยใช้ค่าเอนทาลปีหาความความสัมพันธ์ความแรงกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและเวลาที่ก๊าซไหลผ่าน ค่าเอนทาลปีที่ใช้ในการหานั้นทำโดยใช้ค่าการคายซับก๊าซแอมโมเนีย ซึ่งค่าการคายซับนั้นไม่ขึ้นกับชนิดของซีโอไลต์ ค่าความร้อนของการคายซับของก๊าซแอมโมเนียที่ใช้มีค่าประมาณ 150 จูลต่อโมลเคลวิน อุปกรณ์ที่ใช้ทำการทดลองคือ เครื่องปฏิกรณ์มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10-12 มิลลิเมตร สภาวะเริ่มแรกได้ทำการทดลองโดยให้อุณหภูมิแก่ซีโอไลต์ที่ 773 องศาเคลวิน ความดันประมาณ 100 ทอร์ แล้วทำการดูดซับก๊าซแอมโมเนียที่ 373 องศาเคลวิน หลังจากนั้นปล่อยก๊าซแอมโมเนียที่เหลือออกไป แล้วผ่านก๊าซฮีเลียมเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์ที่ความดันประมาณ 30-100 ทอร์ แล้วทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่คือ 10 องศาเคลวินต่อนาที จากอุณหภูมิ 373 องศาเคลวิน จนกระทั่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แอมโมเนียทำการคายซับจนหมดที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเคลวิน และวัดค่าการนำความร้อน เพื่อนำไปเปรียบเทียบกับค่าการนำความร้อนของก๊าซแอมโมเนียและแสดงพีกเกิดขึ้น ซึ่งทำให้สามารถทราบปริมาณของกรดและความแรงกรด โดยซีโอไลต์จะเกิดพีกขึ้นที่อุณหภูมิสูงจะมีปริมาณความเป็นกรดและความแรงกรดมาก

Naonobu Katada และคณะ [3] ใช้ TPD หาปริมาณของกรดและความแรงกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีก๊าซแอมโมเนียเป็นตัวดูดซับ ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Mordenite และ ZSM-5 โดยทำการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม เพิ่มอุณหภูมิ 700 องศาเคลวิน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการดูดซับก๊าซแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 373 องศาเคลวิน ความดัน 100 ทอร์ อัตราการไหลก๊าซแอมโมเนีย 8.0×10^{-6} ลบ.ม.ต่อวินาที แล้วทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10 องศาเคลวินต่อนาที และทำการคายซับที่อุณหภูมิ 373 – 873 องศาเคลวิน

ผลที่ได้ Mordenite และ ZSM-5 ใช้ความร้อนในการคายซับ 145 และ 130 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถหาได้จากโครงสร้าง

Tetsuo Miyamoto และคณะ [4] ได้ประยุกต์ใช้ TPD กับ MFI-Type Gallosilicate โดยสังเคราะห์ Gallosilicate และใช้ปริมาณ 0.1 กรัม ทำการไล่น้ำและสิ่งเจือปนออกไปที่อุณหภูมิต่ำ และทำการศึกษาหาความแรงกรดที่อุณหภูมิ 773 องศาเคลวิน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ความดันของระบบน้อยกว่า 0.4 ปาสคาล ปล่อยแอมโมเนียเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์ คงความดันไว้ที่ 13.3 กิโลปาสคาล ที่อุณหภูมิ 373 องศาเคลวินเป็นเวลา 30 นาที แล้วเริ่มทำการคายซับโดยค่อยเพิ่มอุณหภูมิอัตรา 10 องศาต่อนาที หาค่าความเป็นกรดโดยการประมาณค่า [Ga]-[Na] ให้บริเวณที่มีความเป็นกรดแทนด้วยอะตอมของแกลเลียม ค่าความร้อนในการคายซับก๊าซแอมโมเนีย 130 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งใกล้เคียงกับ ZSM-5 อลูมิโนซิลิเกต และความแรงกรดนั้นสามารถดูได้จากโครงสร้าง

ผลที่ได้

1. ค่าความเป็นกรด คือ ตำแหน่งที่มีอะตอมของแกลเลียมซึ่งมีโซเดียมจับอยู่
2. ค่าความร้อนในการคายซับ 130 กิโลจูลต่อโมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ความแรงกรดจะไม่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่จะขึ้นอยู่กับโครงสร้าง

4. แกลเลียมที่มีโครงสร้างพิเศษมีความเข้มข้นมากกว่า 0.3-0.4 โมลต่อกิโลกรัม จะเป็นบริเวณที่มีความแรงของกรดสูง

Francesco Arena, และคณะ [5] ศึกษาคุณสมบัติความเป็นกรดของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น Clay montmorillonite, Acid modified smecite clay, HY zeolite, ZrO_2ที่มีซัลเฟตเป็นโปรโมเตอร์ (3 wt% SO_4^{2-}/ZrO_2) และ Cs-exchanged dodecatungstophosphoric acid โดยใช้ก๊าซแอมโมเนีย Pyridine และ Benzene เป็นตัวถูกดูดซับ จากการวิเคราะห์ TPD spectra ของก๊าซแอมโมเนียสามารถบอกถึงความแรงของกรดของบริเวณเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการวิเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียเป็นตัวถูกดูดซับโดยใช้วิธี TPD ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 100-700 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กคือ เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4 มิลลิเมตร ยาว 200 มิลลิเมตร อัตราการให้ความร้อน 12 องศาเซลเซียสต่อนาทีและความเร็วของก๊าซพา (Carrier gas) 25 มิลลิเมตรต่อนาทีที่สภาวะมาตรฐาน ผลสรุปของค่าความเป็นกรดที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของบริเวณเร่งที่เป็นกรดที่อ่อน ปานกลาง และแข็งแรง คือ

-Weak sites CSPW << K10 < SZ3 < CDP ~HY

-Medium sites CSPW << K10 < CDP < SZ3 << HY

-Strong sites CSPW < HY ~K10 >> CDP < SZ3

โดย CSPW คือ Cs-exchanged dodecatungstophosphoric acid

K10 คือ Clay montmorillonite

SZ3 คือ 3 wt% SO_4^{2-}/ZrO_2

CDP คือ Acid modified smectite clay

HY คือ HY zeolite

Odd A.Barias และคณะ [6] ศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิเคราะห์ผลการคายซับของไฮโดรเจนที่ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Pt ที่ถูกรองรับด้วย SiO_2 และ γ-Al_2O_3 และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pt-Sn ที่ถูกรองรับด้วย SiO_2 และ γ-Al_2O_3 โดยการวัดการคายซับของไฮโดรเจนโดยใช้โปรแกรมอุณหภูมิ ผลที่ได้ คือ

- ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/γ-Al_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt-Sn/SiO_2 มี Active site อยู่ 1 ชนิด มีความแข็งแรงในการดูดซับสูง

- ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/γ -Al_2O_3 และตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/SiO_2 มี Active site อย่างอ่อนอยู่ 3 ชนิดและมีอยู่ 1 ชนิดที่อ่อนมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.1 ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยา [7]

ตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึง สารที่เพิ่มอัตราวิ่งเข้าหาจุดสมดุลของระบบปฏิกิริยาเคมีโดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไปในกระบวนการ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาที่เทอร์โมไดนามิกส์บอกว่าสามารถเกิดขึ้นได้เท่านั้น (พิจารณาการคำนวณค่า Δ G – Gibb's free energy) ซึ่งสามารถคำนวณหาค่าสมดุลเคมีได้ดังนี้

$$\Delta G = - RT \ln K_{eq} \qquad (2.1)$$

โดย R = ค่าคงที่ของก๊าซ

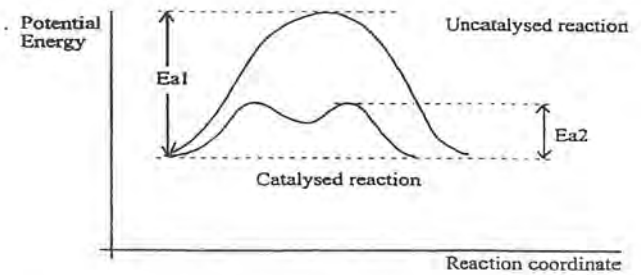
T = อุณหภูมิในหน่วยเคลวิล

K_{eq} = ค่าคงที่สมดุล

สมการที่ (2.1) นี้บอกให้เราทราบว่าปฏิกิริยาเคมีที่เราศึกษานี้มีโอกาสที่จะเกิดไปข้างหน้าได้มากน้อยเพียงใด ยิ่งค่า Δ G ที่ได้จากการคำนวณมีค่าเป็นลบมากเท่าใด ค่าคงที่สมดุลก็จะมีค่าเพิ่มมากตามไปด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ช่วยให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้นเท่านั้น ไม่สามารถปรับเปลี่ยนสภาวะต่าง ๆ ที่จุดสมดุลได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานโดยการสร้างทางการเกิดปฏิกิริยาใหม่ที่ต้องการพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่ต่ำลง เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังเช่นที่แสดงไว้ในรูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม อาจมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย แต่ในแต่ละขั้นตอนนั้นจะมีระดับพลังงานกระตุ้นที่ลดลงต่ำกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [7]

2.1.2 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [7]

2.1.2.1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกันกับสารตั้งต้น ซึ่งมี 3 สถานะทั้งของแข็ง ของเหลว และก๊าซ

ก. สถานะของแข็ง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสไดออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาการแตกสลายโปแตสเซียมคลอเรต

ข. สถานะของเหลว เช่น กรดที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์

ค. สถานะก๊าซ เช่น สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ใช้ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2)

โดยทั่วไปแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ จะอยู่ในสถานะของเหลว ปฏิกิริยาเอกพันธุ์ สามารถศึกษาและทำการทดลองในห้องปฏิบัติการได้ง่าย แต่เมื่อนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรมแล้วทำได้ยาก เนื่องจากมีข้อจำกัดคือ

1. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้งานมีความยุ่งยากซับซ้อน

2. การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก เนื่องจากมีสถานเดียวกัน จึงทำให้ต้องมีการเติมสารอื่นเข้าไปเพื่อช่วยในการแยก

3. ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเป็นของเหลว ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิและความดันให้มีค่าที่เหมาะสม

4. ไม่สามารถนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาเกิดรวดเร็วได้

5. ในการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ยาก ทั้งนี้เนื่องด้วยข้อจำกัดทางด้านความสามารถในการละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์จะมีข้อจำกัดในการใช้งาน แต่ในบางอุตสาหกรรมก็ยังใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ในการเร่งปฏิกิริยาอยู่ เนื่องจากมีค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (Selectivity) ที่ดี

2.1.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างกับสารตั้งต้น โดยส่วนใหญ่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นจะอยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซหรือของเหลว หรือทั้งก๊าซและของเหลวร่วมกัน ตัวอย่างเช่น

ก. นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา Steam reforming

ข. เหล็กที่ใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนีย

ในการศึกษาถึงเรื่องอัตราเร็ว พลังงานในการดูดซับ โครงสร้างของพื้นผิวบริเวณเร่ง สารมัธยันต์ (Intermediates) ที่เกิดขึ้น จำเป็นต้องทำการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นิยมใช้ในงานทางอุตสาหกรรมเป็นอย่างมากเนื่องจากมีข้อดีคือ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นของแข็งสามารถเตรียมได้ไม่ยากนัก
2. สามารถบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ได้สะดวก
3. เครื่องมือในการดำเนินการไม่ยุ่งยากเหมือนกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์
4. ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูง

2.1.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ดังนี้ [7]

2.1.3.1 สารที่มีความว่องไว (Active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแท้จริง เช่น Pt , Pd ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยเฉพาะสารที่มีความว่องไว แต่ในกรณีที่สารที่มีความว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสารที่มีความว่องไวนี้ลงบนตัวรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3.2 ตัวรองรับ (Support)

มักเป็นสารที่มีราคาถูกหรือมีพื้นที่ผิวสูง โดยมีหน้าที่หลักคือ เพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วยกระจายสารที่มีความว่องไวออกไปให้ได้มากที่สุด อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มความแข็งแรงทางกลให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย นอกจากนี้ในบางกรณีจะเกิดการกระทำระหว่างกันของตัวรองรับและสารที่มีความว่องไว ซึ่งทำให้สารที่ว่องไวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น และมีส่วนช่วยทำให้สารที่ความมีว่องไวมีความเสถียรบนพื้นผิวของตัวรองรับในระหว่างการใช้งาน

2.1.3.3 ตัวสนับสนุน (Promoter)

เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่จะช่วยให้สารที่มีความว่องไวทำงานได้ดีขึ้น เช่น ทำหน้าที่ลดการเกิดการหลอมรวมตัวของสารที่มีความว่องไวหรือลดการปกคลุมบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยสารอื่น เช่น สารประกอบคาร์บอน เป็นต้น โดยทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วยตัวสนันสนุนเติมลงไปเล็กน้อยระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวสนับสนุนสามารถออกเป็น 2 ประเภทคือ

ก. ตัวสนับสนุนเทคซ์เชอรอล (Textural promoters)

เป็นสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา สารนี้จะยับยั้งการเกิดการหลอมตัวของโครงร่างผลึกที่เล็กของสารที่มีความว่องไว โดยจะทำหน้าที่แยกผลึกขนาดเล็ก ๆ ของสารที่มีความว่องไวให้อยู่ห่างกัน และไม่ให้เคลื่อนที่มารวมกัน นั่นคือจะช่วยลดการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการใช้งาน ตัวสนับสนุนเทคซ์เชอรอลนี้ มีขนาดเล็กกว่าสารที่มีความว่องไว ทั้งนี้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำงาน และเพื่อกระจายไปทั่วพื้นผิว ตัวสนับสนุนประเภทนี้จะไม่ทำปฏิกิริยาหรือเกิดเป็นสารประกอบของแข็งกับสารที่มีความว่องไว และมีจุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลอมเหลวสูง ตัวอย่างเช่น อะลูมินาที่เติมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ในปริมาณเล็กน้อยในการสังเคราะห์แอมโมเนีย

ข. ตัวสนับสนุนสตรัคเชอรอล (Structural promoters)

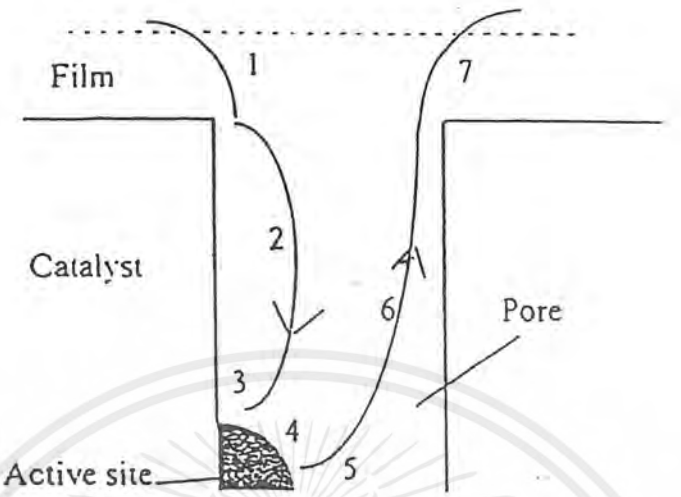
ทำหน้าที่แตกต่างกับตัวสนับสนุนเทคซ์เชอรอล โดยก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา (เปลี่ยนองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา) เช่น ทำให้เกิดตำแหน่งที่เป็นเบส หรือทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรดเปลี่ยนไปเป็นกลาง หรือช่วยปรับปรุงคุณภาพด้านการดูดซับของผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา บทบาทของตัวสนับสนุนสตรัคเชอรอลโปรโมเตอร์บางกรณียังไม่ทราบอย่างแน่นอน

2.1.4 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [7]

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.2 ดังนี้

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านชั้นฟิล์มมายังผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปตามรูพรุน
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว
5. การคายผลิตภัณฑ์ออกจากตำแหน่งที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา
6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกผ่านชั้นฟิล์มมายังของไหลที่ไหลผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [7]

