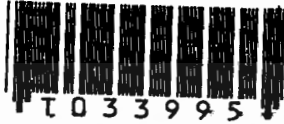


# สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสร้างชุดอุปกรณ์ TPD เพื่อศึกษา Acidity และ Acid Strength ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ



นาย พงศ์ศักดิ์ เตชะอารีรัตน์  
นาย วีรวัฒน์ มโนชัยวิบูลย์  
นาย โสฬส ชูเวทย์

ปริญญาโทนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

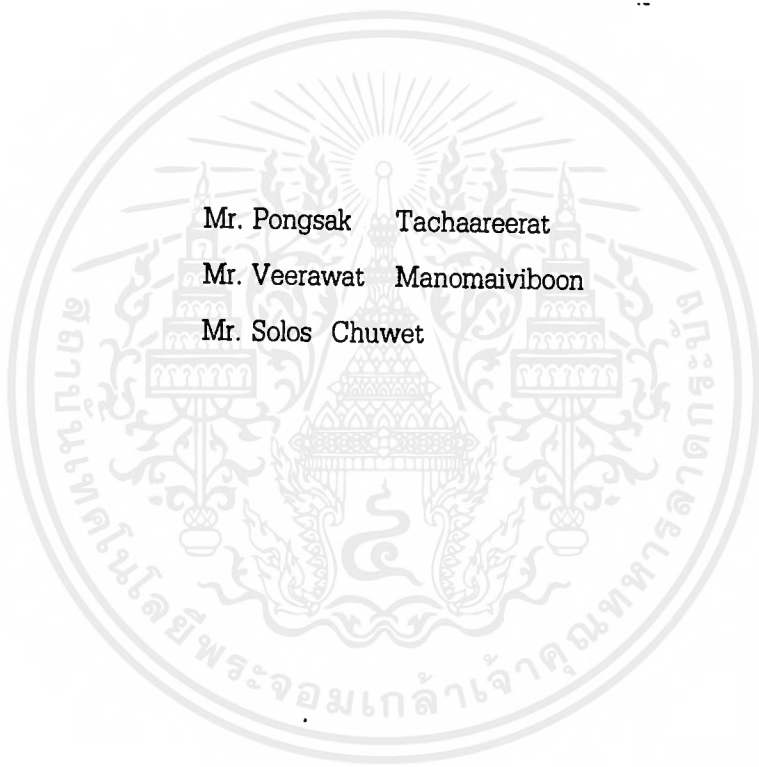
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2541

เลขที่.....  
เลขทะเบียน..... 33995  
วัน, เดือน, ปี..... 27 ก.ย. 2542

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fabrication of Temperature Programmed Desorption to Study Acidity and Acid Strength of  
Catalysts and Supports



A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Bachelor of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1997

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การสร้างชุดอุปกรณ์ TPD เพื่อศึกษา Acidity และ Acid Strength ของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย นาย พงศ์ศักดิ์ เตชะอารีรัตน์

นาย วีรวัฒน์ มโนมัยวิบูลย์

นาย โสฬส ชูเวทย์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.สมชัย อัครทิวา<sup>1</sup>

1. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

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

.....กรรมการ  
( ดร.สมชัย อัครทิวา )

.....กรรมการ  
( ดร.ไพศาล นาคพิพัฒน์ )

.....กรรมการ  
( ดร.ประกอบ กิจไชยา )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรื่อง การสร้างชุดอุปกรณ์ TPD เพื่อศึกษา Acidity และ Acid Strength ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ  
 โดย นาย พงศ์ศักดิ์ เตชะอารีรัตน์  
 นาย วีรวัฒน์ มโนชัยวิบูลย์  
 นาย โสฬส ชูเวทย์  
 อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ  
 อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.สมชัย อัครทิวา<sup>1</sup>

1. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร  
 ปริญญาโท วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

#### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการสร้างชุดอุปกรณ์ TPD (Temperature Programmed Desorption) เพื่อวัดค่า Acidity (จำนวนของ Acid sites) และ Acid strength (ค่าความแรงกรด) ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ การนำตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับมาใช้งานอย่างมีประสิทธิภาพนั้นควรเข้าใจคุณลักษณะต่าง ๆ เช่น Acidity และ Acid strength ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ เพื่อเป็นข้อมูลในการพิจารณาใช้สารตั้งต้นและสภาวะปฏิบัติการอย่างเหมาะสม

โดยทั่วไปในการหา Acidity และ Acid strength ของตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 วิธีหลัก ๆ คือ วิธีการไทเทรตโดยใช้เอมีนและอินดิเคเตอร์ อีกวิธีหนึ่งคือ การดูดซับโดยใช้ก๊าซที่เป็นเบส โดยใช้อุปกรณ์ TPD

ข้อดีของ TPD ในการหาค่า Acidity และ Acid strength เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการไทเทรตโดยใช้เอมีนและอินดิเคเตอร์ คือ ไม่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสียหาย สามารถทำการทดลองได้ในสภาวะที่ใกล้เคียงกับการทดลองจริง และ TPD สามารถใช้เป็นข้อมูลสนับสนุนผลการทดลองการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้

ในงานวิจัยนี้ จะใช้ชุดอุปกรณ์ TPD ที่สร้างขึ้นวิเคราะห์ Acidity และ Acid strength ของแกมมา-อะลูมินา เซอร์โคเนีย ซีโอไลต์ HY ZSM-5 และ Na-ZSM-5 โดยใช้ก๊าซแอมโมเนียเป็นตัวถูกดูดซับ ผลการทดลองพบว่า ซีโอไลต์ HY มี Acidity มากที่สุด รองลงมาคือ แซตเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) โซเดียม-แซตเอสเอ็ม-5 (Na-ZSM-5) แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) และ เซอร์โคเนีย ( $ZrO_2$ ) ตามลำดับ และ ซีโอไลต์ HY มี Acid strength สูงที่สุด และเซอร์โคเนียมี Acid Strength ต่ำที่สุด

Report Title Fabrication of Temperature Programmed Desorption to Study Acidity and Acid Strength of Catalysts and Supports

By Mr. Pongsak Tachaareerat  
Mr. Veerawat Manomaiviboon  
Mr. Solos Chuwet

Advisor Asst. Prof. Dr. Anchaleeporn Waritswat Lothongkum

Co- Advisor Dr. Somchai Akaratiwa<sup>1</sup>

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

Temperature Programmed Desorption equipment (TPD) was fabricated to characterize catalytic properties such as acidity and acid strength.

Catalyst property, e.g., acidity, and acid strength is important for the effective use of catalysts and supports to select proper the reactants and the operating conditions.

Generally, acidity and acid strength can be characterized by means of titration method using indicator, and gases-base adsorption method in which ammonia is used by TPD technique.

Advantages of TPD compared with the titration method using indicator are; no deactivation of catalyst; the test conditions can be done almost the same as the operating conditions; and TPD provides supportive and helpful data to explain the catalytic experimental results.

In this work TPD was used to measure the acidity and acid strength of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , HY-zeolite, ZSM-5, and Na-ZSM-5. It is found that the acidity of HY-zeolite > ZSM-5 > Na-ZSM-5 >  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  >  $\text{ZrO}_2$ . HY-zeolite has the highest acid strength and zirconia has the lowest acid strength.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยคำแนะนำและความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่านต่อไปนี้

1. Assoc.Prof.Dr. Takashi Aida Department of Chemical Engineering ,Tokyo Institute of Technology ในการให้แนวคิดและข้อเสนอแนะเกี่ยวกับหลักการของชุดอุปกรณ์ TPD
2. ดร. สมชัย อัครทิวา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้คำปรึกษา แนะนำเทคนิคต่าง ๆ สิ่งชื้ออุปกรณ์สำหรับสร้างเครื่องมือในการทำโครงการ ตรวจสอบและแก้ไขรายงาน
3. อ. ชรรมนุญ อุดมมัน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในการสั่งซื้ออุปกรณ์ต่าง ๆ

คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูง มา ณ โอกาสนี้

พงศ์ศักดิ์ เตชะอารีรัตน์

วีรวัฒน์ มโนมัยวิบูลย์

โสฬส ชูเวทย์

(21 เมษายน 2542)

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญรูป	ญ
รายการสัญลักษณ์	ฎ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปริญญานิพนธ์	1
1.2 วัตถุประสงค์ของปริญญานิพนธ์	1
1.3 ขอบเขตของปริญญานิพนธ์	1
1.4 งานวิจัยที่ผ่านมา	2
2. ทฤษฎี	4
2.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา	4
2.1.1 ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยา	4
2.1.2 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา	5
2.1.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	6
2.1.4 การสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา	7
2.1.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	9
2.2 การดูดซับ	10
2.2.1 การดูดซับทางกายภาพ	10
2.2.2 การดูดซับทางเคมี	10
2.2.3 การดูดซับทางกายภาพที่อุณหภูมิคงที่	12
2.2.4 แบบจำลองของการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่	13
2.3 คุณลักษณะที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา และเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์	17

	หน้า
2.3.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	17
2.3.2 โครงสร้างและส่วนประกอบทางเคมีโดยรวม	18
2.3.3 โครงสร้างและส่วนประกอบทางเคมีที่พื้นผิว	20
2.4 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ TPD	24
2.4.1 การหาค่าสมดุลการคายซับ	24
2.4.2 การกำหนดสภาพการทดลอง	25
3. ลักษณะของชุดอุปกรณ์ TPD และขั้นตอนการทดลอง	27
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการประกอบชุดอุปกรณ์ TPD	27
3.2 ขั้นตอนการประกอบชุดอุปกรณ์ TPD	30
3.2.1 การสอบเทียบอุปกรณ์วัดอัตราการไหลของก๊าซ	31
3.2.2 การสร้างเครื่องทำความร้อน	31
3.2.3 การสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วรูปตัวยู	31
3.2.4 การเดินท่อทองแดง และสายส่งสัญญาณ	32
3.2.5 การทดสอบการทำงาน	32
4. ขั้นตอนการทดลอง และผลการทดลอง	34
4.1 ขั้นตอนการทดลอง	34
4.2 ผลการทดลอง	35
5. สรุป วิเคราะห์ และข้อเสนอแนะ	42
5.1 สรุปผลการทดลอง	42
5.2 วิเคราะห์ผลการทดลอง	43
5.3 ข้อเสนอแนะ	43
รายการอ้างอิง	45
ภาคผนวก	47
ภาคผนวก ก	48
ภาคผนวก ข	62

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างการดูฉบับทางกายภาพและการดูฉบับทางเคมี	11
ตารางที่ 2.2 อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวัดค่าความแรงของกรด	22
ตารางที่ 2.3 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการออกแบบการทดลอง TPD	26



# สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	4
รูปที่ 2.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวีทพันธุ์	9
รูปที่ 2.3	การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ 5 ชนิด	12
รูปที่ 2.4	ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและเศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่าง	14
รูปที่ 2.5	จำนวนกรดที่ค่าความแรงของกรดต่าง ๆ ของ $ZnO-Al_2O_3$ vs %mol of $ZnO$	23
รูปที่ 2.6	กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้ TPD ที่ใช้แอมโมเนียเป็นตัวถูกดูดซับบน แคตไอออน-เอกเซนจ์เรซิน ZSM-5	24
รูปที่ 3.1	แผนภาพแสดงส่วนต่างๆ ของชุดอุปกรณ์ TPD	28
รูปที่ 3.2	ผลการเพิ่มอุณหภูมิจากเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ	32
รูปที่ 3.3	ฟีกของอากาศที่ได้จากการทดสอบการทำงานของเครื่องตรวจสอบและขยายสัญญาณ	33
รูปที่ 4.1	ผลการดูดซับและคายซับของแกรมมา-อะลูมินา	36
รูปที่ 4.2	ผลการดูดซับและคายซับของเซอร์โคเนีย	37
รูปที่ 4.3	ผลการดูดซับและคายซับของซีโอไลต์ HY	38
รูปที่ 4.4	ผลการดูดซับและคายซับของแซดเอสเอ็ม-5	39
รูปที่ 4.5	ผลการดูดซับและคายซับของโซเดียม-แซดเอสเอ็ม-5	40
รูปที่ 5.1	ผลการคายซับของ แกรมมา-อะลูมินา เซอร์โคเนีย ซีโอไลต์ HY แซดเอสเอ็ม-5 และโซเดียม-แซดเอสเอ็ม-5	42
รูปที่ ก-1	ภาพรวมของชุดอุปกรณ์ TPD	49
รูปที่ ก-2	เครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วรูปตัวยู	50
รูปที่ ก-3	วาล์ว 6 ทาง	51
รูปที่ ก-4	เครื่องตรวจวัด	52
รูปที่ ก-5	เครื่องควบคุมอัตราการไหล	53
รูปที่ ก-6	เครื่องทำความร้อน	54
รูปที่ ก-7	เทอร์โมคัปเปิลแบบ K	55
รูปที่ ก-8	เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ	56
รูปที่ ก-9	เครื่องขยายสัญญาณ	57
รูปที่ ก-10	เครื่องบันทึกผลแบบ 2 หัว	58

	หน้า
รูปที่ ก-11 ถังบรรจุก๊าซแอมโมเนีย	59
รูปที่ ก-12 เครื่องสอบเทียบวัดอัตราการไหล	60
รูปที่ ก-13 ตัวคุมค่า	61
รูปที่ ข-1 ผลการสอบเทียบการวัดอัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม	62
รูปที่ ข-2 ผลการสอบเทียบการวัดอัตราการไหลของก๊าซแอมโมเนีย	63



## รายการสัญลักษณ์

AUS	= Auger Electron Spectroscopy
[AB]	= ความเข้มข้นของเบส
[B]	= ความเข้มข้นของเบสที่อยู่ในรูปของอินดิเคเตอร์
[BH <sup>+</sup> ]	= ความเข้มข้นของคู่กรด B
C	= ค่าคงที่ โดยมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนของการดูดซับและค่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลวของก๊าซ
CDP	= Acid modified smectite clay
CSPW	= Cs-exchanged dodecatungstophosphoric acid
c	= ค่าคงที่
DTA	= Differential Thermoanalysis
D <sub>p</sub>	= Diffusivity ของตัวถูกดูดซับในรูพรุน
EPMA	= Electron-Probe Microanalysis
ESR	= Electron Spin Resonance Spectroscopy
H <sub>0</sub>	= ค่าความเป็นกรดของ Hammett
HY	= HY zeolite
I	= จุดตัดกราฟในแนวแกนตั้ง
IR	= Infrared Spectroscopy
ISS	= Ions Scattering Spectroscopy
K10	= Clay montmorillonite
K	= $k/k'$ หรือค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ
K <sub>m</sub>	= ค่าสมดุลการคายซับที่จุดสูงสุดของส่วนโค้ง TPD
k	= ค่าคงที่การดูดซับ
k'	= ค่าคงที่การคายซับ
k <sub>0</sub>	= Preexponential factor
NMR	= Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
n	= ค่าคงที่ มีค่ามากกว่า 1 ในแบบจำลองของเฟรนต์ลิช
P	= ความดันไอของก๊าซที่อุณหภูมิทดลอง
P <sub>0</sub>	= ความดันไออิ่มตัวของก๊าซที่อุณหภูมิทดลอง
pKa	= $-\log[Ka]$

- $Q$  = อัตราการไหลของก๊าซตัวพา  
 $q_0$  = ค่าดิฟเฟอเรนเชียลของความร้อนของการดูดซับ ที่ปริมาณการปกคลุมผิวเป็นศูนย์  
 $q_1$  = ค่าความร้อนของการดูดซับของการเกิดขึ้นแรก  
 $q_L$  = ค่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลวของก๊าซที่มากดูดซับบนชั้นอื่นทั้งหมด  
 $R$  = ค่าคงที่ของก๊าซ  
 $R_p$  = รัศมีของตัวเร่งปฏิกิริยา  
 $S$  = ค่าความชันของกราฟ  
SEM = Scanning Electron Microscopy  
SZ3 = 3 wt%  $SO_4^{2-}/ZrO_2$   
 $T_0$  = อุณหภูมิเริ่มต้นการทดลอง  
 $T$  = อุณหภูมิใด ๆ ในการทดลอง  
 $T_M$  = อุณหภูมิที่จุดสูงสุดของพีคการคาย  
TEM = Transmission Electron Microscopy  
TG = Thermogravimetry  
TPD = Temperature Programmed Desorption  
TPR = Temperature Programmed Reduction  
 $t$  = เวลาที่ใช้ในการทดลอง  
UPS = Ultraviolet Induced Photoelectron Spectroscopy  
 $V$  = ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับที่ความดัน  $P$   
 $V_m$  = ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับเพื่อเกิดเป็นแบบชั้นเดียว  
 $V_M$  = จำนวนตัวถูกดูดซับเริ่มต้นต่อหน่วยปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา  
 $W_c$  = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา  
XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy  
XRD = X-ray Diffraction  
 $\alpha$  = ค่าคงที่  
 $\beta$  = อัตราการให้ความร้อน  
 $\Delta G$  = Gibbs free energy  
 $\Delta H$  = ผลต่างของพลังงานการคายและพลังงานการดูดซับ  
 $\theta$  = เศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่าง  
 $\theta_M$  = สัดส่วนพื้นที่ที่ถูกปกคลุมที่ตำแหน่งสูงสุด  
 $\rho_c$  = ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Phi_1 = \frac{\rho_c Q R_p^2}{3W_c D_p} \text{ หรือ อัตราส่วนของเวลาที่ใช้ในการแพร่ภายในอนุภาคต่อ Residence time}$$

$$\Phi_2 = \frac{V_M W_c k_a}{\rho_c Q} \text{ หรือ อัตราส่วนของเวลาในการดูดซับกลับต่อ Residence time}$$

$$\Psi_1 = \frac{\beta R_p^2}{D_p \Delta T} \text{ หรือ อัตราส่วนของเวลาที่ใช้ในการแพร่ภายในอนุภาคต่อ Run time}$$

$$\Psi_2 = \frac{W_c \beta}{\rho_c Q \Delta T} \text{ อัตราส่วนของ Residence time ต่อ Run time}$$