2.1.5 การสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst deactivation) [8]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง แต่เมื่อใช้งานเรื่อยๆอาจจะเสียความว่องไวนี้ไปได้ เนื่องจากสาเหตุหลัก 3 ประการด้วยกันคือ

1. การสูญเสียความว่องไวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะคือ

ก. การแตกตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา อันเนื่องมาจากการไหลของสารตั้งต้นกระทบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง เป็นผลทำให้เกิดความดันเพิ่มขึ้น ทำให้สภาวะในการดำเนินปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปสู่สภาพที่ไม่เหมาะสม ในกรณีนี้สามารถป้องกันได้ โดยการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแข็งแรงทางกลสูง

ข.การหลอมรวมกันของสารที่มีความว่องไวซึ่งเรียกว่าเกิดการซินเทอร์ริง (Sintering) หากตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัว (Stability) สูงปัญหาการเกิดซินเทอร์ริงก็จะลดลงได้ การทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัวสูงสามารถทำได้โดยการให้สารที่มีวามว่องไวสูงอยู่บนตัวรองรับซึ่งสามารถทนต่อความร้อนและอุณหภูมิสูงได้ ปัจจัยที่ส่งเสริมให้เกิดการซินเทอร์ริง เช่น ปริมาณโลหะอื่น ๆ ที่ปนเปื้อนอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณสารที่มีความว่องไวที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาตอนเริ่มต้น การกระจายตัวของสารที่มีความว่องไว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บนพื้นผิวของตัวรองรับ การกระจ่ายขนาดของสารที่มีความว่องไว ธรรมชาติของตัวรองรับ และสภาวะการดำเนินปฏิกิริยา

2. การสูญเสียความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากการเกิดพอยส์ซันนิ่ง (Poisoning)

สารปนเปื้อนที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารตั้งต้นซึ่งสามารถเกิดการดูดซับอย่างรุนแรงกับตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าสารตั้งต้น หรือขัดขวางการเข้าถึงบริเวณของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น คือ สารที่เป็นพิษ (Poison) ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา การที่มีสารอื่นเข้ามาดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยาแทนที่จะเป็นการดูดซับระหว่างตัวเร่งปฏกิริยาและสารตั้งต้นนั้น ทำให้เกิดการสูญเสียบริเวณเร่งคือสูญเสียสารที่มีความว่องไว กรณีนี้ส่งผลถึงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่อาจจะไม่มีผลต่อการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ หากสารปนเปื้อนนั้นไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

ลักษณะเด่นของการเกิดพอยส์ซันนิ่ง คือเกิดการดูดซับทางเคมีกับตัวเร่งปฏิกิริยาและเนื่องมาจากการเกิดการดูดซับที่รุนแรงนี้เอง ทำให้สารที่เป็นพิษสามารถเกิดผลกระทบต่อปฏิกิริยาแม้จะมีสารที่เป็นพิษอยู่ในปริมาณต่ำก็ตาม

3. การสูญเสียความว่องไวเนื่องจากเกิดฟลาวล์ลิ่ง (Fouling)

กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยส่วนใหญ่มักจะมีสารตั้งต้นเป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาจะทำให้เกิดคาร์บอนซึ่งเรียกว่าโค้ก (Coke) สะสมอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การปกคุลมของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะปิดกั้นการเข้าถึงบริเวณเร่งในตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้นทำให้เกิดการสูญเสียบริเวณเร่งนั้น ๆ ไป ลักษณะเช่น นี้เรียกว่า ฟลาวล์ลิ่ง สารประกอบที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องเป็นการดูดซับทางเคมีที่รุนแรงกับบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่สาเหตุที่ทำให้การสะสมนี้ปิดกั้นการเข้าถึงบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการสะสมนี้มีปริมาณมาก หรือที่เรียกว่า การปิดกั้น (Blocking action)

การเกิดการสะสมของคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮโดจีเนชัน (Dehydrogenation) และพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) การควบคุมปริมาณของโค้กที่จะเกิดขึ้นสามารถทำได้โดยการป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาทั้งสองนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 การดูดซับ (Adsorption) [7]

การดูดซับ คือ กระบวนการที่อะตอมหรือโมเลกุลของสารหนึ่งยึดติดอยู่กับผิวของสารอีกสารหนึ่ง เช่น การที่โมเลกุลของก๊าซไปเกาะบนผิวของของแข็ง สารที่ไปเกาะติดอยู่บนผิวเรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) สารที่ตัวถูกดูดซับไปเกาะเรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) การดูดซับสามารถแบ่งออกได้ตามความแข็งแรงของพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับ เป็น 2 แบบ คือ

2.2.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption)

ตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับเกิดการดึงดูดซึ่งกันและกันด้วยแรงทุติยภูมิ เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งการเกิดการดูดซับทางกายภาพนี้มีลักษณะคล้าย ๆ กับการควบแน่นจากไอน้ำไปเป็นน้ำ การดูดซับแบบนี้ไม่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าของแข็งกับบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การดูดซับโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนบนผิวหน้าของอลูมินา (Alumina) การดูดซับทางกายภาพนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดของรูพรุน และการกระจายขนาดของรูพรุน

2.2.2 การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

การดูดซับทางเคมีเกี่ยวข้องกับแรงหรือพันธะเคมี ซึ่งมีลักษณะเหมือนการเกิดปฏิกิริยา โดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ การเกาะของตัวถูกดูดซับจะคล้ายกับแรงที่ใช้ยึดเหนี่ยวกันระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล การดูดซับทางเคมีสามารถใช้เป็นเทคนิคในการหาตำแหน่งว่องไว (Active sites) ได้

ปัจจัยสำคัญที่แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี มีดังนี้

1. ความร้อนของการดูดซับ (Heat of adsorption)

เป็นสิ่งสำคัญที่สุดที่บอกความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี โดยค่าความร้อนของการดูดซับทางกายภาพจะมีค่าน้อยกว่าการดูดซับทางเคมี และจะเป็นแบบคายความร้อน ส่วนการดูดซับทางเคมีนั้นปกติจะเป็นคายความร้อน แต่บางกรณีก็เป็นแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดูดความร้อนได้ การดูดซับทางกายภาพไม่ต้องการพลังงานกระตุ้น ส่วนการดูดซับทางเคมีจะต้องอาศัยพลังงานกระตุ้นในอัตราที่เหมาะสม

2. อัตราของการดูดซับ (Rate of adsorption)

การดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลของตัวถูกดูดซับชนกับผิวของตัวดูดซับ ดังนั้นการดูดซับจะขึ้นกับความถี่ของการชน

3. อุณหภูมิในการดูดซับ (Temperature of adsorption)

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อัตราการเกิดการดูดซับทางกายภาพจะลดลง ส่วนการดูดซับทางเคมีจะใช้เวลานานในการเข้าสู่สมดุลที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ดังนั้นการเกิดการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูงและเหมาะสมค่าหนึ่ง

4. ปริมาณการดูดซับ (Extent of adsorption)

การดูดซับทางกายภาพจะเป็นแบบหลายชั้น (Multilayer) ในขณะที่การดูดซับทางเคมีจะเป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer) อย่างไรก็ตามการดูดซับทั้งสองแบบสามารถเกิดไปด้วยกันได้ โดยเริ่มต้นจากการดูดซับทางกายภาพจากนั้นค่อย ๆ เป็นการดูดซับทางเคมี

5. การผันกลับได้ของการดูดซับ (Reversibility)

การดูดซับทางกายภาพจะเป็นกระบวนการผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ และเข้าสู่สมดุลได้เร็วมาก ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดหรือไม่เกิดการผันกลับก็ได้

6. ความเฉพาะเจาะจง (Specificity)

การดูดซับทางกายภาพเป็นแบบไม่เฉพาะเจาะจง โดยเกิดกับไอหรือก๊าซได้ทุกชนิด ส่วนการดูดซับทางเคมีเป็นแบบเฉพาะเจาะจง โดยการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อตัวถูกดูดซับสามารถเกิดพันธะเคมีกับตัวดูดซับเท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี [8]

ลักษณะ	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
ความร้อนของการดูดซับ (Heat of adsorption)	มีค่าต่ำ ประมาณ 10 kJ/mol	มีค่าสูง 80 – 200 kJ/mol
อัตราเร็วของการดูดซับ (Rate of adsorption)	ไม่ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น	ต้องการพลังงานกระตุ้น
อุณหภูมิในการดูดซับ (Temperature of adsorption)	ขึ้นกับจุดเดือด	ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น
จำนวนชั้นของการดูดซับ	เป็นแบบชั้นเดียวหรือหลายชั้น	เป็นแบบชั้นเดียว
การผันกลับได้ของการดูดซับ (Reversibility)	ผันกลับได้	ผันกลับได้และผันกลับไม่ได้
ความเฉพาะเจาะจง (Specificity)	ไม่มีความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ	มีความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ

2.3 คุณลักษณะที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในอุตสาหกรรมนั้น จำเป็นที่ต้องทราบข้อมูลเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อจะได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานได้อย่างเหมาะสม คุณลักษณะต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถตรวจสอบและวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องมือต่าง ๆ ที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมาจากการใช้ความรู้ที่มีเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.1 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับคุณลักษณะที่ทำการวิเคราะห์ มีด้วยกัน 5 ประเภท คือ

2.3.1.1 สมบัติทางกล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม มีรูปร่างต่าง ๆ กันหลายลักษณะ อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับภาวะการเกิดปฏิกิริยา เช่น อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Fixed bed จะสั้นลงเนื่องจากความดันที่เกิดขึ้นในเบดที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Fluidized bed จะมีอายุการใช้งานสั้นลงเนื่องจากการเสียดสีของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

โดยทั่วไปค่าความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากจะขึ้นอยู่กับความเป็นรูพรุนแล้ว ยังขึ้นกับตัวแปรอื่น ๆ อีก เช่น การกระจายขนาดของรูพรุน รูปร่างของรูพรุน การกระจายขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และลักษณะทางธรรมชาติของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีที่นิยมใช้ในการวัดค่าความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ วิธีอัดเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ลูกสูบ และวัดการเคลื่อนที่ของลูกสูบซึ่งเป็นสัดส่วนกับค่าความดันที่ใช้ นอกจากนี้ยังวัดได้จากค่ากำลังงานที่ใช้ในการอัดจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการแตกร้าว หรือจากค่าความดันลดของก๊าซที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้ทราบขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกร้าวเนื่องจากการอัด

2.3.1.2 สมบัติการนำความร้อน

สมบัติการนำความร้อน เป็นปัจจัยควบคุมการถ่ายเทความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะมีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิภายในเบดไม่ให้เบี่ยงเบนไปจากอุณหภูมิที่คงที่ นอกจากนี้ค่าความต้านทานการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างกะทันหันของสารที่ใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นสมบัติที่สำคัญในการกำหนดเสถียรภาพทางกลของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้วัฏจักรอุณหภูมิ (Thermal cycling) หรือภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่ไม่คงตัว (Non-steady temperature operations)

2.3.1.3 ความหนาแน่นของของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ความหนาแน่นของของแข็ง เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ความหนาแน่นของของแข็งจะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของรูพรุน ความหนาแน่นหาได้โดยการพิกโนมิเตอร์ (Pycnometer) โดยการวัดปริมาตรของก๊าซหรือของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยของแข็ง มักวัดโดยใช้ก๊าซฮีเลียม สิ่งสำคัญที่จะต้องระมัดระวังและหลีกเลี่ยง คือ การดูดซับของก๊าซฮีเลียมโดยใช้อุณหภูมิสูง

2.3.1.4 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการดูดซับของก๊าซ

การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามักใช้การดูดซับก๊าซ ซึ่งจะทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของรูพรุน เช่น การกระจายขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุน การดูดซับทางเคมี มักใช้ในการหาพื้นที่ผิวของสัดส่วนองค์ประกอบบางประเภท เช่น สัดส่วนของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการดูดซับทางกายภาพ มักใช้ในการหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.1.5 ความเป็นรูพรุน

การวัดความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคที่เรียกว่า เมอร์คิวรีพอโรซิเมทรี (Mercury porosimetry) วัดการกระจายขนาดของรูพรุน โดยอาศัยหลักการที่ว่า เมื่อมุมสัมผัสระหว่างปรอทและของแข็งที่ไม่เปียก (Nonwetable solid) มากกว่า 90 องศา ปรอทจะฝังตัวเข้าไปในรูพรุนโดยอาศัยความดันค่าหนึ่ง

2.3.2 โครงสร้างและส่วนประกอบเคมีโดยรวม (Morphology and bulk chemical compositions) [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

42392

เทคนิคในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น

2.3.2.1 การใช้ X – ray Diffraction (XRD)

อาศัยหลักการที่ว่ารังสีเอ็กซ์เมื่อตกกระทบผลึกของแข็งจะทำให้เกิดการแตกกระเจิงของปริมาณรังสีบนอิเล็กตรอนของอะตอม หรือบนอิออนของอะตอมของวัสดุ ซึ่งการแตกกระเจิงนี้จะแตกต่างกันไปตามโครงร่างผลึกของอะตอม ดังนั้นจึงสามารถวิเคราะห์โครงสร้างของอะตอมได้

2.3.2.2 Thermoanalysis

การวิเคราะห์ด้วยความร้อนมีหลายวิธี วิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม เช่น วิธี Thermogravimetry (TG) การศึกษา TG สามารถนำไปใช้ในการศึกษาความคงตัวทางความร้อนของของแข็ง และสามารถใช้ในการศึกษาการดูดซับและการคายซับได้อีกด้วย เนื่องจากการดูดซับและการคายซับเป็นสัดส่วนกับอุณหภูมิ จึงสามารถวัดการดูดซับและการคายซับได้จากการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของน้ำหนักของสารตัวอย่างด้วยวิธี TG

2.3.2.3 การใช้ Temperature Programmed Reduction (TPR)

มักใช้เทคนิค TPR ในการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาผลกระทบของการปรับสภาพของตัวรองรับที่จะนำมาใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยา และผลของการเปลี่ยนแปลงทางเคมี นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการควบคุมคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียม

2.3.2.4 การใช้ Electron Spin Resonance Spectroscopy (ESR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคนี้ใช้ในการศึกษาสารที่มีความเป็นแม่เหล็กที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาจเป็นแรดิคัลอิสระและไอออนแรดิคัล หรือเป็นไอออนของโลหะทรานสิชันกับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และไอออนอิสระที่ผิว

2.3.2.5 การใช้ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก เทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการศึกษาสูตรโครงสร้างของสาร ไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ เนื่องจาก NMR เป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับนิวเคลียสตลอดจนสภาวะข้างเคียงรอบนิวเคลียสนั้น ๆ เทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง ดั้งนั้นจึงสามารถนำสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์แล้วนำกลับมาใช้ได้ใหม่

2.3.2.6 การใช้ Electron Probe Microanalysis (EPMA)

สำหรับวิธีการ EMPA เป็นการกระตุ้นของแข็งด้วยอิเล็กตรอนพลังงานสูง ทำให้ของแข็งแผ่รังสีเอ็กซ์ออกมา การวิเคราะห์ทำได้โดยการวัดความเข้มข้นของรังสีเอ็กซ์ที่แผ่ออกมา ค่าสัดส่วนโดยมวลสามารถหาได้โดยการนำค่าความเข้มข้นของรังสีไปเทียบกับก๊าซมาตรฐาน แต่ถ้าไม่มีกราฟมาตรฐานขององค์ประกอบของสารนั้น ๆ ก็สามารถใช้กราฟมาตรฐานของธาตุบริสุทธิ์แทนได้

2.3.3 โครงสร้างและส่วนประกอบทางเคมีที่พื้นที่ผิว (Morphology and surface chemical compositions) [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างที่พื้นผิว เป็นคุณลักษณะที่มีความสำคัญอีกประการหนึ่ง การวัดองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีหลายวิธี ซึ่งมีหลักการแตกต่างกันไป เช่น

2.3.3.1 การวัดองค์ประกอบโลหะที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยา และการกระจายตัวของโลหะ