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปริญญานิพนธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญในการผลิตทางอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น ในทางอุตสาหกรรมปิโตรเลียม และอุตสาหกรรมปิโตรเคมี นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการควบคุมมลภาวะทางอากาศ โดยเป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์ที่เรียกว่า Catalytic converter ซึ่งมีการศึกษาใช้งานอย่างกว้างขวาง [1] ในการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องทราบคุณลักษณะที่สำคัญต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างคุณลักษณะที่มีความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ชนิดและจำนวนของบริเวณเร่ง (Active site) พื้นที่ผิว (Surface area) ขนาดและการกระจายของรูพรุน (Pore size and Pore size distribution) ขนาดและลักษณะของพื้นผิว ค่าความเป็นกรด (Acidity) และคุณสมบัติเชิงกล เป็นต้น ซึ่งการศึกษาคุณลักษณะต่าง ๆ เหล่านี้มีเทคนิคและวิธีการมากมาย เช่น XRD (X-ray Diffraction), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), Press test, TPR (Temperature Programmed Reduction), TPD (Temperature Programmed Desorption) เป็นต้น ในโครงการนี้จะศึกษาหลักการทำงานและสร้างชุดอุปกรณ์ TPD ซึ่งใช้ในการวิเคราะห์คุณลักษณะบนพื้นผิวที่สำคัญคือ Acidity และ Acid strength ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ

### 1.2 วัตถุประสงค์ของปริญญานิพนธ์

เพื่อศึกษาหลักการทำงานและสร้างชุดอุปกรณ์ TPD เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ Acidity และ Acid strength ของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ

### 1.3 ขอบเขตของปริญญานิพนธ์

1.3.1 ศึกษาหลักการทำงานของชุดอุปกรณ์ TPD

1.3.2 สังเคราะห์และประกอบชุดอุปกรณ์ TPD

1.3.3 เปรียบตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับเพื่อวัดค่า Acidity และ Acid strength

ด้วยชุดอุปกรณ์ TPD

1.3.4 ทดสอบการทำงานชุดอุปกรณ์ TPD

## 1.4 งานวิจัยที่ผ่านมา

Paul A. Aegerter และคณะ [2] ใช้ TPD ในการศึกษาปริมาณบริเวณที่ถูกดูดซับในปฏิกิริยา Thiophene Hydrodesulfurization บนตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมคาร์ไบด์และไนไตรด์ซัลเฟอร์บนอะลูมินา

จันทวันต์ ปิ่นเจริญถาวร [3] ใช้ TPD วิเคราะห์หาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีทองแดงทั้งแบบแลกเปลี่ยนไอออนและแบบมีทองแดงอยู่ในโครงสร้าง ซึ่งใช้ในการกำจัด  $\text{NO}_x$  ผลที่ได้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แบบแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงเท่านั้นที่แสดงผลการคายก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แสดงว่าตำแหน่งของไอออนทองแดงสามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้

Odd A. Barias และคณะ [4] ศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิเคราะห์ผลของการคายไฮโดรเจนออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา Pt ซัลเฟอร์บน  $\text{SiO}_2$  และ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ Pt-Sn ซัลเฟอร์บน  $\text{SiO}_2$  และ  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  โดยศึกษาการวัดการคายไฮโดรเจนโดยใช้ TPD ผลที่ได้คือ

- ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีแอคทีฟไซต์ 1 ชนิด มีความแข็งแรงในการดูดซับสูง
- ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt-Sn}/\text{SiO}_2$  มีแอคทีฟไซต์ 1 ชนิด มีความแข็งแรงในการดูดซับสูง
- ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  มีแอคทีฟไซต์อย่างอ่อน 3 ชนิด และอย่างอ่อนมาก 1 ชนิด
- ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  มีแอคทีฟไซต์อย่างอ่อน 3 ชนิด และอย่างอ่อนมาก 1 ชนิด

Francesco Arena และคณะ [5] ศึกษาคุณสมบัติความเป็นกรดของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Clay montmorillonite, Acid modified smectite clay, HY zeolite,  $\text{ZrO}_2$  ที่มีซัลเฟตเป็นโปรโมเตอร์ (3 wt%  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) และ Cs-exchanged dodecatungstophosphoric acid และนำมาเปรียบเทียบกันโดยใช้ อุปกรณ์ TPD ของก๊าซแอมโมเนีย พิริดีน และเบนซีน การวิเคราะห์สเปกตรัมของ TPD ของก๊าซแอมโมเนียสามารถบอกถึงความแรงของแอซิดไซต์ (Acid sites) ในตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการวิเคราะห์โดยใช้แอมโมเนีย TPD ในช่วงอุณหภูมิ 100-700 องศาเซลเซียส ใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กคือ เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4 มิลลิเมตร ยาว 200 มิลลิเมตร อัตราการให้ความร้อน 12 องศาเซลเซียสต่อนาที และความเร็วของก๊าซตัวพา 25 มิลลิลิตรต่อนาทีที่สภาวะมาตรฐาน ผลสรุปของค่าความเป็นกรดที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของแอซิดไซต์ที่อ่อน 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%  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$   
        CDP        คือ    Acid modified smectite clay.  
        HY         คือ    HY zeolite



## บทที่ 2

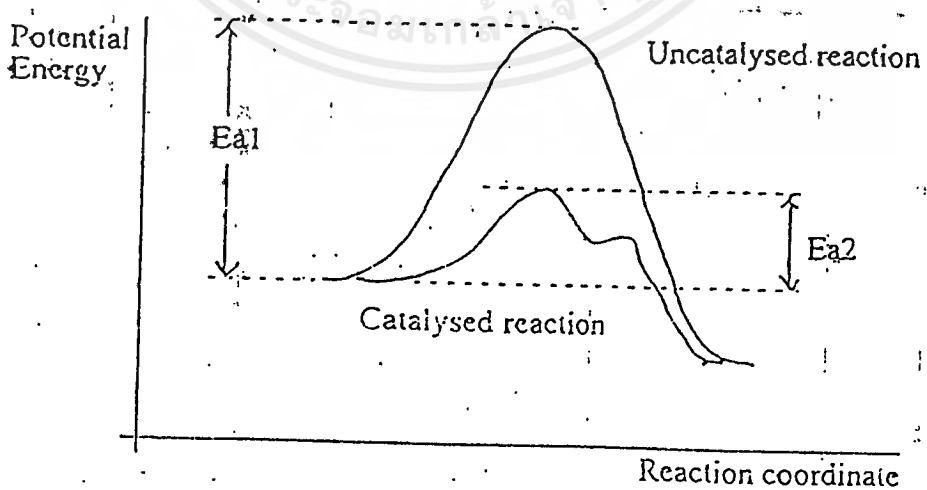
### ทฤษฎี

#### 2.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 2.1.1 ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยา [6]

ตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึง สารที่เพิ่มอัตราการเข้าหาจุดสมดุลของระบบปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไปในกระบวนการ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาที่เทอร์โมไดนามิกส์บอกว่าจะสามารถเกิดขึ้นได้เท่านั้น (พิจารณาจากค่า  $\Delta G$ , Gibbs free energy มีค่าเป็นลบ)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ช่วยให้ปฏิกิริยาเข้าสู่จุดสมดุลได้เร็วขึ้นเท่านั้น ไม่สามารถปรับเปลี่ยนสถานะต่างๆ ที่จุดสมดุลได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานโดยการก่อให้เกิดเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาใหม่ที่ต้องการพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่ต่ำลง และอาจมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยามากกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย แต่ในแต่ละขั้นตอนจะมีพลังงานกระตุ้นที่ต่ำกว่าปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2.1.2 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา [6] สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

### ก. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

คือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ซึ่งมี 3 สถานะทั้งของแข็ง ของเหลว และก๊าซ ตัวอย่าง

- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นก๊าซ คือ ไนโตรเจนไดออกไซด์ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว คือ Rhodium complex ที่กระตุ้นด้วยกรดไฮโดรไอโอดิกในปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดน้ำส้มจากเมทานอลและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง คือ ปฏิกิริยาการแตกสลายโปแตสเซียมคลอเรตโดยใช้แมงกานีสไดออกไซด์

แต่โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์เมื่อนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรมจะมีข้อจำกัดคือ

1. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้งานมีความยุ่งยากซับซ้อน
2. การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก เนื่องจากมีสถานะเดียวกัน จึงทำให้ต้องมีการเติมสารอื่นเข้าไปเพื่อช่วยในการแยก
3. ในกรณีที่เป็นสถานะของเหลว ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิและความดันให้มีค่าที่เหมาะสม

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะมีข้อจำกัดในการใช้งาน แต่ก็มิใช่ในบางอุตสาหกรรม เช่น การผลิตกรดน้ำส้มโดยใช้เมทานอลและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ก็ยังใช้ เนื่องจากมีความเฉพาะเจาะจงต่อผลิตภัณฑ์ (Selectivity) ที่ดีกว่า หรือเป็นทางเลือกที่เหมาะสมกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิธพันธ์

### ข. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

คือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการต่างไปจากสารตั้งต้น โดยส่วนใหญ่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นจะอยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซ หรือของเหลว ตัวอย่างเช่น

- การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ไอน้ำ (Steam reforming) มีนิกลเกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- การสังเคราะห์แอมโมเนียโดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาเกี่ยวกับอัตราเร็ว พลังงานในการดูดซับ โครงสร้างของพื้นผิวบริเวณเร่งสารมัธยันต์ (Intermediate) ที่เกิดขึ้น จำเป็นต้องทำการทดลองเป็นกรณีจำเพาะไป จึงทำให้การศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เป็นเรื่องยาก ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีข้อดีคือ

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่เป็นเม็ดของแข็งสามารถเตรียมได้ไม่ยากนัก
2. สามารถบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ได้สะดวก

3. เครื่องมือในการดำเนินการไม่ยุ่งยากเหมือนกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์
4. ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูง

#### ค. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอ็นไซม์

เป็นโมเลกุลของโปรตีน มีทั้งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เอ็นไซม์สามารถเร่งให้เกิดเฉพาะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติ ข้อดีของเอ็นไซม์คือ

1. สามารถใช้งานได้กว้างขวาง มีเอ็นไซม์ที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เกือบทุกปฏิกิริยาอินทรีย์
2. สามารถทำงานได้ในสภาวะที่ไม่รุนแรง โดยปกติคือที่อุณหภูมิห้อง และ pH เป็นกลาง
3. มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง
4. สามารถเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ต้องการได้

จะเห็นได้ว่าเอ็นไซม์มีข้อดีมากมาย แต่มีเอ็นไซม์เพียงไม่กี่ชนิดเท่านั้นที่นำมาใช้งานในทางอุตสาหกรรม ทั้งนี้เนื่องจาก

1. การแยกและการทำให้เอ็นไซม์มีความบริสุทธิ์หลังจากการเกิดปฏิกิริยาไปแล้วมีต้นทุนในการดำเนินการสูง
2. เอ็นไซม์จำนวนมากไม่มีความคงตัวเมื่อนำออกจากเซลล์
3. การใช้เอ็นไซม์มักจำกัดเฉพาะในถังปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor)
4. เอ็นไซม์มีราคาแพงและมีปริมาณที่ผลิตได้น้อย

### 2.1.3 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา [6] สามารถแบ่งได้ดังนี้

#### ก. สารที่มีความว่องไว (Active Metal)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างแท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วยเฉพาะสารที่มีความว่องไว แต่ในกรณีที่สารที่มีความว่องไวเป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสารที่มีความว่องไวนี้ เช่น Pt, Pd ลงบนตัวรองรับ (Support)

#### ข. ตัวรองรับ (Support)

มักเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง เช่น อะลูมินา ซิลิกา เซอร์โคเนีย เป็นต้น โดยมีหน้าที่หลักคือ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่สารที่มีความว่องไว (ช่วยกระจายสารที่มีความว่องไวออกไปให้ได้มากที่สุด) และยังเป็นการเพิ่มความแข็งแรงทางกลให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีการเกิดการกระทำระหว่างกันของตัวรองรับและสารที่มีความว่องไว ซึ่งทำให้สารที่มีความว่องไวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น และมีส่วนช่วยทำให้สารที่มีความว่องไวมีความเสถียรบนพื้นผิวของตัวรองรับในระหว่างการใช้งาน

### ค. ตัวสนับสนุน (Promoter)

เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่จะช่วยให้สารที่มีความว่องไวทำงานได้ดีขึ้น เช่น ทำหน้าที่ลดการเกิดการหลอมรวมตัวของสารที่มีความว่องไว หรือลดการปกคลุมบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยสารอื่น เช่น สารประกอบของคาร์บอน เป็นต้น โดยทำให้ค่าการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ตัวสนับสนุนจะถูกเติมลงไปเล็กน้อยในระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแบ่งตัวสนับสนุนออกได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. **เทคซ์เชอรอลโปรโมเตอร์ (Textural promoter)** เป็นสารที่เชื่อมต่อกับปฏิกิริยาที่ต้องการ สารนี้จะยับยั้งการเกิดการหลอมรวมตัวของโครงร่างผลึกของสารที่มีความว่องไว โดยจะทำหน้าที่ในการแยกผลึกขนาดเล็ก ๆ ของสารที่มีความว่องไวให้อยู่ห่างกัน และไม่ให้เกิดก้อนที่มารวมกัน นั่นคือจะเป็นการลดการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการใช้งาน เทคซ์เชอรอลโปรโมเตอร์นี้ มีขนาดเล็กกว่าสารที่มีความว่องไว ทั้งนี้เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการทำงาน และจะต้องกระจายไปทั่วพื้นผิว ไม่ทำปฏิกิริยาหรือเกิดเป็นสารประกอบของแข็งกับสารที่มีความว่องไว มีจุดหลอมเหลวสูง ตัวอย่างเช่น การเติมอะลูมินาในปริมาณเล็กน้อยเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในการสังเคราะห์แอมโมเนีย อะลูมินาจะป้องกันการรวมตัวของบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก

2. **สตรัคเชอรอลโปรโมเตอร์ (Structural promoter)** ทำหน้าที่แตกต่างกับเทคซ์เชอรอลโปรโมเตอร์ โดยจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ทำให้เกิดตำแหน่งที่เป็นเบส หรือทำให้ตำแหน่งที่เป็นกรดเปลี่ยนไปเป็นกลาง หรือช่วยปรับปรุงคุณภาพด้านการดูดซับของผิวหน้าตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งบทบาทของสตรัคเชอรอลโปรโมเตอร์ บางกรณียังไม่ทราบอย่างแน่นอน

#### 2.1.4 การสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา [7] (Catalyst deactivation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง แต่เมื่อใช้งานไปเรื่อย ๆ อาจทำให้เกิดการสูญเสียความว่องไวนี้ไปได้ อันเนื่องมาจากสาเหตุหลัก ๆ 3 ประการด้วยกันคือ

ก. การสูญเสียความว่องไวเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานี้อาจแบ่งย่อยออกเป็น 2 ลักษณะคือ

1. การแตกของตัวเร่งปฏิกิริยา อันเนื่องมาจากการไหลของสารตั้งต้นกระทบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง เป็นผลให้เกิดความดันลดเพิ่มขึ้น ทำให้สภาวะในการดำเนินปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปสู่อุณหภูมิที่ไม่เหมาะสม ในกรณีนี้สามารถป้องกันได้ โดยการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความแข็งแรงทางกลสูง ๆ (High mechanical strength)

## 2. การหลอมรวมกันของสารที่มีความม่วงไว หรือที่เรียกว่า ซินเทอริง (Sintering)

หากตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัว (Stability) สูง ปัญหาในการเกิดซินเทอริงก็จะลดลงได้ การทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความคงตัวสูงสามารถทำได้โดยการให้สารที่มีความม่วงไวอยู่บนตัวรองรับ ซึ่งสามารถทนต่อความร้อนหรืออุณหภูมิที่สูงได้ ปัจจัยที่ส่งเสริมให้เกิดการซินเทอริงของตัวเร่งปฏิกิริยามีด้วยกันหลายปัจจัย เช่น ปริมาณโลหะอื่น ๆ ที่ปนเปื้อนอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณโลหะซึ่งเป็นสารที่มีความม่วงไวอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดของผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาตอนเริ่มต้น การกระจายตัวของสารที่มีความม่วงไวบนพื้นผิวของตัวรองรับ การกระจายขนาดของสารที่มีความม่วงไว ธรรมชาติของตัวรองรับ และสภาวะการดำเนินปฏิกิริยา

โดยปกติ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานในอุตสาหกรรมจะถูกออกแบบและผลิตให้สามารถทนต่อสภาวะการดำเนินปฏิกิริยาปกติได้ แต่หากเกิดความผิดพลาดหรือมีการใช้สภาวะที่รุนแรงเกินไปตัวเร่งปฏิกิริยาก็คงไม่อาจจะทนได้ อาจเกิดการหลอมตัวรวมกันดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

ข. การสูญเสียความม่วงไวในการเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากสารปนเปื้อนที่มีอยู่ในสารตั้งต้นหรือในตัวเร่งปฏิกิริยา

สารปนเปื้อนที่อยู่ในสารตั้งต้นหรือตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถเกิดการดูดซับอย่างรุนแรงกับตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าสารตั้งต้น หรือขัดขวางการเข้าถึงบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้น เรียกว่าสารที่เป็นพิษ (Poison) การที่มีสารอื่นเข้าไปดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยาแทนที่จะเป็นการดูดซับระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นนั้น ทำให้สูญเสียบริเวณเร่งไป คือสูญเสียสารที่มีความม่วงไวเรียกว่าเกิดพอยส์ซันนิ่ง (Poisoning) กรณีเช่นนี้ส่งผลโดยตรงถึงความม่วงไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อาจไม่มีผลกระทบต่อค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ หากสารปนเปื้อนนั้นไม่เป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

ลักษณะเด่นของการเกิดพอยส์ซันนิ่ง คือเกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) กับตัวเร่งปฏิกิริยา และเนื่องมาจากการเกิดการดูดซับที่รุนแรงนี้เอง ทำให้สารที่เป็นพิษสามารถทำให้เกิดผลกระทบต่อปฏิกิริยาอย่างมากแม้จะมีสารที่เป็นพิษอยู่ในปริมาณต่ำก็ตาม