วิธีนี้สามารถวิเคราะห์ได้โดยการเลือกดูดซับ วิธีนี้จะแตกต่างจากการหาพื้นที่ผิวทั้งหมดโดยต้องการหาเพียงพื้นที่ผิวของหนึ่งองค์ประกอบเท่านั้น ทำได้โดยการใช้วิธีการดูดซับแบบเลือกเฉพาะ (Selective adsorption) หรือการดูดซับทางเคมี โดยก๊าซที่นิยมใช้คือ ก๊าซไนตรัสออกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ การใช้วิธีการดูดซับทางเคมีในการหาพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ จะวัดปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับแบบชั้นเดียว

2.3.3.2 การใช้ Electron microscopy

Electron microscopy เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบโครงสร้างที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายขนาดและตำแหน่งขององค์ประกอบที่เจาะจง เช่น ตำแหน่งของอนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้ในการศึกษาการรวมตัวเนื่องจากความร้อน การเปลี่ยนวัฏภาค เทคนิคที่ใช้หลักการนี้ เช่น Scanning Electron Microscopy (SEM) และ Transmission Electron Microscopy (TEM) เป็นต้น

2.3.3.3 การใช้ Spectroscopy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อาศัยหลักการที่ว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกัน ซึ่งทำให้สารแต่ละชนิดมีสีสันแตกต่างกันไป วิธีการที่อาศัยหลักการนี้ เช่น Photoelectron spectroscopy (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS หรือ Ultraviolet Photo Spectroscopy, UPS), Auger Electron Spectroscopy (AUS), Ion Scattering Spectroscopy (ISS)

2.3.3.4 การวัดค่าความเป็นกรด (Acidity) และค่าความแรงกรด (Acid strength)

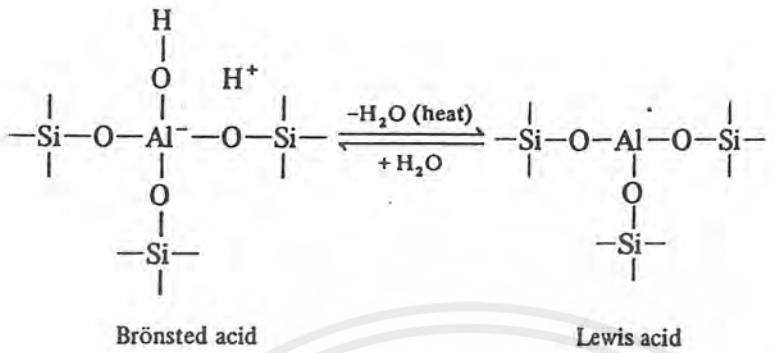
2.3.3.4.1 ค่าความเป็นกรด (Acidity) คือ จำนวนของตำแหน่งที่เป็นกรดบนผิวของของแข็ง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ ตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้ คือ ซีโอไลต์ ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะความเป็นกรดของซีโอไลต์เท่านั้น

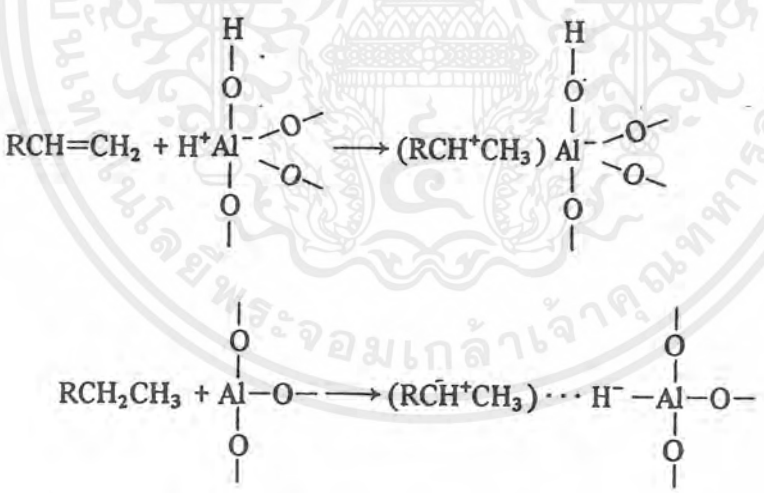
ในหลายกรณีด้วยกัน โครงสร้างที่แสดงคุณสมบัติความเป็นกรดบนพื้นผิวของแข็งยังคงถกเถียงกันอยู่ สำหรับกรณีของซีโอไลต์ หรือ Mixed-oxide catalysts ที่มีโครงสร้างคล้าย ๆ กัน คุณสมบัติความเป็นกรดอาจอธิบายได้โดยใช้ทฤษฎีที่พัฒนาขึ้นโดย Linus Pauling สมมติว่าอลูมิเนียมไอออน (ซึ่งเป็น trivalent) เข้าไปแทนที่ซิลิกอนไอออน (ซึ่งเป็น Quadrivalent) ในโครงสร้าง Tetrahedral ของซิลิกา (ในรูปแบบที่ไม่มีการเกิดผลึก)จะทำให้พื้นผิวของแข็งมีประจุลบ ซึ่งประจุลบนี้จะต้องถูกทำให้เสถียรด้วยไอออนบวก (เช่น โปรตอน) ไอออนบวกเหล่านี้อาจเกิดขึ้นจากการแตกตัวของน้ำ ทำให้มีหมู่ Hydroxy มาเกาะบนอะตอมของอลูมิเนียม โครงสร้างสุดท้ายที่ได้คือทั้งอลูมิเนียมไอออนและซิลิกอนไอออน จะมีโครงสร้างเป็น Tetrahedral และมีคุณสมบัติเป็น Bronsted acid

ถ้าโครงสร้างนี้ได้รับความร้อน จะเกิดการคายน้ำออกมา ทำให้ Bronsted acid sites ถูกเปลี่ยนเป็น Lewis acid sites ดังรูปที่ 2.3 ในขณะนี้อะตอมของโลหะบางอะตอมจะมี 2 พันธะและบางอะตอมจะมี 4 พันธะ Lewis acid sites ที่เกิดขึ้นสามารถเปลี่ยนกลับไปเป็น Bronsted acid sites ได้โดยการเติมโมเลกุลของน้ำและให้ความร้อน ในที่นี้อะตอมอลูมิเนียมจะแสดงสมบัติเป็น Electrophile ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนให้กลายเป็น Carbonium ions ดูดซับอยู่บนพื้นผิวได้ ดังรูปที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกา-อลูมินา ทำให้มีคุณสมบัติเป็น Bronsted acid site และ Lewis acid site



รูปที่ 2.4 การทำปฏิกิริยาของ Bronsted acid site (บน) และ Lewis acid site (ล่าง)

เหตุผลนี้สามารถนำไปอธิบายความเป็นกรดของ Mixed Oxides ที่ประกอบด้วยอะตอมของโลหะต่างชนิดกันที่มีเลขออกซิเดชันต่างกันได้ เช่น SiO_2.MgO, SiO_2.ZrO และ Al_2O_3.MgO หรือแม้แต่ในกรณีของธาตุที่มีเลขออกซิเดชันเหมือนกันก็สามารถแสดงความเป็นกรดได้ เช่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกไซด์ผสมของ $Al_2O_3.B_2O_3$ ซึ่งความเป็นกรดเป็นผลเนื่องจากความเป็นผลเนื่องจากความแตกต่างของค่า Electronegativities บริเวณพื้นผิวของซีโอไลต์ มักจะอยู่ในรูปของหมู่ OH^- หรือเป็นโครงสร้างที่มีออกซิเจนเชื่อมระหว่างอะตอมของอลูมิเนียมกับซิลิกอน หรือระหว่างอะตอมของซิลิกอนด้วยกัน เนื่องจากบนพื้นผิวมีโครงสร้างหลายรูปแบบ ดังนั้นจึงมี Bronsted acid sites และ Lewis acid sites หลายรูปแบบอยู่บนพื้นผิว โดยทั่วไปแล้ว Bronsted acid sites จะเป็นส่วนที่ได้รับความสนใจมากกว่า Lewis acid sites ทั้งนี้เพราะการระบุ Bronsted acid sites ทำได้ง่ายกว่า

โดยทั่วไปสารประกอบของซีโอไลต์ ซึ่งมีโครงสร้างเป็น Amorphous จะแสดงคุณสมบัติความเป็นกรดที่สัดส่วน SiO_2/Al_2O_3 ค่าหนึ่ง ด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้คาดว่าโครงสร้างที่เหมาะสมในการแสดงความเป็นกรด ได้แก่ โครงสร้างชนิด –Al-O-Si- การเกิดโครงสร้างแบบนี้จะดีขึ้น ถ้าเริ่มต้นเตรียมจากการใช้ซิลิกาในปริมาณที่มากเกินพอ

2.3.3.4.2 การวัดค่าความแรงของกรด

ความเป็นกรด-เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยา ในบางครั้งความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ช่วยให้ปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น เช่น ในปฏิกิริยาแครกกิง (Cracking) แต่บางปฏิกิริยาต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพความเป็นเบส การวัดความแรงของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง สามารถทำได้โดยวัดความสามารถในการทำให้ Neutral organic base เป็นรูปคู่กรด ซึ่งเกิดเพราะมีการแลกเปลี่ยนโปรตอนจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (จาก Bronsted acid site)ไปกับสารซึ่งถูกดูดซับหรือเบสที่มาถูกดูดซับ หรือโดยการถ่ายเทคู่อิเล็กตรอนจากโมเลกุลของเบสที่มาถูกดูดซับไปยังตำแหน่ง Lewis acid sites ความแรงของกรดสามารถแทนได้โดยใช้ค่า Hammett acidity function, H_o ซึ่งแสดงในรูปของสมการดังนี้

$$H_o = pK_a + \log [B] / [BH^+] \qquad (2.2)$$

$$H_o = pK_a + \log [B] / [AB] \qquad (2.3)$$

เมื่อ K_a คือ ค่าคงที่สมดุลของการแตกตัวของกรด และ $pK_a = -\log K_a$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[B] คือ ความเข้มข้นของ Neutral base

[BH^+] คือ ความเข้มข้นของคู่กรด (Conjugate acid)

[AB] คือ ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเมื่อเกิดการดูดซับของ B บน Lewis acid site

ยิ่งค่า H_0 ยิ่งมีค่าต่ำลงเท่าใด ค่าความแรงของกรดก็ยิ่งมากขึ้นเท่านั้น

ในการวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด ค่าความแรงของกรด และตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์ด้วยกัน 2 เทคนิคหลัก คือ

1. เทคนิคการไทเทรตโดยใช้เอมีนและอินดิเคเตอร์
2. เทคนิคการดูดซับก๊าซที่เป็นเบส

สำหรับโครงงานพิเศษนี้ศึกษาเฉพาะวิธีการดูดซับก๊าซที่เป็นเบส คือ แอมโมเนีย ดังนั้นจะกล่าวเฉพาะวิธีการดูดซับก๊าซที่เป็นเบสเท่านั้น

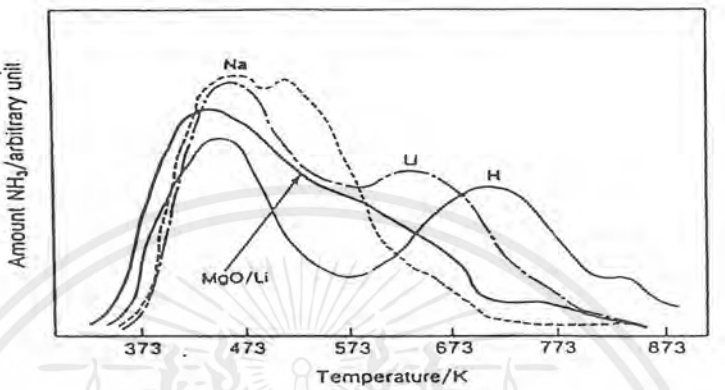
การดูดซับก๊าซที่เป็นเบส

วิธีการดูดซับด้วยก๊าซที่มีความเป็นเบส ด้วยเทคนิค Temperature Programmed Desorption เพื่อวัดความเป็นกรดและความแรงของกรดนี้ ถ้าหากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงของกรดสูงจะสามารถดูดซับก๊าซที่มีความเป็นเบสได้มาก ในขณะที่ถ้าพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงของกรดอ่อนการดูดซับก๊าซที่มีความเป็นเบสก็จะน้อย

TPD คือ วิธีการหาความเป็นกรดและความแรงกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีหนึ่ง กล่าวคือก๊าซที่เป็นเบสจะถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อมีการให้ความร้อนกับตัวเร่งปฏิกิริยา ก๊าซที่ดูดซับไว้จะคายออกมา ดังนั้นจะทำให้สามารถทราบถึงความสามารถในการดูดซับและการคายซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และยังสามารถหาค่าความเป็นกรดและค่าความแรงกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ก๊าซที่เป็นเบสที่นิยมใช้ในการหาค่าความเป็นกรดและค่าความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แอมโมเนีย พิริดีน นอร์มอลบิวทิลเอมีน เป็นต้น ในโครงงานพิเศษนี้ใช้ก๊าซแอมโมเนีย และใช้ Thermal Conductivity Detector วัดการคายซับของสารที่ถูกคายออกมา ตัวอย่างในการนำเทคนิค TPD มาใช้ในการวัดค่าความเป็นกรดและค่าความแรงกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 2.5) โดยใช้ก๊าซแอมโมเนียเป็นตัวถูกดูดซับบนแคตไอออนเอกเชนจ์ ZSM–5 จากการทดลอง ZSM–5 แสดง 2 พีก ที่ชัดเจน นั่นคือมีบริเวณเร่งที่เป็นกรดที่แข็งแรง (พีกที่ 723 K) และบริเวณเร่งที่เป็นกรดที่อ่อน (พีกที่ 463 K) ค่าความแรงกรดของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แคตไอออนเอกเชนจ์ ZSM–5 เรียงตามลำดับดังนี้ H > Li > MgO/Li > Na ขณะที่ค่าความเป็นกรด (จำนวนของกรด) แสดงได้ตามพื้นที่ใต้กราฟ



รูปที่ 2.5 ผลของการวิเคราะห์ด้วย TPD ที่ใช้แอมโมเนียเป็นตัวถูกดูดซับบนแคตไอออนเอกเชนจ์ ZSM – 5 [1]

2.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst preparation) [7]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายวิธีการ การที่จะใช้วิธีใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการแบ่งเป็นหัวข้อได้ดังนี้

2.4.1 การตกตะกอน (Precipitation)

การเตรียมโดยวิธีตกตะกอนนั้นเกลือโลหะ ตัวรองรับ และตัวสนับสนุน จะถูกผสมเข้าด้วยกันในรูปของสารละลาย จากนั้นจะทำการระเหยตัวทำละลายออกเพื่อให้เกิดการตกตะกอนออกมา

2.4.2 การฝังตัว (Impregnation)

เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีนี้จะนำตัวรองรับซึ่งมักเป็นวัสดุที่มีรูพรุนมาสัมผัสกับสารละลายที่มี Active component(s) ละลายอยู่ โดยปกติมักจะเป็นสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของสารประกอบโลหะหนึ่งชนิดหรือมากกว่าหนึ่งชนิดที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย จากนั้นจึงทำการระเหยตัวทำละลายให้หมดไป เพื่อให้ Active component(s) ตกค้างอยู่บนตัวรองรับ ในระหว่างการระเหยนี้ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิหรือปรับค่าความเป็นกรดและเบสของสารละลายไปพร้อม ๆ กัน วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบฝังตัวแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะ

2.4.2.1 การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation)

วิธีการนี้ตัวรองรับจะถูกจุ่มลงในสารละลายที่มี Active component(s) ละลายอยู่ ซึ่ง Active component(s) จะอยู่ในรูปสารละลายเกลือของโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ จากนั้นจะค่อย ๆ ทำการระเหยตัวทำละลายออกจนหมดเพื่อให้ Active component(s) ตกค้างอยู่บนตัวรองรับ

2.4.2.2 การฝังตัวชนิดแบบแห้ง (Dry impregnation)