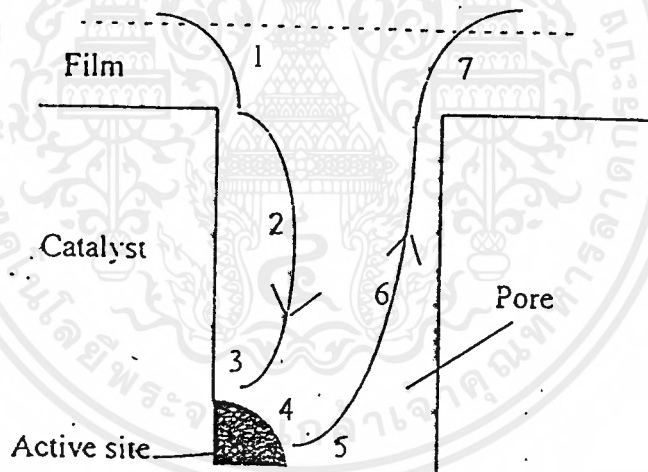
การปนเปื้อนของสารที่เป็นพิษ เข้ามากับสารตั้งต้นหรือตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติมักมีปริมาณต่ำ แต่สามารถทำให้เกิดการดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกว่าสารตั้งต้นได้อย่างรวดเร็ว จึงทำให้การเกิดพอยส์ซันนิ่งเป็นปฏิกิริยาที่ถูกควบคุมด้วยขั้นตอนการแพร่ของตัวมันเอง จะสังเกตได้จากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะดูดซับตัวสารที่เป็นพิษในบริเวณผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การที่มีสารที่เป็นพิษเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) โดยปนเปื้อนมากับสารตั้งต้น แล้วไหลผ่านเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์ก็จะทำให้เกิดพอยส์ซันนิ่ง ในบริเวณตอนต้นของเครื่องปฏิกรณ์ และเนื่องจากเหตุผลนี้เองจึงนำไปใช้ประโยชน์ในการป้องกันการเกิดพอยส์ซันนิ่งกับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการติดตั้งป้องกัน (Guard bed) ไว้ตอนต้นของเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อกำจัดเอาสารที่เป็นพิษออกไป วิธีการอีกอย่างหนึ่งในการกำจัดสารที่เป็นพิษก็คือ การทำให้สารตั้งต้นมีความบริสุทธิ์ปราศจากสารปนเปื้อนซึ่งสามารถเกิดการดูดซับกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าสารตั้งต้น

ค. การสูญเสียความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเนื่องมาจากสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์

กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยส่วนใหญ่จะมีสารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยามักทำให้เกิดคาร์บอนสะสมอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่าโค้ก (Coke) การปกคลุมของโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะสามารถปิดกั้นการเข้าถึงบริเวณเร่งในตัวเร่งปฏิกิริยาของสารตั้งต้นได้ทำให้สูญเสียบริเวณเร่งนั้น ๆ ไป ลักษณะเช่นนี้เรียกว่า ฟาวลิ่ง (Fouling) สารประกอบที่มาสะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องเกิดการดูดซับทางเคมีที่รุนแรงกับบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่อย่างไร แต่สาเหตุที่ทำให้การสะสมนี้ปิดกั้นการเข้าถึงบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ก็เนื่องจากการสะสมนี้มีปริมาณมาก หรือที่เรียกว่า การปิดกั้น (Blocking action)

การเกิดการสะสมของคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) และพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) การที่จะควบคุมปริมาณของโค้กที่เกิดขึ้นสามารถทำได้ โดยการป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาทั้งสองข้างต้น

### 2.1.5 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวพิพันธุ์ [6]



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวพิพันธุ์ [6]

การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวพิพันธุ์สามารถแบ่งได้ 7 ขั้นตอนดังนี้

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านชั้นฟิล์มมายังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปตามรูพรุน
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว
5. การคายผลิตภัณฑ์ออกจากตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา
6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังที่ผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกผ่านชั้นฟิล์มมายังของไหลที่ไหลผ่าน

## 2.2 การดูดซับ (Adsorption) [8]

การดูดซับ คือกระบวนการที่อะตอมหรือโมเลกุลของสารหนึ่งยึดติดอยู่กับผิวของสารอีกสารหนึ่ง เช่น การที่โมเลกุลของก๊าซไปเกาะบนผิวของของแข็ง สารที่ไปเกาะติดอยู่บนผิวหน้าเรียกว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ส่วนสารที่ตัวถูกดูดซับไปเกาะเรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent)

การดูดซับสามารถแบ่งออกได้ตามความแข็งแรงของพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวดูดซับ เป็น 2 แบบ คือ

### 2.2.1 การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption)

เกิดการดึงดูดซึ่งกันและกันด้วยแรงทุติยภูมิ เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งการเกิดการดูดซับทางกายภาพนี้มีลักษณะคล้ายๆกับการควบแน่นจากไอน้ำไปเป็นน้ำ การดูดซับแบบนี้ไม่มีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างผิวหน้าของของแข็งกับบริเวณเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น การดูดซับโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนบนผิวหน้าของอะลูมินา (Alumina) การดูดซับทางกายภาพนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการวัดหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดของรูพรุน และการกระจายของขนาดของรูพรุน

### 2.2.2 การดูดซับทางเคมี (Chemisorption)

เป็นการดูดซับทางเคมีโดยเกี่ยวข้องกับแรงหรือพันธะเคมี ซึ่งมีลักษณะเหมือนกับการเกิดปฏิกิริยา โดยมีการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ การเกาะของตัวถูกดูดซับจะคล้ายกับแรงที่ใช้ยึดเหนี่ยวกันระหว่างอะตอมภายในโมเลกุล การดูดซับทางเคมีสามารถใช้เป็นเทคนิคในการหาตำแหน่งว่างไว (Active site) ได้

ปัจจัยสำคัญที่แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมีมีดังนี้

ก. ความร้อนของการดูดซับ (Heat of adsorption)

เป็นสิ่งที่สำคัญที่สุดในการบอกความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี ค่าความร้อนของการดูดซับทางกายภาพจะมีค่าน้อยกว่าและจะเป็นแบบคายความร้อน ส่วนการดูดซับทางเคมีนั้นปกติจะเป็นคายความร้อน แต่บางกรณีก็เป็นแบบดูดความร้อนได้

ข. อัตราเร็วของการดูดซับ (Rate of adsorption)

การดูดซับทางกายภาพไม่ต้องการพลังงานกระตุ้น การดูดซับจะเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลชนกับผิวของตัวดูดซับ ดังนั้นอัตราเร็วของการดูดซับจะขึ้นกับความถี่ของการชน ส่วนการดูดซับทางเคมีจะต้องอาศัยพลังงานกระตุ้นในปริมาณที่เหมาะสม

ก. ผลของอุณหภูมิ (Temperature of adsorption)

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อัตราในการเกิดการดูดซับทางกายภาพจะลดลง ส่วนการดูดซับทางเคมี จะใช้เวลานานในการเข้าสู่สมดุลที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ดังนั้นการเกิดการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง และเหมาะสมค่าหนึ่ง

ง. ปริมาณการดูดซับ (Extent of adsorption)

การดูดซับทางกายภาพจะเป็นแบบหลายชั้น (Multilayer) ในขณะที่การดูดซับทางเคมีจะเป็นแบบชั้นเดียว (Monolayer) อย่างไรก็ตามการดูดซับทั้งสองแบบสามารถเกิดไปด้วยกันได้ โดยเริ่มต้นจากการดูดซับทางเคมีกับผิวหน้าจากนั้นจะเป็นการดูดซับทางกายภาพอยู่เหนือชั้นการดูดซับทางเคมี

จ. การผันกลับได้ของการดูดซับ (Reversibility)

การดูดซับทางกายภาพจะเป็นกระบวนการผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ และเข้าสู่สมดุลได้เร็วมาก ส่วนการดูดซับทางเคมีจะเกิดหรือไม่เกิดการผันกลับก็ได้

ฉ. ความเฉพาะเจาะจง (Specificity)

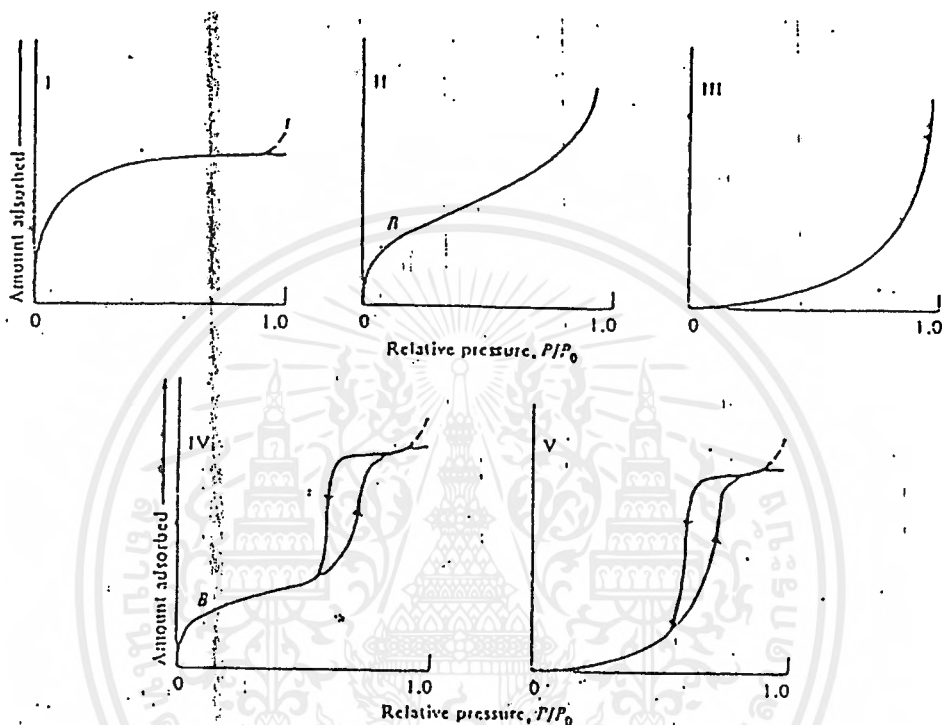
การดูดซับทางกายภาพเป็นแบบไม่เฉพาะเจาะจง โดยเกิดกับไอหรือก๊าซได้ทุกชนิด ส่วนการดูดซับทางเคมีเป็นแบบเฉพาะเจาะจง โดยการดูดซับทางเคมีจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อตัวถูกดูดซับสามารถเกิดพันธะเคมีกับตัวดูดซับเท่านั้น