เป็นวิธีการที่ใช้กันทั่วไปในทางอุตสาหกรรม โดยพ่นด้วยสารละลายโลหะที่มีความเข้มข้นของ Active component(s) ในปริมาณที่เหมาะสมบนตัวรองรับ ปริมาณของสารละลายที่ใช้จะเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับหรือน้อยกว่าเล็กน้อย หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ปริมาณและการกระจายของ Active component(s) บนพื้นผิวภายในของตัวรองรับ มีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ส่วนมากการกระจายของ Active component(s) ในขั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ นอกจากนี้การกระจายของ Active component(s) ยังมีขีดจำกัด เนื่องจากปริมาณการดูดซับในช่วงแรกยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป หลังจากที่การดูดซับอิ่มตัวแล้ว จะกำจัดตัวทำละลายโดยการนำไปอบแห้งซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญมาก การระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่ขนาดใหญ่กว่าจะระเหยได้ง่ายกว่าในรูพรุนขนาดเล็ก การให้ความร้อนในการอบแห้งจะต้องเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ โดยค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิขึ้นประมาณ 3 - 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานอกเหนือจากที่ได้กล่าวมาแล้วยังมีการเตรียมด้วยวิธีอื่น ซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะการใช้ประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการเหล่านี้ไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวรองรับ

ส่วนใหญ่ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกนี้จะมีพื้นผิวในการเกิดปฏิกิริยามาก ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องมีตัวรองรับ

2.4.4 การหลอมละลายรวม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการหลอมโลหะหรือออกไซด์ของโลหะไม่ค่อยเป็นที่นิยม ถึงแม้ว่าจะเป็นวิธีที่ดีในการผสมแต่ละองค์ประกอบให้เข้ากันดี และทำให้มีค่าความหนาแน่นสูง แต่จะมีปัญหาในการขึ้นรูปและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งผลิตได้จากวิธีนี้จะมีพื้นที่ผิวน้อยและไม่มีการใช้เทคนิคในการขึ้นรูป ซึ่งต่างจากวิธีการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากกรรมวิธีนี้จะหล่อเย็นโลหะแล้วนำไปบดและคัดขนาดเพื่อให้ได้ขนาดอยู่ในช่วงที่ต้องการ

2.5 กรรมวิธีหลังการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

หลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว จำเป็นต้องมีการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดสารที่เติมในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ประโยชน์ ดังนี้

2.5.1 การล้าง

เพื่อกำจัดสารเคมีส่วนเกินที่เหลืออยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาออก การล้างควรใช้น้ำกลั่นหรือน้ำที่ปราศจากอิออน

2.5.2 การอบแห้ง

การอบแห้งเป็นการระเหยเอาตัวทำละลายออกจนหมด ถ้าการอบแห้งเป็นไปอย่างช้า ๆ เกลือของโลหะที่เติมลงไปจะมีโอกาสที่จะแพร่ออกมายังปากรูพรุน แต่ถ้าต้องการให้ตัวเร่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยามีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ควรที่จะทำการอบแห้งอย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ใช้ในการอบแห้งมักไม่สูงมากนัก เพราะต้องการเพียงระเหยตัวทำละลายออกเท่านั้น

2.5.3 การขึ้นรูป

ขั้นตอนนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจะได้รับการขึ้นรูปให้มีรูปร่างและขนาดต่าง ๆ ตามต้องการและอาจมีการเติมสารบางชนิดลงไป เพื่อช่วยให้อนุภาคยึดเกาะกันหรือช่วยหล่อลื่นในระหว่างการขึ้นรูป รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะขึ้นรูปนั้นขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ความยากง่ายในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา ความดันตกคร่อมภายในเบด การนำความร้อนภายในเบด การถ่ายเทความร้อนผ่านผนังเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น

2.5.4 การเผาที่อุณหภูมิสูง

การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงมีเหตุผลที่สำคัญคือ

- เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการ เช่น อิออนของโลหะที่ไม่เสถียรและที่ระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในขั้นตอนระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- อุณหภูมิที่ใช้ควรจะสูงพอเพื่อทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้น การรวมตัวของผลึก แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป เพราะถ้าเกิดสภาพนี้แล้วความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง เนื่องจากพื้นผิวที่มีความว่องไวลดลง โดยทั่วอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัญหาที่พบระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คือ โลหะออกไซด์อาจทำปฏิกิริยากับตัวรองรับ

- เพื่อความปลอดภัยในการขนย้ายและบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศต่ำลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.5 การรีดิวซ์เป็นโลหะ

การเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์หรือเตาเผาที่อุณหภูมิสูงทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะหลังการรีดิวซ์ว่าโลหะนั้นมีความว่องไวแค่ไหน

การรีดิวซ์โลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูงโดยการพ่นก๊าซไฮโดรเจนเพียงอย่างเดียวหรือบางกรณีก็ผสมก๊าซไนโตรเจนลงไปด้วย เพื่อเหตุผลในแง่ของความปลอดภัย นอกจากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีกแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของก๊าซไนโตรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงเพียงพอที่จะไล่น้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราการเกิดรีดักชันที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ต้องใช้ในการรีดิวซ์โลหะออกไซด์ เช่น ทองแดง เงิน ทอง โครเมียม วานาเดียม แพนทาลัม ไทเทเนียน แมงกานิส มักใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 300 - 600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้การรีดิวซ์ต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์

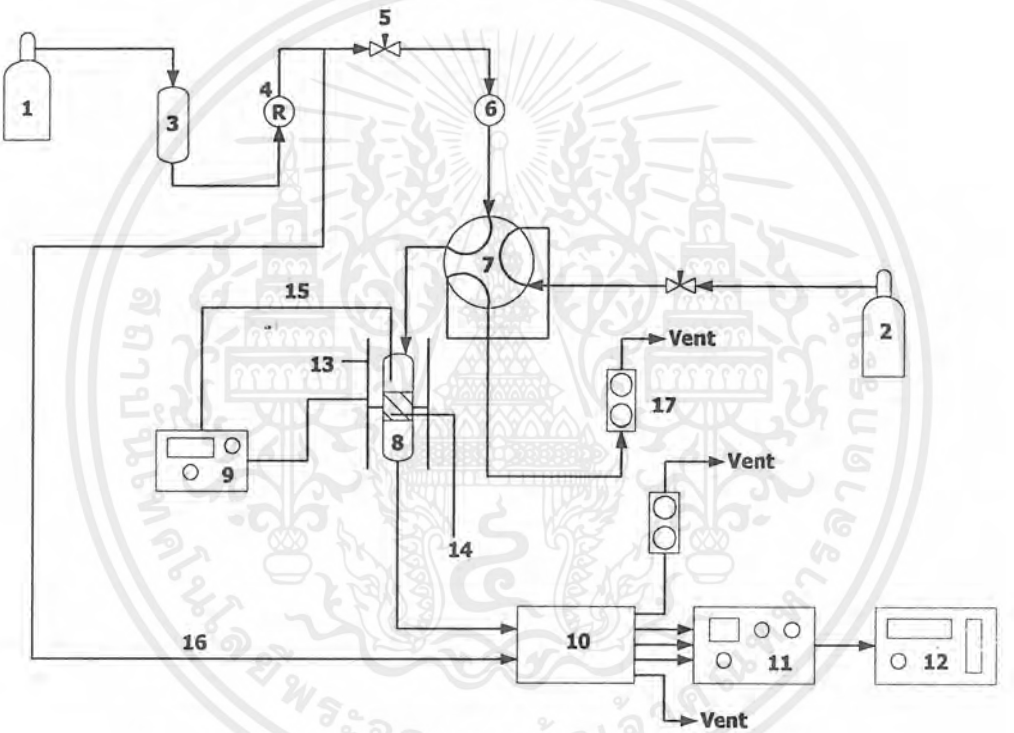
โลหะออกไซด์ที่มีตัวรองรับ ซึ่งเกิดจากการเผาเกลือโลหะที่อุณหภูมิสูง การรีดิวซ์จะทำได้ยากกว่าโลหะออกไซด์ที่ไม่มีตัวรองรับ นอกจากนี้ความยากง่ายของการรีดิวซ์ยังขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรองรับด้วย จากการศึกษายังพบว่าความยากง่ายของการรีดิวซ์โลหะบนตัวรองรับเดียวกันเรียงจากความรีดิวซ์ได้ง่ายเป็นดังนี้ $Pt > Ni > Co > Fe$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

ชุดอุปกรณ์ TPD

3.1 ส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์



รูปที่ 3.1 แผนภาพส่วนประกอบของชุดอุปกรณ์ TPD

1. ถังก๊าซตัวพา (Carrier gas cylinder) ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นก๊าซตัวพา สำหรับพาก๊าซที่คายออกจากสารตัวอย่าง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ เพื่อไปทำการตรวจวัด ซึ่งสามารถปรับแรงดันของก๊าซที่ออกมาได้โดยใช้อุปกรณ์ปรับแรงดัน (Regulator)

2. ถังก๊าซตัวอย่าง (Sampling gas cylinder) ใช้ก๊าซแอมโมเนียเป็นก๊าซตัวอย่างที่ถูกดูดซับ เพื่อใช้ในการศึกษาค่าความเป็นกรดและค่าความแรงของกรด

3. Molecular sieve เป็นหน่วยกำจัดน้ำโดยดูดจับไอน้ำที่ปนมากับก๊าซตัวพา เพื่อไม่ให้เข้าไปมีส่วนร่วมในการถูกดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. อุปกรณ์ปรับแรงดัน (Regulator) ใช้ปรับแรงดันของก๊าซที่ไหลออกจากถังก๊าซ

5. Needle valve ใช้ควบคุมการไหลของก๊าซ

6. ตำแหน่งฉีดสาร เป็นตำแหน่งที่ฉีดสารตัวอย่างที่เป็นของไหลเพื่อทำการทดสอบ

7. วาล์วหกทาง (Six-way valve) ใช้ควบคุมทิศทางการไหลของก๊าซ

8. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์รูปตัวยู มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร

9. เครื่องโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (Temperature programmer) ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิของเครื่องทำความร้อนให้เป็นไปตามโปรแกรมที่ตั้งค่าไว้ให้เพิ่มขึ้นในลักษณะเชิงเส้น

10. เครื่องตรวจวัด (Detector) ใช้ตรวจวัดค่าการนำความร้อนของก๊าซ (Thermal conductivity detector) ซึ่งสามารถวัดความแตกต่างในองค์ประกอบของก๊าซที่ไหลเข้าและออกได้อย่างละเอียด แล้วส่งสัญญาณที่วัดได้ไปยังเครื่องขยายสัญญาณและเครื่องบันทึก เพื่อบันทึกผลต่อไป

11. เครื่องขยายสัญญาณ (Amplifier) ทำหน้าที่ขยายสัญญาณที่ออกจากเครื่องตรวจวัดให้สูงขึ้น แล้วส่งสัญญาณนี้ไปยังเครื่องบันทึกผล ซึ่งสามารถปรับค่าได้ทั้งแบบหยาบและละเอียด

12. เครื่องบันทึกผล (Recorder) เป็นเครื่องบันทึกผลแบบ 2 หัว (2-pen recorder) ซึ่งทำหน้าที่บันทึกผลจากสัญญาณที่ส่งมาจากเครื่องขยายสัญญาณ โดยหัวแรกจะบันทึกอุณหภูมิกับเวลา และหัวที่สองจะบันทึกค่าที่วัดได้จากเครื่องตรวจวัด คือ ค่าระหว่างความเข้มข้นของก๊าซที่ถูกคายออกมากับเวลา

13. เครื่องทำความร้อน (Heater) ทำหน้าที่ให้ความร้อนได้ถึงอุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส โดยฝังตัวอยู่ในร่องของอิฐทนไฟ

14. ชั้นของตัวดูดซับ (Adsorbate) ในที่นี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือตัวรองรับ

15. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) ในที่นี้จะใช้ชนิด K เป็นตัววัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วส่งสัญญาณวัดที่ได้ไปยังเครื่องโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ

16. ท่อทองแดง (Copper tube) เป็นเส้นทางการไหลของก๊าซ

17. อุปกรณ์วัดอัตราการไหล (Flowmeter) ใช้วัดอัตราการไหลของก๊าซ

3.2 การทดสอบการทำงาน

3.2.1 ทดสอบการทำงานของเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิและเครื่องทำความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำการตั้งเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาที ปรากฏว่าเครื่องทำความร้อนสามารถทำงานได้ตามอุณหภูมิที่ตั้งไว้ และเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิสามารถเพิ่มอุณหภูมิเป็นเชิงเส้น (Linear) แสดงในภาคผนวก ก-1

3.2.2 ทดสอบการทำงานของเครื่องตรวจสอบและเครื่องขยายสัญญาณ

โดยการผ่านก๊าซตัวพาเข้าไปในระบบ เมื่อก๊าซตัวพาผ่านไปยังเครื่องตรวจสอบ เครื่องตรวจสอบจะส่งสัญญาณไปยังเครื่องขยายสัญญาณ ทำการปรับแต่งสัญญาณให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม (โดยสังเกตจากเครื่องบันทึกผล ให้สัญญาณที่สามารถนำมาวิเคราะห์ผลได้อย่างชัดเจน) เมื่อเส้นพื้นฐาน (Base line) คงที่ ทำการฉีดอากาศเข้าที่ตำแหน่งฉีดสาร (Injection port) โดยใช้เข็มฉีดสาร (Syringe) ผลของการสอบเทียบแสดงในภาคผนวก ก-2

3.2.3 การสอบเทียบอุปกรณ์วัดอัตราการไหลของก๊าซตัวพา

ทำการสอบเทียบโดยการวัดอัตราการไหลของก๊าซตัวพาแล้วทำการวัดอัตราการไหลที่เกิดขึ้นจริงจากเครื่องสอบเทียบอัตราการไหล จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเพื่อใช้หาค่าอัตราการไหลที่แท้จริงของก๊าซตัวพา ซึ่งผลของการสอบเทียบแสดงในภาคผนวก ก-3 และ 4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ขั้นตอนการทดลองและผลการทดลอง

4.1 ขั้นตอนการทดลอง

4.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ในวิธีนี้จะใช้ในการเตรียม H-ZSM-5 ทำได้โดย

1. ชั่งแอมโมเนียมไนเตรต (NH_4NO_3) 52 กรัมมาละลายน้ำ 700 ลูกบาศก์เมตร
2. ชั่ง Na-ZSM-5 100 กรัมแล้วเติมในการละลายแอมโมเนียมไนเตรต
3. กวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง
4. นำมากรองแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น
5. นำเค้กที่ได้จากการกรองมาทำซ้ำในข้อ 2-4 อีก 2 ครั้ง
6. นำเค้กที่ได้มาระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 120 องศสาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
7. เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็น

การฉาบโลหะมีค่าบนซีโอไลต์ใช้การฝังตัวแบบ เปียก วิธีนี้จะยกตัวอย่างการเตรียม 1% Pt/H-ZSM-5 ทำได้โดย

1. ชั่ง H-ZSM-5 จำนวน 5 กรัม มาละลายน้ำ 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร
2. ชั่งเฮกซะคลอโรแพลทินิกแอซิด ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 0.1 กรัม มาละลายน้ำ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร
3. หยดสารละลายข้อ 2 ลงในข้อ 1 อย่างช้า ๆ พร้อมกวน
4. นำสารที่ได้มาระเหยน้ำที่ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยวิธีนี้ ได้แก่ 1% Cu/H-ZSM-5, 1% Pd/H-ZSM –5, 1% Pt/H-ZSM-5, 1% Cu/H-Ferrierite, 1% Pd/H-Ferrierite และ 1% Pt/H-Ferrierite

สำหรับ H-Ferrierite, HM-20, HY-5.6 (2), TiO_2 และ Al_2O_3 นำมาจาก Japan Reference Catalyst (JRC)

4.1.2 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทำการทดลองมาขึ้นรูปโดยการอัดเม็ด จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัดเม็ดแล้วมาทำการคัดขนาด (Sieve) เพื่อให้ได้ขนาดที่สม่ำเสมอ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดตามต้องการแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบแล้ว 0.25 กรัมเพื่อนำไปใช้ในการทดลอง

4.1.3 บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับลงในเครื่องปฏิกรณ์ โดยบรรจุลงไปให้อยู่ระดับกึ่งกลางของเครื่องปฏิกรณ์ หลังจากนั้น จึงต่อเข้ากับระบบเพื่อทำการทดลอง

4.1.4 ทำการผ่านก๊าซฮีเลียมซึ่งเป็นก๊าซตัวพาเข้าสู่ระบบ โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซ ฮีเลียม เท่ากับ 40 มิลลิเมตรต่อนาที

4.1.5 ทำการบำบัดสารเบื้องต้น (Pretreatment) โดยเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในเวลา 50 นาที (อัตราการให้ความร้อน 12 องศาเซลเซียส) แล้วทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง

4.1.6 ทำการลดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ จาก 600 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ

4.1.7 ทำการดูดซับก๊าซแอมโมเนียที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้วาล์ว 6 ทางเป็นอุปกรณ์ใน Sampling จนเกิดการดูดซับอิ่มตัว โดยสังเกตจากพีกที่ออกมาซึ่งจะมีความสูงเท่ากัน

4.1.8 ทำการคายซับ โดยการเพิ่มอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์จากอุณหภูมิห้องจนถึง 600 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 50 นาที (อัตราการให้ความร้อน 12 องศาเซลเซียสต่อนาที)

4.1.9 วัดปริมาณก๊าซแอมโมเนียที่ถูกคายซับออกมาด้วยเครื่องบันทึกผลแบบ 2 หัว และนำผลที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

4.2 ผลการทดลอง

ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.1 และภาคผนวก ข

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ผลการทดลอง

ลำดับ	สาร	ขนาด (μm)	อัตราส่วนของ SiO_2/Al_2O_3	Surface area (m^2/g_{cat})	Area ในช่วงการคายซับ	Amount desorbed (Acidity) (mol/g_{cat})	อุณหภูมิการคายซับสูงสุด (Acid Strenght) (^oC)
1	H-ZSM-5	462.5	23.8	284.24	0.584	0.004	126,480
2	H-Ferrierite	462.5	17	202.48	0.519	0.004	113,500
3	HM-20	462.5	19.1	284.71	0.352	0.003	135
4	HY-5.6 (2)	462.5	5.6	272.89	1.284	0.008	75-600 (422)
5	1% Cu/H-ZSM-5	462.5	23.8	-	0.424	0.004	122,447
6	1% Pd/H-ZSM-5	462.5	23.8	272.96	0.502	0.003	134,442
7	1% Pt/H-ZSM-5	462.5	23.8	231.83	0.32	0.004	148,467
8	1% Cu/H-Ferrierite	462.5	17	-	0.593	0.004	105,472
9	1% Pd/H-Ferrierite	462.5	17	231.76	0.568	0.004	144,512
10	1% Pt/H-Ferrierite	462.5	17	101.54	0.397	0.003	168,487
11	TiO_2	462.5	-	101.52	0.034	0.0002	78
12	Al_2O_3	1250	-	117.2	0.136	0.001	120

อุณหภูมิที่ทำการดูดซับคือ 25 องศาเซลเซียส

อัตราการให้ความร้อนในขั้นตอนการคายซับ 12 องศาเซลเซียสต่อนาที

อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม 40 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

น้ำหนักของสารที่ใช้ 0.25 กรัม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.1 พบว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนของ SiO_2/Al_2O_3	Acidity (mol/g_{cat})
H-ZSM-5	23.8	0.004
H-Ferrierite	17.0	0.004
HM-20	19.1	0.003
HY-5.6(2)	5.6	0.008

1. ค่าความเป็นกรดของซีโอไลต์จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ SiO_2/Al_2O_3 ถ้าอัตราส่วนของ SiO_2/Al_2O_3 ต่ำจะมีค่าความเป็นกรดสูง HY-5.6(2) มีค่าอัตราส่วนของ SiO_2/Al_2O_3 ต่ำ คือ 5.6 แสดงว่าปริมาณของ Al^- มีค่ามาก ดังนั้นจึงทำให้ได้ค่าความเป็นกรดสูงสุด คือ 0.008 mol/g_{cat} เมื่อเกิดปฏิกิริยานั้นโดยส่วนใหญ่จะเกิดที่ตำแหน่งของ Al^- ไม่ว่าจะเป็นตำแหน่งที่เป็นกรดชนิดบรอนสเตต (Bronsted) หรือเป็นชนิดลิวอิส (Lewis) ก็ตาม สำหรับ HZSM-5, HM-20 และ H-Ferrierite มีค่าอัตราส่วนของ SiO_2/Al_2O_3ใกล้เคียงกัน จึงมีค่าความเป็นกรดใกล้เคียงกัน คือประมาณ 0.003-0.004 mol/g_{cat}

2. โลหะมีค่าที่ฉาบลงบนซีโอไลต์ไม่มีผลต่อค่าความเป็นกรดและค่าความแรงกรด แต่ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะปริมาณของโลหะมีค่าที่ฉาบลงบนซีโอไลต์มีน้อยเกินไป ควรศึกษาเพิ่มปริมาณของโลหะมีค่าที่ฉาบลงบนซีโอไลต์

3. ค่าความแรงกรดพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา HY-5.6(2) ให้ผลการคายซับก๊าซแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิกว้าง แสดงว่ามีลักษณะของตำแหน่งที่เป็นกรด (Acid sites) อยู่หลายชนิด ส่วน

4. HZSM-5 และ H-Ferrierite ให้ผลการคายซับก๊าซแอมโมเนียที่มีลักษณะคล้ายกัน โดยมีตำแหน่งการคายซับ 2 ตำแหน่ง แสดงว่ามีตำแหน่งที่เป็นกรดอยู่ 2 ชนิด ชนิดที่ 1 เป็นกรดอ่อนที่มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าความแรงกรดอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100-200 องศาเซลเซียส และชนิดที่ 2 เป็นกรดแรงที่มีค่าความแรงกรดอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 400-600 องศาเซลเซียส

5. HM-20, Al_2O_3 และ TiO_2 แสดงการคายซับก๊าซแอมโมเนียเพียง 1 พีก ที่อุณหภูมิต่ำ แสดงว่ามีตำแหน่งที่เป็นกรดอ่อนอยู่ 1 ชนิด ค่าความแรงกรดจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 100-200 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการคายซับของ HM-20 และ Al_2O_3 ต่ำ และมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการคายซับที่ตำแหน่งที่เป็นกรดอ่อนของ HZSM-5 และ H-Ferrierite สำหรับอุณหภูมิในการคายซับของ TiO_2 มีค่าต่ำมาก แสดงว่า TiO_2 เกือบจะไม่มีค่าความแรงกรด และน่าจะเป็นการดูดซับทางกายภาพ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการทำโครงงานนี้ยังมีข้อจำกัดทางด้านเครื่องมือดังต่อไปนี้

1.1 คอลัมน์ในการกักเก็บก๊าซแอมโมเนียมีขนาดเล็กเกินไป จึงทำให้พีกที่ออกมามีขนาดเล็ก ดังนั้นควรเปลี่ยนคอลัมน์ให้มีขนาดใหญ่ขึ้น

1.2 ท่อการไหลของก๊าซแอมโมเนียควรเปลี่ยนจากท่อทองแดงเป็นท่อสแตนเลส เนื่องจากท่อทองแดงจะถูกกัดกร่อน

2. นอกจากนี้เทคนิคทาง TPD ยังสามารถใช้ในการหาสภาพความเป็นเบส (Basicity) หรือจำนวนบริเวณที่เป็นเบส (Basic sites) และความแรงของเบส (Basic strength) โดยเปลี่ยนจากก๊าซแอมโมเนียเป็นก๊าซที่มีฤทธิ์เป็นกรด เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. พงศ์ศักดิ์ เตชะอารีรัตน์., วีรวัฒน์ มโนมัยวิบูลย์., และ โสพัส ชูเวทย์. การสร้างอุปกรณ์ TPD เพื่อศึกษา Acidity และ Acid Strength ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ ปริญญานิพนธ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2541.
2. Miki Niwa, Naonobu Katada, Masahiki Sawa, and Yuichi Murakami, Temperature-Programmed Desorption of Ammonia with Readsortion Based on the Derived Theoretical Equation, J. Phy. Chem.,1995, 99, 8812-8816.
3. Naonobu Katada, Hirofumi Igi, Jong-Ho Kim, and Miki Niwa, Determination of Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium, J. Phy. Chem. B., 1997,101,5969-5977.
4. Tetsuo Miyamuto, Maonobu Katada, Jong-Ho Kim, and MiKi Niwa, Acidic Property of MFI-Type Gallosicate Determined by Temperature-Programmed Desorption of Ammonia, J. Phy. Chem. B., 1998, 102, 6738-6745.
5. Francesco Arena, Roberto Dario, and Adolfo Parmaliana, A Characterization Study of the Surface Acidity of Solid Catalysts by Temperature Programmed Method, Applied Catalysis A: General 170. (1998):127-137.
6. Odd A. Barias, Adders Holman, and Edd A. Blekkan, Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt-Sn Catalysts:Preparation, Characterization, and Activity Measurements. J. Catal. (1996).
7. ธราธร มงคลศรี. เอกสารประกอบการสอนวิชา "Petrochemical Process Introduction to Heterogeneous Catalysts" ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
8. ต่อศักดิ์ ฉายวุฒิกุลชัย., ถาวร เหรียญชลานุสาร., และ วีระยุทธ เลิศบำรุงสุข. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนที่มีความเข้มข้นต่ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่า ปริญญานิพนธ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2541.
9. Charles N. Satterfield., Heterogeneous Catalysis Industrial Practice, 2nd ed., McGraw-Hill, 1991.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. Baiker A. and MA Kohier, Handbook of Heat and Mass Transfer, Vol.3:Catalysis, Kinetics, and Reactor Engineering. 5,19.

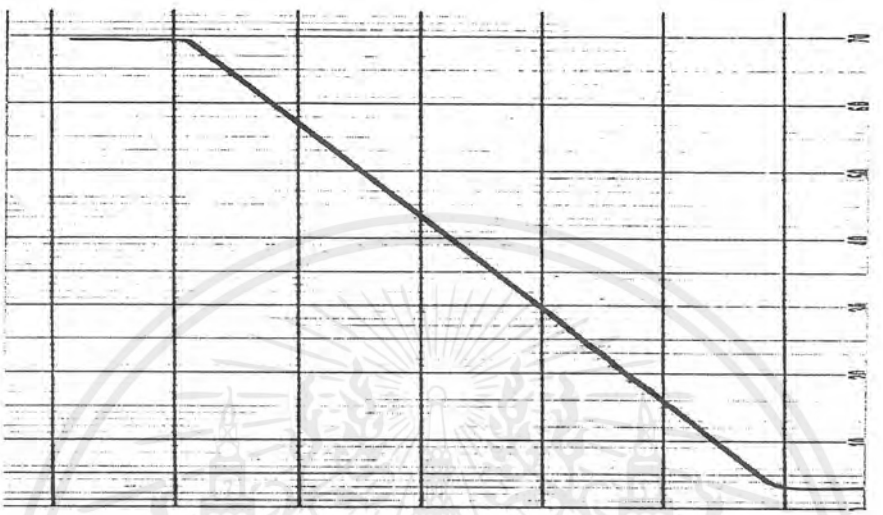
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

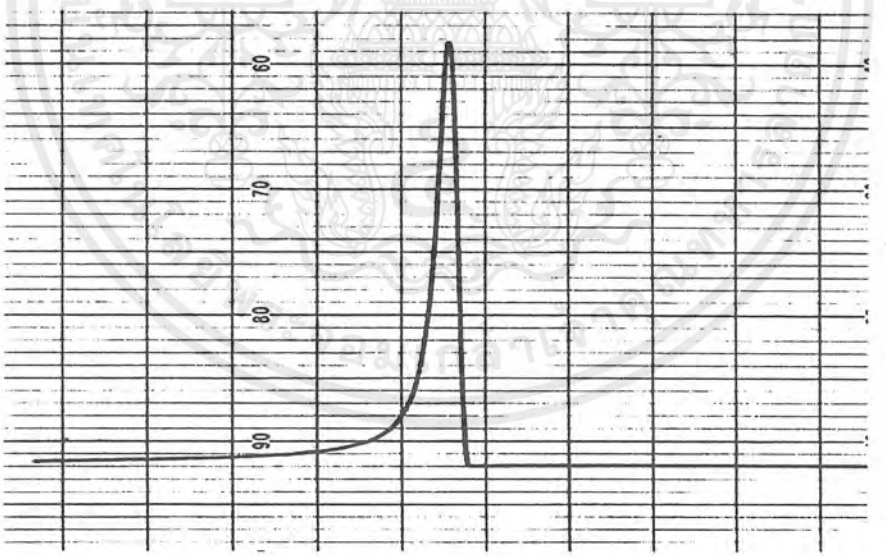
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ผลการทดสอบการทำงานของอุปกรณ์และผลการสอบเทียบ

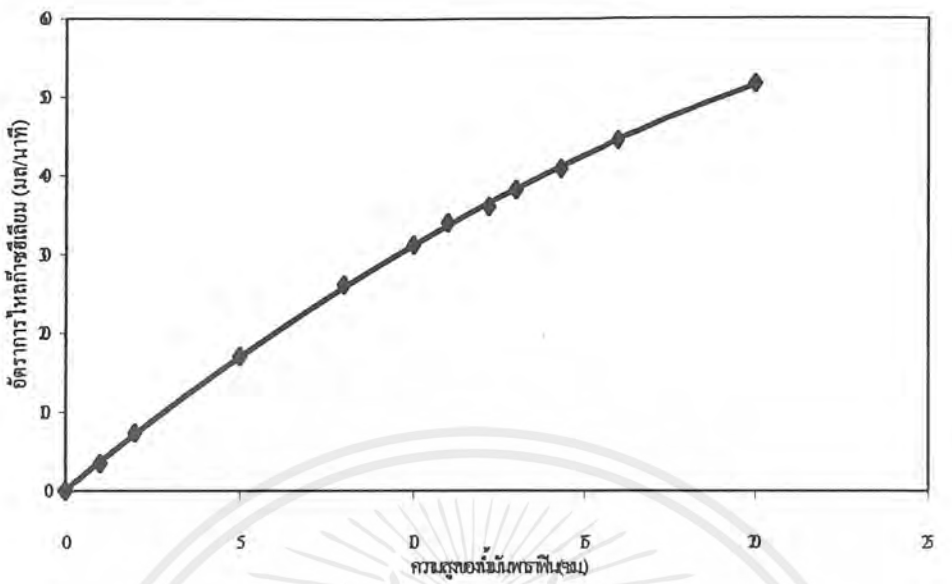


รูปที่ ก-1 ผลการเพิ่มอุณหภูมิจากเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ

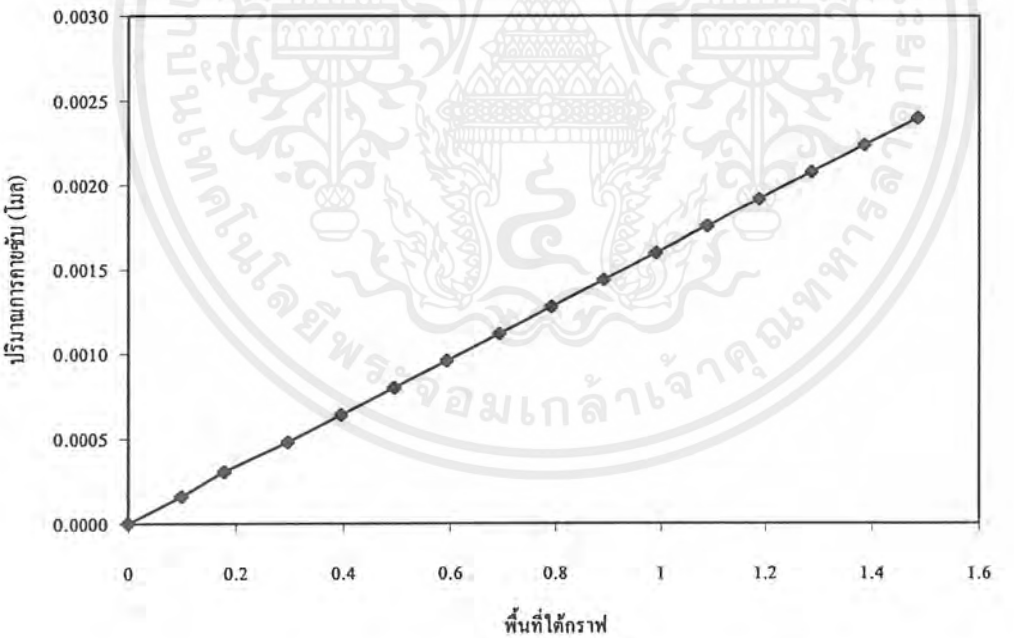


รูปที่ ก-2 พีกของอากาศที่ได้จากการทดสอบการทำงานของเครื่องตรวจสอบและขยายสัญญาณจากเครื่องบันทึกผลแบบ 2 หัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