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

ลักษณะ	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
ความร้อนของการดูดซับ (Heat of Adsorption)	มีค่าต่ำ ประมาณ 10 kJ/mol	มีค่าสูง 80-200 kJ/mol
อัตราเร็วของการดูดซับ (Rate of Adsorption)	ไม่ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น	ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น
ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณการดูดซับ (Temperature of Adsorption)	ขึ้นกับจุดเดือด	ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น
จำนวนชั้นของการดูดซับ	เป็นแบบชั้นเดียวหรือหลายชั้น	เป็นแบบชั้นเดียว
การผันกลับได้ของการดูดซับ (Reversibility)	สามารถผันกลับได้	มีทั้งกรณีที่ผันกลับได้ และผันกลับไม่ได้
ความเฉพาะเจาะจง (Specificity)	ไม่มีความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ	มีความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับ

### 2.2.3 การดูดซับทางกายภาพที่อุณหภูมิคงที่ (Adsorption isotherm)

การดูดซับทางกายภาพลักษณะนี้จะแสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดันย่อยของตัวถูกดูดซับกับปริมาณการดูดซับในภาวะอุณหภูมิคงที่ ซึ่งสามารถแบ่งได้ 5 กลุ่ม ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ 5 ชนิด [6]

ชนิดที่ 1 พบมากในพวกที่มีรูพรุนขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวภายนอกน้อยมาก ส่วนใหญ่จะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว

ชนิดที่ 2 พบในพวกที่มีโครงสร้างแบบไม่มีรูพรุน หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ ที่จุด B จะเป็นตำแหน่งที่เกิดการดูดซับชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์ และเริ่มเกิดการดูดซับแบบหลายชั้น

ชนิดที่ 3 พบได้ยาก อาจเกิดขึ้นในกรณีที่มีการดูดซับระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับที่มีแรงดึงดูดที่อ่อน ทำให้ตัวถูกดูดซับไม่เปียกผิวของตัวดูดซับ เช่น ไขมันบนกราฟไฟต์

ชนิดที่ 4 พบในวัสดุที่มีขนาดของรูพรุน 2-50 นาโนเมตร ที่ค่าความดันย่อยมีค่าต่ำๆ จะมีลักษณะคล้ายกับชนิดที่ 2 แต่ถ้าค่าความดันย่อยสูงขึ้นจะเกิดการควบแน่นที่รูพรุน (Pore condensation) ซึ่งจะทำให้เกิดกราฟที่มี loop เกิดขึ้น หรือเกิด ปรากฏการณ์ฮิสเทอรีซิส (Hysteresis)

ชนิดที่ 5 เหมือนกับชนิดที่ 3 แต่จะเกิดการควบแน่นที่รูพรุน ที่ความดันย่อยสูงๆ

## 2.2.4 แบบจำลองของการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่

สามารถใช้ได้กับทั้งการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี แต่มีข้อแม้ว่า

1. จะต้องมีความสมดุลที่แท้จริง

2. การดูดซับสามารถผันกลับได้ โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงในตัวถูกดูดซับเกิดขึ้น

เมื่อทำการดูดซับและคายซับซ้ำ ๆ กัน

แบบจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 แบบด้วยกันคือ

### ก. แบบจำลองของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

เป็นแบบที่มีการนำไปประยุกต์ใช้มากที่สุดกับตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากเป็นแบบจำลองที่ง่าย ส่วนใหญ่จะใช้กับการดูดซับทางเคมีที่อุณหภูมิคงที่ และเพื่อให้การนำแบบจำลองของแลงเมียร์ ไปใช้ได้ง่ายขึ้น จึงมีการตั้งสมมติฐานขึ้นว่า

1. การดูดซับโมเลกุลของก๊าซจะเกิดขึ้นไปเรื่อย ๆ บนผิวหน้าจนกระทั่งเต็มแต่จะมีเพียงชั้นเดียว คือแต่ละตำแหน่งจะสามารถรับโมเลกุลที่มาเกาะได้เพียงโมเลกุลเดียว

2. การดูดซับจะไม่เกิดการเคลื่อนย้าย

3. ความร้อนของการดูดซับไม่ขึ้นกับเศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่าง หมายความว่าผิวหน้าของของแข็งจะมีลักษณะเหมือนกันอย่างสมบูรณ์ ดังนั้นโอกาสของการดูดซับบนทุกตำแหน่งจะเหมือนกันหมด จะไม่มีแรงผลักหรือแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่อยู่ข้างเคียง ดังนั้นพลังงานของโมเลกุลที่มาดูดซับหรือโอกาสของการดูดซับบนตำแหน่งที่ว่างจะไม่ขึ้นกับตำแหน่งข้างเคียงว่ามีโมเลกุลมาเกาะอยู่หรือไม่

โดยอัตราการดูดซับจะขึ้นกับอัตราการชนของโมเลกุลของก๊าซบนผิวหน้าของของแข็ง ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันของก๊าซ

ถ้าให้  $\theta$  คือ เศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่าง

$\theta =$  จำนวนตำแหน่งที่ถูกเกาะแล้วต่อจำนวนตำแหน่งทั้งหมดที่สามารถเกิดการดูดซับได้ ... (2.1)

ดังนั้น อัตราการเกิดการดูดซับจะขึ้นกับตำแหน่งที่ยังไม่ถูกเกาะหรือตำแหน่งที่ยังว่างอยู่

$(1-\theta)$  คือ เศษส่วนของตำแหน่งที่ยังว่างอยู่

อัตราการดูดซับ  $\propto P(1-\theta)$

$$= k(1-\theta)P \quad \dots (2.2)$$

เมื่อ  $k$  และ  $P$  คือ ค่าคงที่การดูดซับและความดันของก๊าซตามลำดับ

ส่วนอัตราการหลุดออก หรืออัตราการคายจะแปรผันตามตำแหน่งที่ถูกเกาะแล้ว หรือจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับ

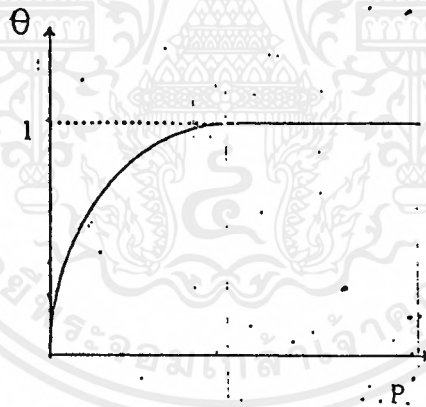
$$\begin{aligned} \text{อัตราการหลุดออก} &\propto \theta \\ &= k'\theta \end{aligned} \tag{2.3}$$

เมื่อ  $k'$  คือ ค่าคงที่การคายซับ

ที่สมดุล อัตราการดูดซับและอัตราการหลุดออกมีค่าเท่ากัน ดังนั้น

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \tag{2.4}$$

เมื่อ  $K = k/k'$  คือ ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ เมื่อ  $K$  มีค่าเพิ่มขึ้นแสดงว่า เกิดพันธะอย่างแข็งแรง การดูดซับจะเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิและความดันที่กำหนด ที่ความดันต่ำ ๆ เศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่างจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดัน แต่ที่ความดันสูง ๆ เศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่างจะมีค่าเท่ากับ 1 และไม่ขึ้นกับความดันเลย ดังในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและเศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่าง

มีเส้นโค้งการดูดซับทางเคมีจำนวนน้อยที่เป็นไปตามแบบจำลองของแลงเมียร์ ตลอดช่วงของการปกคลุมผิว การใช้แบบจำลองของแลงเมียร์มีสมมติฐานข้อหนึ่งที่ว่า ความร้อนของการดูดซับมีค่าคงที่ แต่ในความเป็นจริงแล้ว ค่าความร้อนของการดูดซับจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการปกคลุมที่ผิวมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งตรงข้ามกับสมมติฐานของแลงเมียร์ สาเหตุเกิดจากสิ่งต่อไปนี้

1. แรงผลักดันระหว่างโมเลกุลที่ดูดซับในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน
2. ความไม่สม่ำเสมอของบริเวณแรง
3. ความจริงที่ว่า การเกิดพันธะสามารถเกิดได้มากกว่า 1 แบบ ระหว่างโมเลกุลที่

มาดูดซับกับผิวหน้า

ข. แบบจำลองของเฟรนต์ลิช (Freunlich isotherm) ดังสมการ

$$\theta = cP^{1/n} \quad \dots(2.5)$$

เมื่อ  $\theta$  คือ เศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่าง

$c$  คือ ค่าคงที่

$n$  คือ ค่าคงที่ มีค่ามากกว่า 1 ซึ่งแสดงถึงว่าการมีแรงกระทำต่อกันระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ หรือหมายความว่าเกิดแรงผลักระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ

ปกติค่า  $c$  และ  $n$  จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ข้อสมมติฐานของเฟรนต์ลิชมีว่า