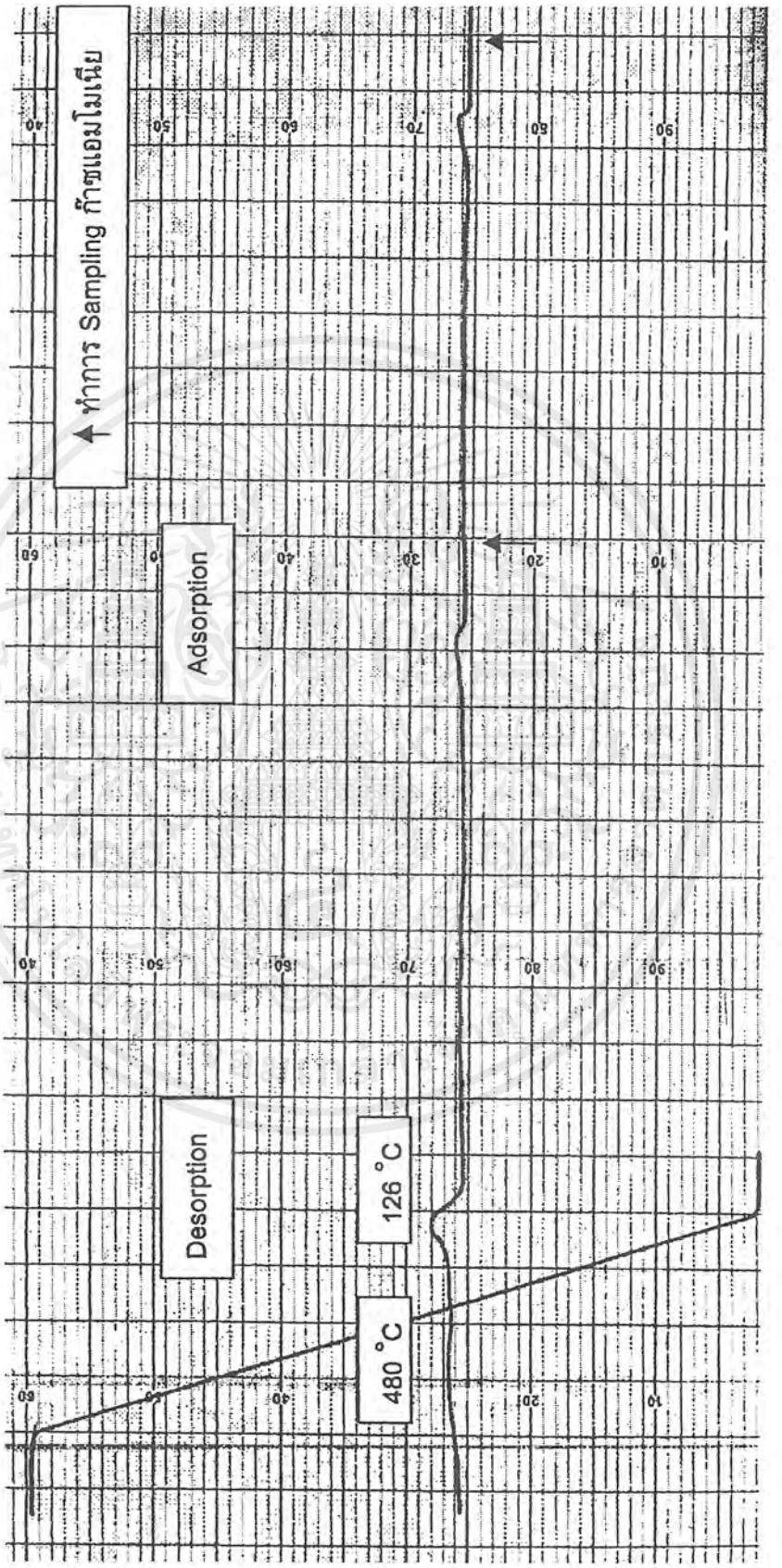


รูปที่ ก-3 ผลการสอบเทียบการวัดอัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม



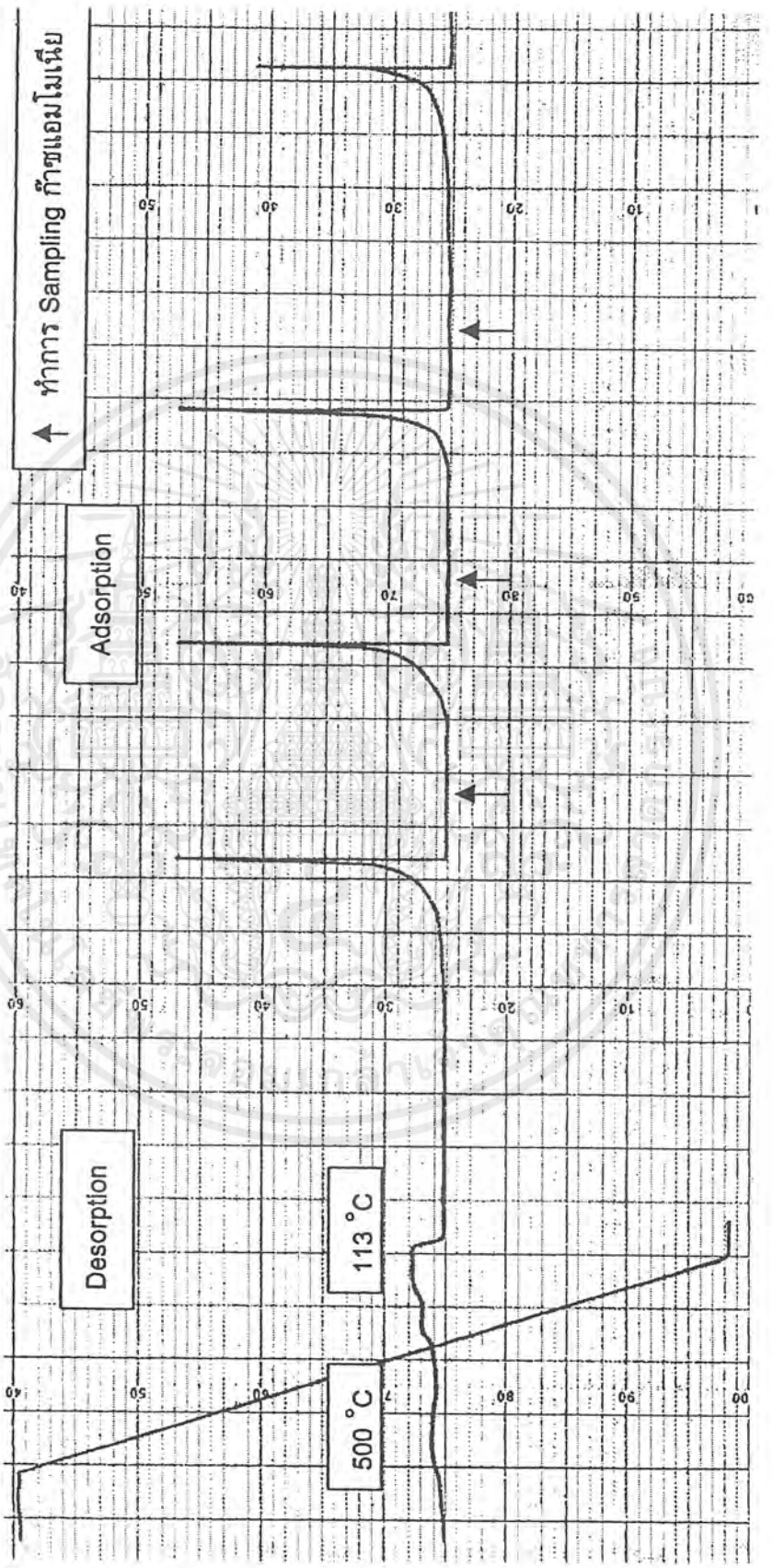
รูปที่ ก-4 ผลสอบเทียบของก๊าซแอมโมเนียระหว่างความสัมพันธ์ของ
พื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณดายซับของก๊าซแอมโมเนีย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



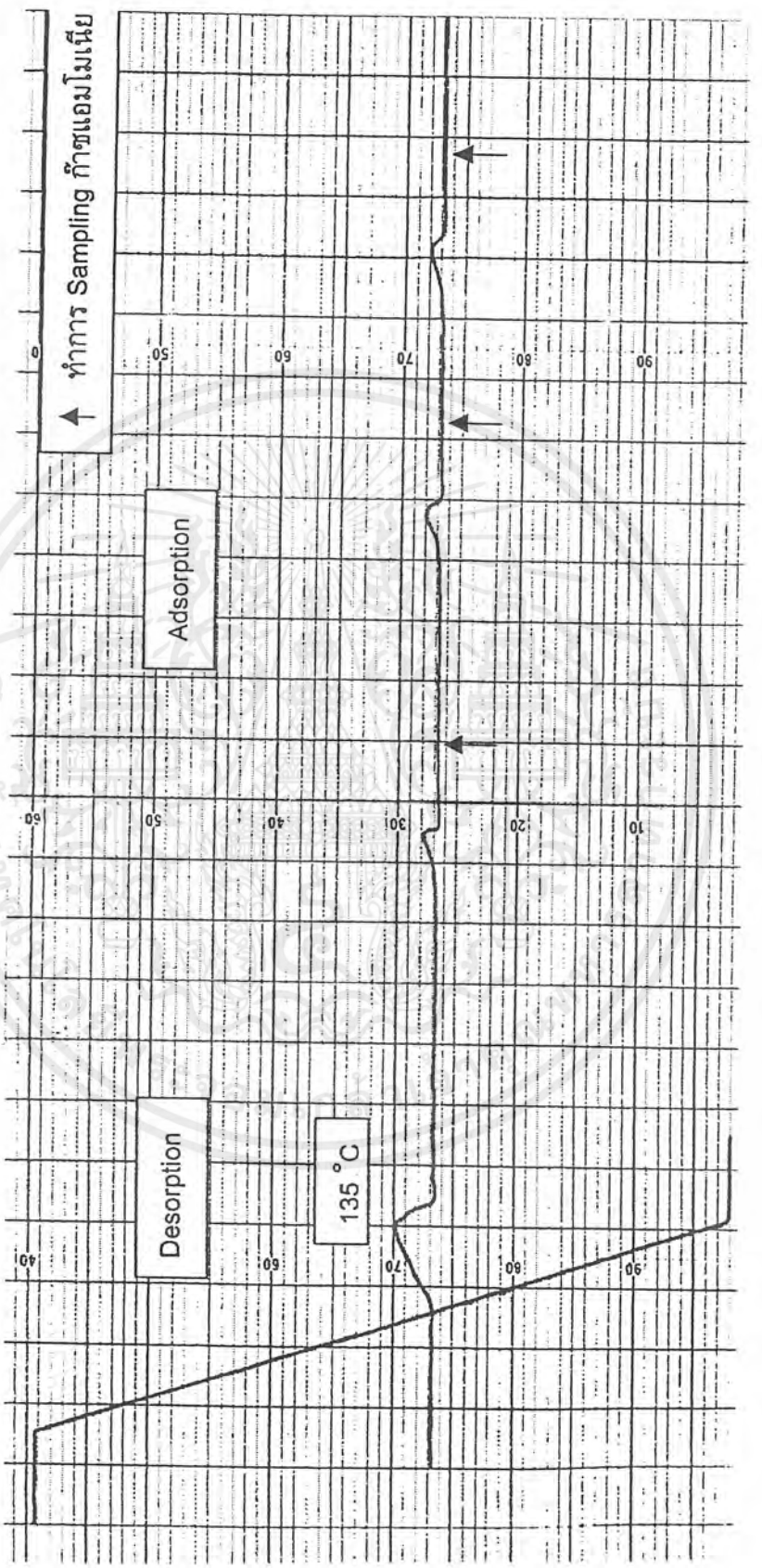
รูปที่ ข-1 ผลการดูดซับและคายซับของ H-ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



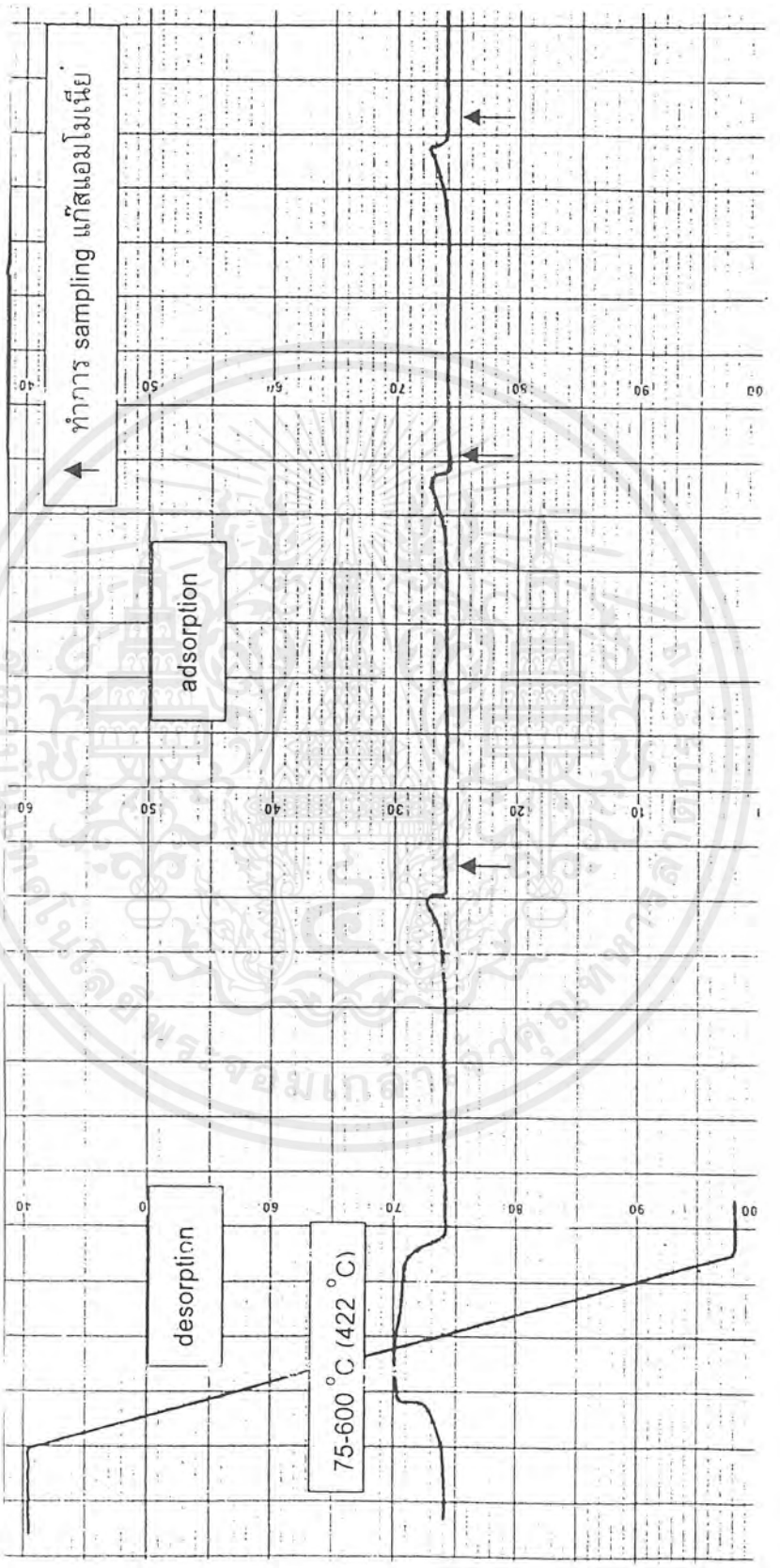
รูปที่ ข-2 ผลการดูดซับและคายซับของ H-Ferrierite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



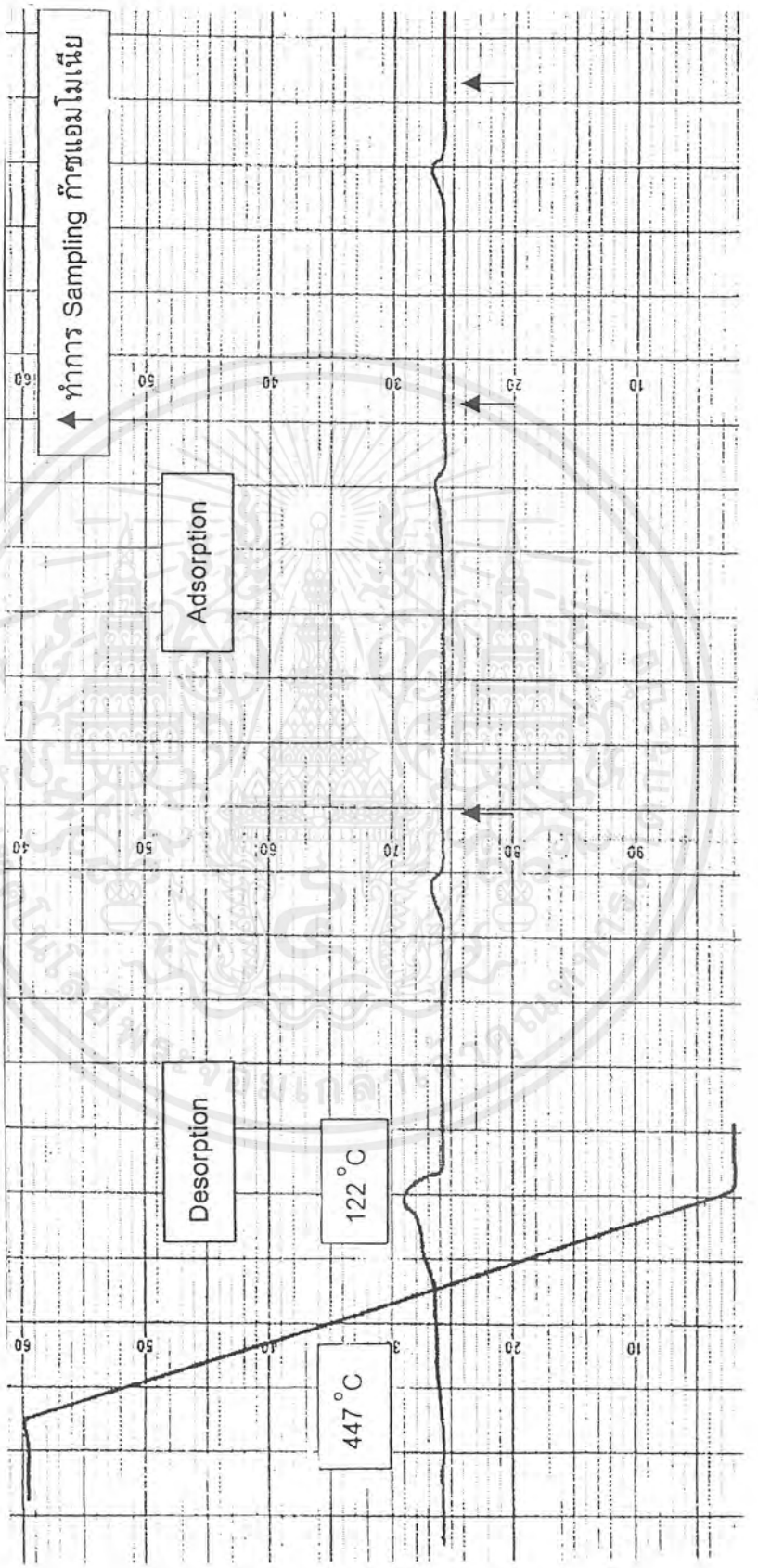
รูปที่ ข-3 ผลการดูดซับและคายซับของ HM-20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



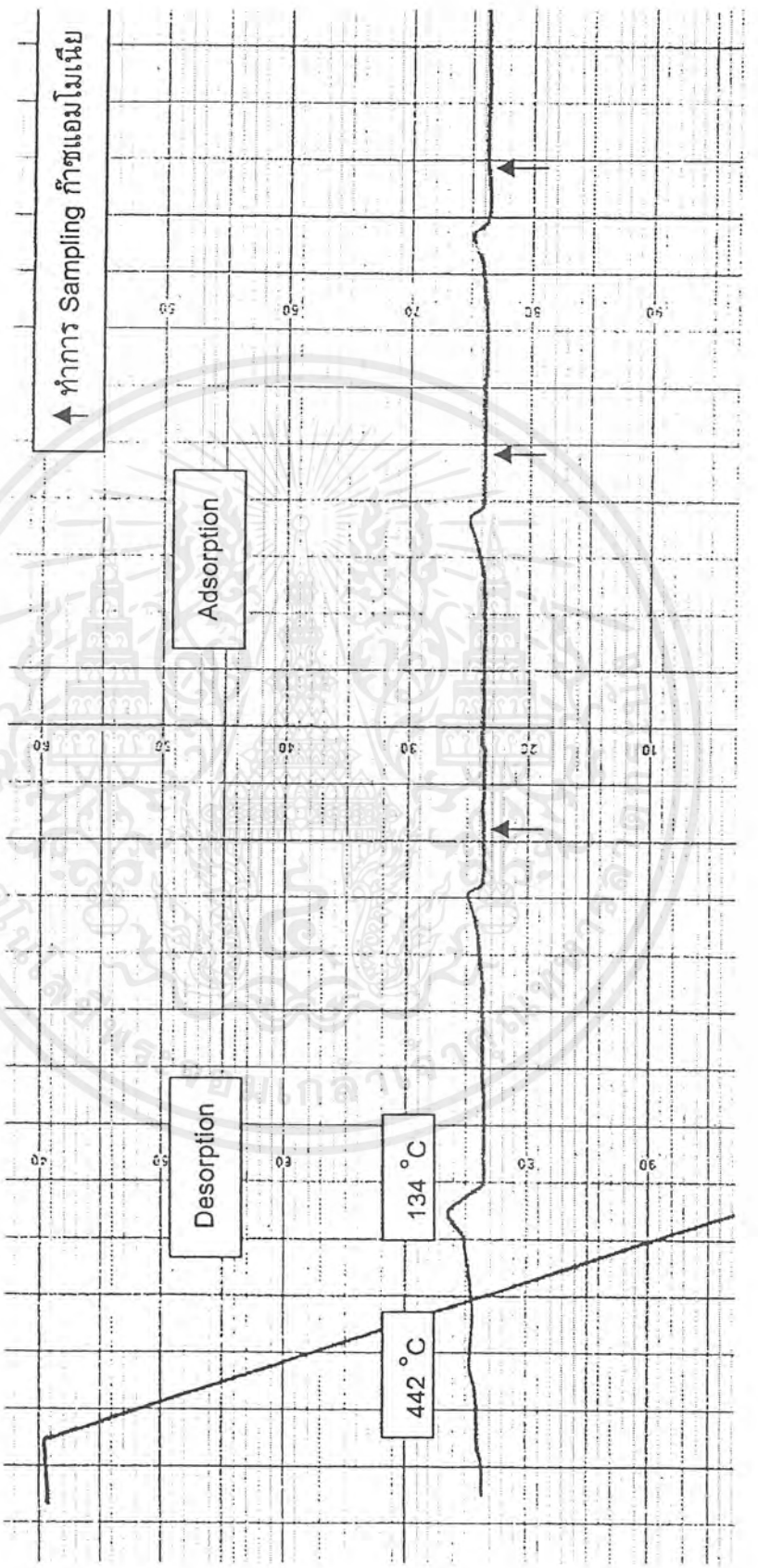
รูปที่ ฃ-4 ผลการดูดซับและคายซับของ HY-5.6 (2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



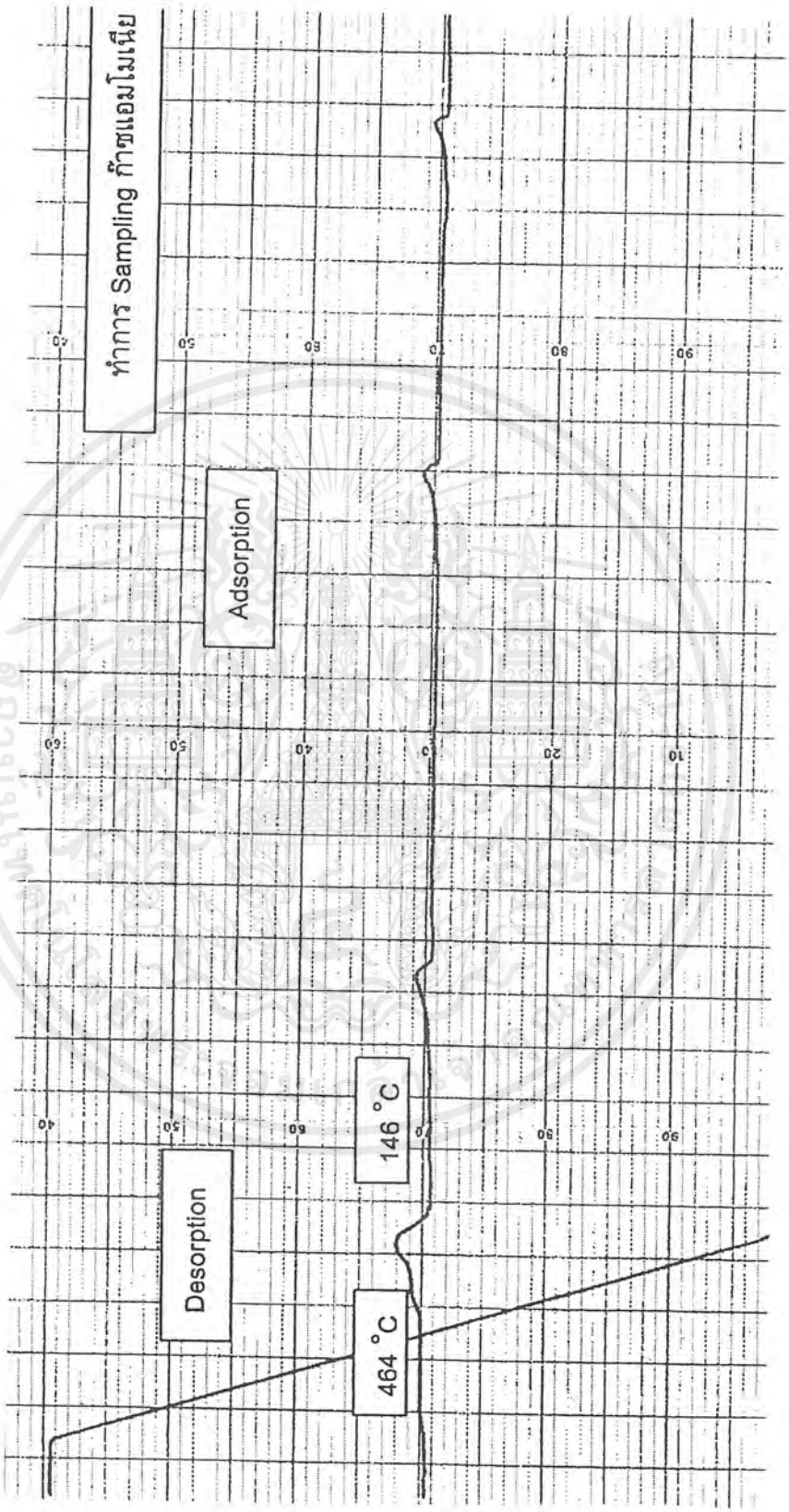
รูปที่ ข-5 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Cu/H-ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



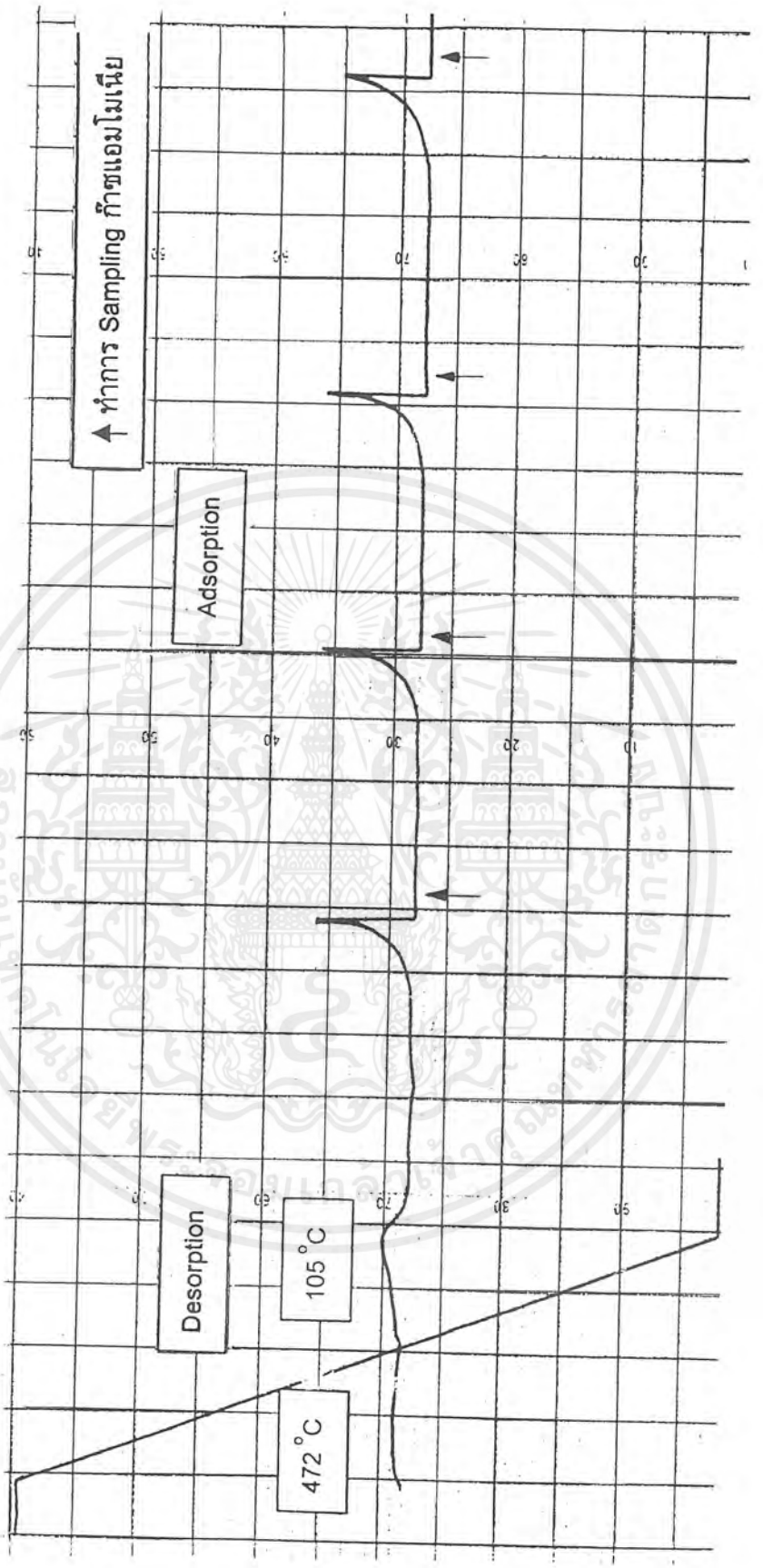
รูปที่ ฆ-6 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Pd/H-ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