1. ความร้อนของการดูดซับจะมีค่าลดลงเป็นลักษณะเส้นโค้ง เมื่อปริมาณผิวหน้าที่ไม่ว่างมีค่าเพิ่มขึ้น
2. ในสูตรอย่างง่ายของเฟรนต์ลิช ไม่มีข้อจำกัดของค่าเศษส่วนของผิวหน้าที่ไม่ว่าง ซึ่งขัดกับการดูดซับทางเคมี

ค. สมการของเบ็ท (BET equation)

พัฒนาขึ้นมาโดย Brunauer, Emmett และ Teller (1938) โดยการขยายการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของแลงเมียร์ให้เป็นแบบการดูดซับหลายชั้น และได้กลายเป็นสมการของเบ็ท ข้อสมมติฐานต่าง ๆ ของสมการเหมือนกันสมมติฐานของแลงเมียร์ สมการของเบ็ทเป็นดังนี้

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad \dots(2.6)$$

เมื่อ  $V$  คือ ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับที่ความดัน  $P$

$V_m$  คือ ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับเพื่อเกิดเป็นแบบชั้นเดียว

$P_0$  คือ ความดันไออิ่มตัวของก๊าซที่อุณหภูมิทดลอง

$C$  คือ ค่าคงที่ โดยมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนของการดูดซับ และค่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลวของก๊าซ

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad \dots(2.7)$$

เมื่อ  $q_1$  เป็นค่าความร้อนของการดูดซับของการเกิดชั้นแรก

$q_L$  เป็นค่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลวของก๊าซที่มาดูดซับบนชั้นอื่นทั้งหมด

R เป็นค่าคงที่ของก๊าซ

T เป็นค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์

เมื่อค่า C มีมากขึ้นจะทำให้เส้นโค้งในบริเวณจุด B มีความคมชัด และสามารถหาพื้นที่ผิวได้ถูกต้องมากขึ้น

จากสมการ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $P/V(P_0-P)$  กับ  $P/P_0$  จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ  $(C-1)/V_m C$  และจุดตัดเท่ากับ  $1/V_m C$  จากค่าความชันและจุดตัดสามารถใช้หาค่า  $V_m$  และ C ได้

จากสมการ  $V_m = 1/(S+I)$  เมื่อ S คือ ค่าความชัน และ I คือจุดตัด จะได้ว่า

$$S + I = \frac{1}{V_m C} [(C - 1) + 1] = \frac{1}{V_m} \quad \dots(2.8)$$

ค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จาก  $V_m$  ถ้ารู้พื้นที่ผิวโดยเฉลี่ยของโมเลกุลที่มาดูดซับ

ง. แบบจำลองของเทมกิน (Temkin isotherm)

มีสมมติฐานว่าการลดลงของค่าดิฟเฟอเรนเชียลของความร้อนของการดูดซับ เมื่อปริมาณการปกคลุมที่ผิวเพิ่มขึ้น จะเป็นแบบเส้นตรงมากกว่าแบบเส้นโค้ง และสมมติฐานนี้จะได้ว่า

$$q = q_0(1 - \alpha\theta) \quad \dots(2.9)$$

เมื่อ  $q_0$  คือ ค่าดิฟเฟอเรนเชียลของความร้อนของการดูดซับ ที่ปริมาณการปกคลุมผิว

เป็นศูนย์

$\alpha$  คือ ค่าคงที่

เมื่อนำแบบจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของแลงเมียร์เข้ามาช่วย ในกรณีนี้

$0 < \theta < 1$  จะได้ว่า

$$\theta = \frac{RT \ln(kP)}{q_0 \alpha} \quad \dots(2.10)$$

โดยที่

$$k = k_0 e^{-q_0/RT} \quad \dots(2.11)$$

## 2.3 คุณลักษณะที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาและเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ [9]

การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้นั้นจำเป็นที่จะต้องทราบข้อมูลเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อจะได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานได้อย่างเหมาะสม คุณลักษณะต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำการตรวจสอบ และวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่องมือต่าง ๆ ที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมาจากการใช้ความรู้ที่มีเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคุณลักษณะต่าง ๆ ที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มดังนี้

### 2.3.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับคุณลักษณะที่ทำการวิเคราะห์ มีด้วยกัน 5 ประเภท คือ

#### ก. สมบัติทางกล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรม มีลักษณะรูปร่างต่าง ๆ กันหลายแบบ อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับภาวะการเกิดปฏิกิริยาเช่น อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Fixed Bed จะสั้นลงเนื่องจากความดันที่เกิดขึ้นในเบดที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ Fluidized Bed จะมีอายุการใช้งานสั้นลงเนื่องจากการเสียดสีของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

โดยทั่วไปค่าความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากจะขึ้นอยู่กับความเป็นรูพรุนแล้วยังขึ้นกับตัวแปรอื่น ๆ อีกเช่น การกระจายขนาดของรูพรุน รูปร่างของรูพรุน การกระจายขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา และลักษณะทางธรรมชาติของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีที่นิยมใช้ในการวัดค่าความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยา คือวิธีการอัดเบดของ ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ลูกสูบ และวัดการเคลื่อนที่ของลูกสูบซึ่งเป็นสัดส่วนกับค่าความดันที่ใช้ นอกจากนี้ยังวัดได้จากค่ากำลังงานที่ใช้ในการอัดจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการแตกร้าว หรือจากค่าความดันลดของก๊าซที่เคลื่อนที่ผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้ทราบขนาดของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกร้าวเนื่องจากการอัด

#### ข. สมบัติการนำความร้อน

สมบัติการนำความร้อน เป็นปัจจัยควบคุมการถ่ายเทความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะมีผลต่อการควบคุมอุณหภูมิภายในเบดไม่ให้เบี่ยงเบนไปจากค่าอุณหภูมิที่คงที่นอกจากนี้ค่าความต้านทานการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างกะทันหันของสารที่ใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นสมบัติที่สำคัญในการกำหนดความเสถียรภาพทางกลของตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้วงจรของอุณหภูมิ (Thermal cycling) หรือ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่ไม่คงตัว (Non-steady temperature operations)

#### ค. ความหนาแน่นของแข็งและความหนาแน่นปรากฏ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ค. ความหนาแน่นของของแข็งและความหนาแน่นปรากฏ

ความหนาแน่นของของแข็งและความหนาแน่นปรากฏเป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ความหนาแน่นของของแข็งจะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของรูพรุน แต่ความหนาแน่นปรากฏจะกล่าวถึงเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะจำเพาะ โดยแต่ละหน่วยจะนิยามโดยพื้นที่ผิวภายนอก ความหนาแน่นทั้งสองแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาหาได้โดยการใช่วิธีพิคโนเมตรี (Pycnometry) โดยการวัดปริมาตรของก๊าซหรือของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยของแข็ง ความหนาแน่นของของแข็งมักวัดโดยใช้ก๊าซฮีเลียม ซึ่งจะวัดได้ที่เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.2 นาโนเมตร ดังนั้นจึงสามารถทะลุทะลวงเข้าไปในรูพรุนได้อย่างดี สิ่งสำคัญคือต้องระมัดระวังและหลีกเลี่ยงการดูดซับของฮีเลียมโดยใช้อุณหภูมิสูง สำหรับการวัดความหนาแน่นปรากฏจะวัดโดยใช้ปรอท

### ง. การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการดูดซับทางกายภาพของก๊าซ

ในการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามักใช้การดูดซับก๊าซ ซึ่งจะทำได้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของรูพรุน เช่นการกระจายขนาดของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุน การดูดซับมี 2 แบบ คือ การดูดซับทางเคมี (ซึ่งมักใช้การหาพื้นที่ผิวของสัณฐานองค์ประกอบบางประเภท เช่น สัณฐานของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) และการดูดซับทางกายภาพ (ซึ่งมักใช้ในการหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา)

### จ. ความเป็นรูพรุน

การวัดความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถทำได้โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า เมอร์คิวรีพอร์ซิมเมตรี (Mercury porosimetry) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวัดการกระจายขนาดของรูพรุน โดยหลักการที่ว่า เมื่อมุมสัมผัสระหว่างปรอทและของแข็งที่ไม่เปียก (Nonwetable solid) มากกว่า 90 องศา ปรอทจะฝังตัวเข้าไปในรูพรุนโดยอาศัยความดันค่าหนึ่ง

## 2.3.2 โครงสร้างและส่วนประกอบทางเคมีโดยรวม (Morphology and bulk chemical composition)

โดยเทคนิคในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีหลายวิธี ตัวอย่างเช่น

### ก. การใช้ X-ray Diffraction (XRD)

อาศัยหลักการที่ว่า เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบผลึกของแข็งจะทำให้เกิดการแตกกระเจิงของปริมาณรังสีบรอนนิลิกตรอนของอะตอมหรือบรอนนิลิกตรอนของอะตอมของวัสดุ ซึ่งการแตกกระเจิงนี้จะแตกต่างกันไปตามโครงสร้างผลึกของอะตอม ดังนั้นจึงทำให้สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของอะตอมได้