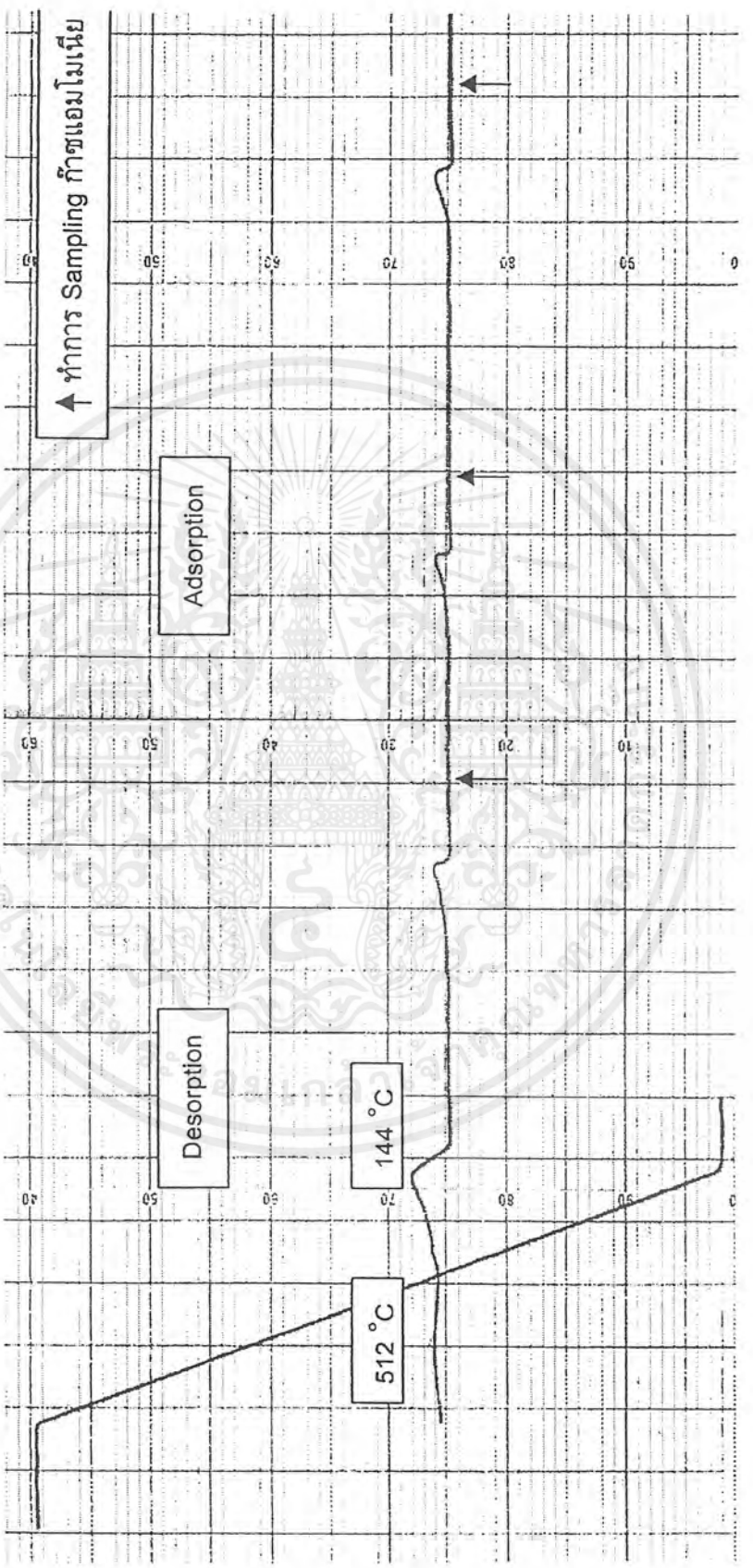
รูปที่ ข-7 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Pt/H-ZSM-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



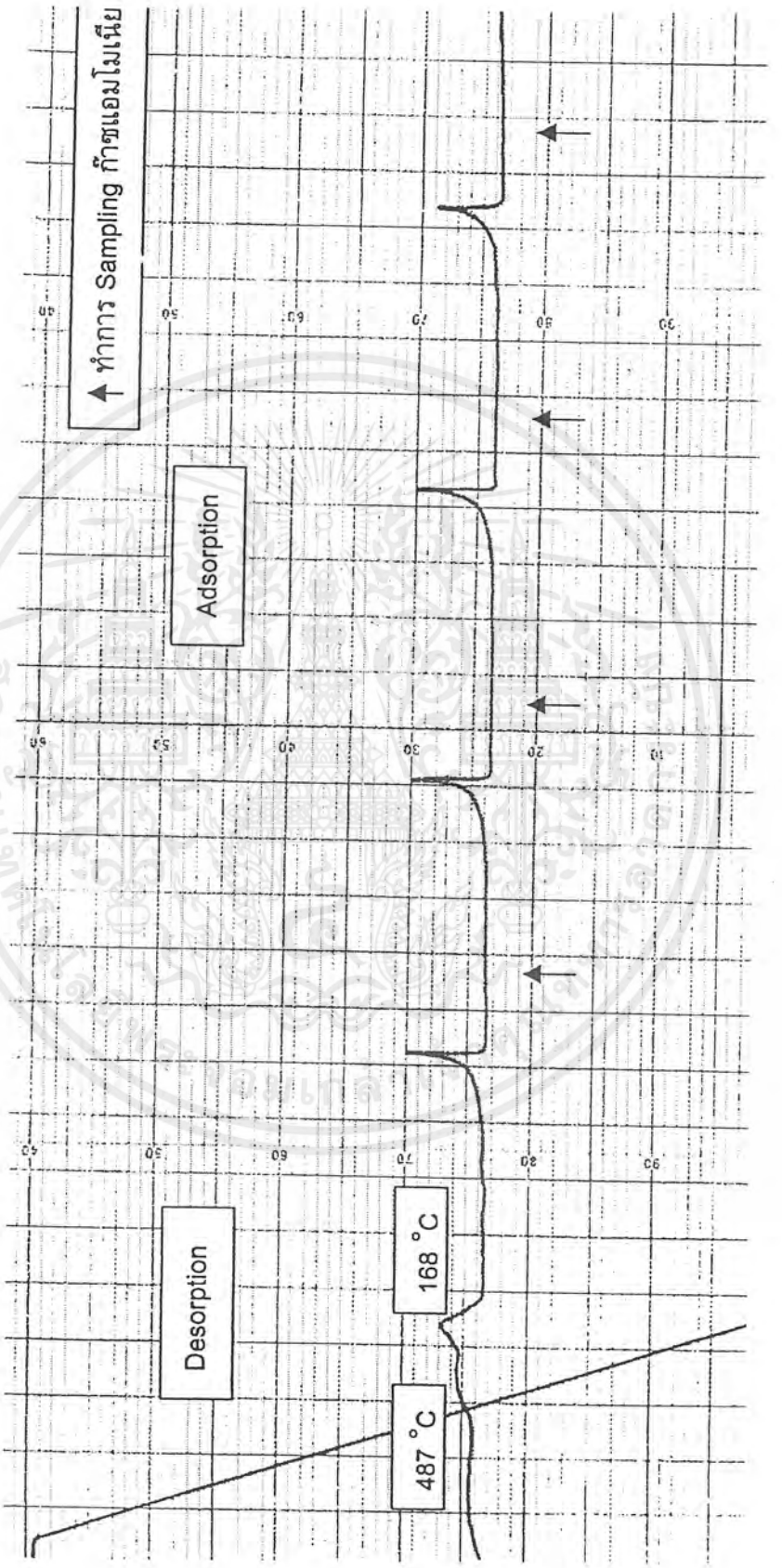
รูปที่ ข-8 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Cu/H-Ferrierite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



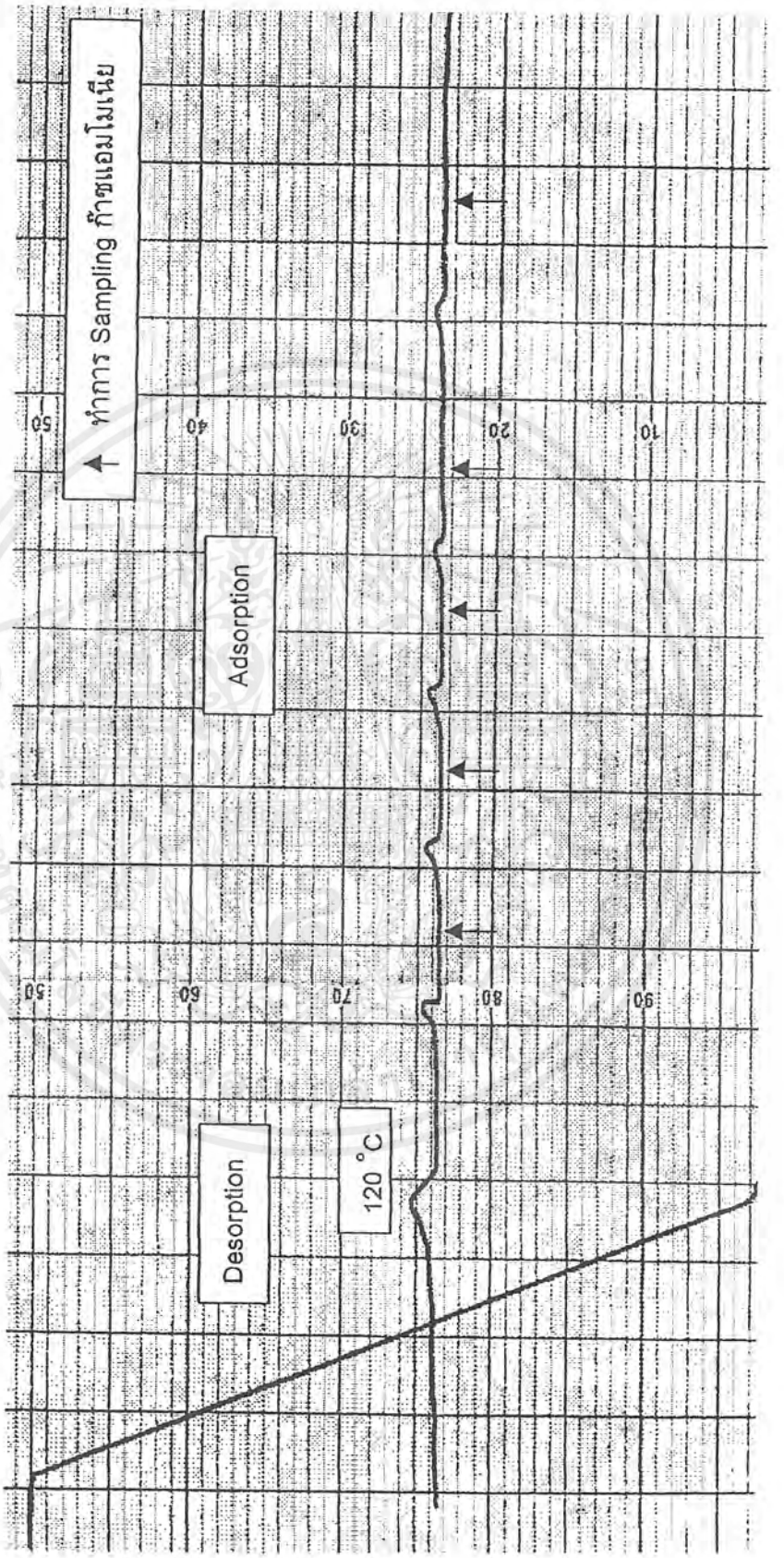
รูปที่ ฃ-9 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Pd/H-Ferrierite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข-10 ผลการดูดซับและคายซับของ 1% Pt/H-Ferrierite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ฆ-12 ผลการดูดซับและคายซับของ γ-Al_2O_3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

การคำนวนค่าความเป็นกรด

ขั้นตอนในการคำนวณค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. คำนวณหาจำนวนของก๊าซแอมโมเนียจากสูตร $PV=nRT$

2. หาพื้นที่ใต้พีกขณะที่เครื่องปฏิกรณ์ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา

3. เปลี่ยนคอลัมน์ที่เก็บก๊าซแอมโมเนีย เพื่อหาจำนวนโมลของก๊าซแอมโมเนียและพื้นที่ใต้พีกขณะที่เครื่องปฏิกรณ์ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาของคอลัมน์ขนาดต่าง ๆ

4. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลของก๊าซแอมโมเนียกับพื้นที่ใต้พีกในขณะที่เครื่องปฏิกรณ์ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ ก-4

5. ทำการคำนวณพื้นที่ใต้พีกของผลการทดลองในช่วงการคายซับ เมื่อทราบพื้นที่ใต้พีกแล้วจึงนำไปอ่านกราฟในรูปที่ ก-4 ก็จะทราบจำนวนโมลของก๊าซแอมโมเนียที่ถูกคายซับออกมา แล้วหารด้วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ (0.25 กรัม) ก็จะทราบค่าความเป็นกรดในหน่วย mol/g_{cat}

การคำนวณโมลของก๊าซแอมโมเนีย เมื่อคอลัมน์มีปริมาตร 3.9 cm^3

จากสูตร $PV=nRT$

เมื่อ

P =ความดันในระบบ (1atm=1.01x10^5Pa)

V =ปริมาตรของก๊าซแอมโมเนียในคอลัมน์ (3.9 cm^3)

R =ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314m^3Pa/mol K)

T =อุณหภูมิห้อง (298 K)

n =จำนวนโมลของก๊าซแอมโมเนียที่ต้องการหา

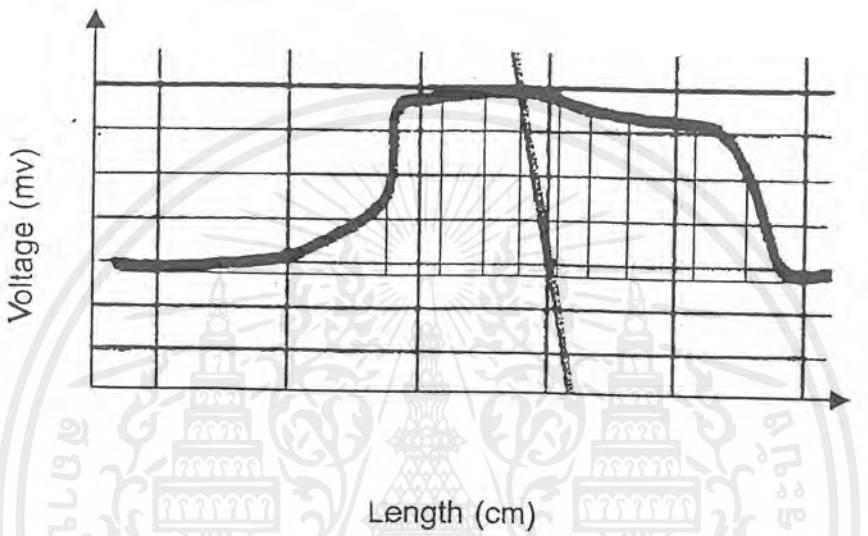
จากนั้นทำการแทนค่าจะได้เป็น

$$n=\frac{PV}{RT}$$
$$=\frac{1.01\times10^5\,Pa\,3.9\times10^{-6}\,m^3}{8.314 m^3 Pa/molK\times298K}$$
$$=1.59\times10^{-4}\,mol$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\therefore$ จำนวนโมลของก๊าซแอมโมเนียเมื่อคอลัมน์มีปริมาตร 3.9 cm^3 มีค่าเป็น $1.59\times10^{-4}\,mol$

การคำนวณหาความเป็นกรดของ HY-5.6 (2)
หาพื้นที่ใต้พีกในช่วงของการคายซับ



จากการคำนวณพื้นที่ได้พีกมีค่าเป็น 1.28 mv.cm จากรูปที่ ก-4 อ่านค่าปริมาณการคายซับ ได้ประมาณ 0.0002 mol หารด้วย 0.25 g จะได้ค่าความเป็นกรดของ HY-5.6 (2) 0.008 mol/g_{cat}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้