### ข. การใช้ Thermoanalysis

การวิเคราะห์ด้วยความร้อนมีหลายวิธี วิธีที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม คือ วิธี Thermogravimetry (TG หรือ DTG) และวิธี Differential Thermoanalysis (DTA หรือ DSC) การศึกษา TG สามารถนำไปใช้ในการศึกษาความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถใช้ในการศึกษาการดูดซับและการคายซับได้อีกด้วย เนื่องจากการดูดซับและการคายซับเป็นส่วนกับอุณหภูมิ จึงสามารถวัดการดูดซับและการคายซับได้จากการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของน้ำหนักของสารตัวอย่างของการวัดด้วยวิธี TG

### ค. การใช้ Temperature Programmed Reduction (TPR)

มักใช้เทคนิค TPR ในการศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาผลกระทบของการปรับสภาพของตัวรองรับซึ่งจะนำมาใช้ทำตัวเร่งปฏิกิริยา และผลของการเปลี่ยนแปลงทางเคมี นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการควบคุมคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียม

ในขั้นแรก ก๊าซจะไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยา) โดยใช้รีดิวซิงก๊าซ หรือก๊าซไฮโดรเจนเจือจาง อุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่คงที่แบบเชิงเส้น ความเข้มข้นหรือความดันของก๊าซสามารถวัดได้จากน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปจากการวัดปริมาณก๊าซไฮโดรเจนที่ถูกใช้ไป โดยวัดค่าความนำความร้อนของก๊าซก่อน และหลังการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน หรืออาจใช้การวิเคราะห์เชิงมวล (Mass analysis) โดยการวิเคราะห์มวลของก๊าซที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน

### ง. การใช้ Electron Spin Resonance Spectroscopy (ESR)

เทคนิคนี้ใช้ในการศึกษาสารที่มีความเป็นแม่เหล็กที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาจเป็นฟรีเรดิคัลและไอออนแรดิคัล หรือเป็นไอออนของโลหะทรานสิชันกับอเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและไอออนอิสระที่ผิว

### จ. การใช้ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก เทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการศึกษาสูตรโครงสร้างของสารไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ก็ตาม เนื่องจาก NMR เป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับนิวเคลียสตลอดจนสภาวะข้างเคียงรอบนิวเคลียสนั้น ๆ ด้วย เทคนิคทาง NMR เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถนำสารตัวอย่างที่ทำกรวิเคราะห์แล้วกลับมาใช้ใหม่ได้

### จ. การใช้ Electron-Probe Microanalysis (EPMA)

สำหรับวิธีการ EPMA เป็นการกระตุ้นของแข็งด้วยอิเล็กตรอนพลังงานสูงทำให้ของแข็งแผ่รังสีเอ็กซ์ออกมา การวิเคราะห์ทำได้โดยการวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่แผ่ออกมา ค่าสัดส่วนโดยมวลสามารถทราบได้โดยการนำค่าความเข้มของรังสีไปเทียบกับกราฟมาตรฐาน แต่ถ้าไม่มีกราฟมาตรฐานองค์ประกอบของสารนั้น ๆ ไว้ ก็สามารถใช้กราฟมาตรฐานของธาตุบริสุทธิ์แทนได้

### 2.3.3 โครงสร้างและส่วนประกอบทางเคมีที่พื้นผิว (Morphology and surface chemical composition)

องค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างที่พื้นผิว เป็นคุณลักษณะที่มีความสำคัญอีกประการหนึ่ง โดยการวัดองค์ประกอบทางเคมี และโครงสร้างที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีด้วยกันหลายวิธีซึ่งมีหลักการแตกต่างกันไป เช่น

ก. การวัดองค์ประกอบของโลหะที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยา และการกระจายตัวของโลหะ สามารถวิเคราะห์ได้โดยการเลือกดูดซับ วิธีนี้จะแตกต่างจากการหาพื้นที่ผิวทั้งหมด โดยต้องการหาเพียงพื้นที่ผิวของหนึ่งองค์ประกอบเท่านั้น ทำได้โดยการใช้วิธีการดูดซับแบบเลือกเฉพาะ (Selective adsorption) หรือการดูดซับทางเคมี โดยก๊าซที่นิยมใช้คือ ก๊าซไนโตรสออกไซด์ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ การใช้วิธีการดูดซับทางเคมีในการหาพื้นที่ผิวของตัวดูดซับ จะวัดปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับแบบขั้นเดียว

### ข. การใช้ Electron Microscopy

เป็นเครื่องมือวัดโครงสร้างที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การกระจายขนาด และตำแหน่งขององค์ประกอบที่เจาะจง เช่น หาดำแหน่งของอนุภาคโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้ในการศึกษาการรวมตัวเนื่องจากความร้อน การเปลี่ยนวัฏภาค เทคนิคที่ใช้หลักการนี้ เช่น Scanning Electron Microscopy (SEM) และ Transmissions Electron Microscopy (TEM) เป็นต้น

### ค. การใช้ Spectroscopy

อาศัยหลักการที่ว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกัน ซึ่งทำให้สารแต่ละชนิดมีสีเส้นที่แตกต่างกันไป วิธีการที่อาศัยหลักการนี้ เช่น Photoelectron Spectroscopy ได้แก่ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) หรือ Ultraviolet-Induced Photoelectron Spectroscopy (UPS), Auger Electron Spectroscopy (AES), Ion-Scattering Spectroscopy (ISS)

ง. การวัดค่าความแรงของกรด [10]

ความแรงของกรด (Acid strength) ของของแข็งคือความสามารถของพื้นผิวที่จะเปลี่ยนเบสให้เป็นคู่กรดของมัน ความแรงของกรดสามารถแสดงได้โดย ค่าความเป็นกรดของ Hammett ( $H_0$ ) ถ้าปฏิกิริยาเกิดโดยการถ่ายเทโปรตอนจากพื้นผิวของของแข็งไปสู่ตัวถูกดูดซับจะได้ว่า

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[BH^+] \quad \dots(2.12)$$

โดยที่ [B] และ  $[BH^+]$  คือ ความเข้มข้นของเบสและคู่กรดของมันตามลำดับ และ  $pK_a$  ในที่นี้คือ  $pK_{BH^+}$  ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยการถ่ายเทคู่อิเล็กตรอนจากตัวถูกดูดซับไปยังพื้นผิว  $H_0$  สามารถแสดงได้ดังนี้

$$H_0 = pK_a + \log[B]/[AB] \quad \dots(2.13)$$

โดยที่ [AB] คือ ความเข้มข้นของเบส

จำนวนของกรดบนของแข็งโดยปกติจะแสดงในรูปของจำนวนหรือมิลลิโมลของแอซิดไซต์ต่อน้ำหนัก หรือพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถหาได้จากการวัดจำนวนเบสที่ทำปฏิกิริยากับกรดนั้น โดยทั่วไปเรียกว่า ค่าความเป็นกรด

สำหรับการหาค่าความแรง และจำนวนของแอซิดไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (Strength and amount of a solid acid) นั้นมีอยู่ 2 วิธีหลักๆ ดังนี้

1. วิธีการไทเทรตโดยใช้เอมีนและอินดิเคเตอร์

สีของอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมที่ถูกดูดซับบนผิวจะเป็นตัวแสดงถึงความแรงกรดของมัน ซึ่งค่า  $H_0$  ของพื้นผิวจะมีค่าเท่ากับหรือน้อยกว่าค่า  $pK_a$  ของคู่กรดของอินดิเคเตอร์ จึงจะมีสีอยู่ในรูปของกรด ค่า  $H_0$  ที่ต่ำจะบอกถึงความแรงกรดที่สูง ตารางที่ 2.2 แสดงอินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวัดค่าความแรงของกรด

จำนวนของแอซิดไซต์บนพื้นผิวของของแข็งสามารถวัดได้โดยวิธีไทเทรตกับเอมีนได้ทันที ภายหลังจากการหาค่าความแรงกรดตามที่ได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งวิธีนี้ประกอบไปด้วยการไทเทรตตัวเร่งที่เป็นกรดที่แขวนลอยอยู่ในเบนซีน ด้วยนอร์มอล-บิวทิลเอมีน และใช้อินดิเคเตอร์ การใช้อินดิเคเตอร์หลายชนิดที่มีค่า  $pK_a$  ที่แตกต่างกัน สามารถใช้หาค่าจำนวนบริเวณเร่งที่มีค่าความแรงกรดต่าง ๆ กันได้

ตารางที่ 2.2 อินดิเคเตอร์ที่ใช้ในการวัดค่าความแรงของกรด [10]

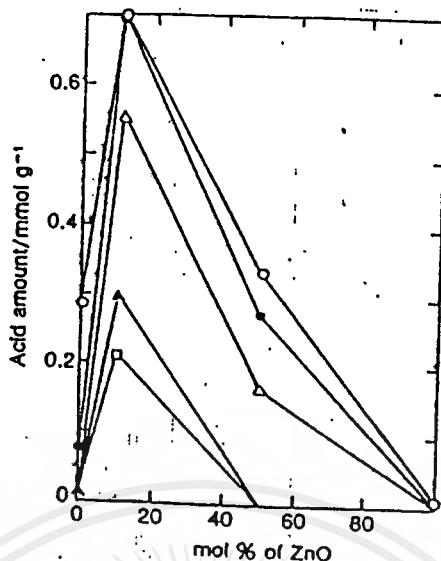
Indicators	Color:		pK <sub>a</sub> <sup>11</sup>	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>12</sup> /%
	Base-form	Acid-form	pK <sub>a</sub>	
Neutral red	yellow	red	+ 6.8	8 × 10 <sup>-8</sup>
Methyl red	yellow	red	+ 4.0	—
Phenylazonaphthylamine	yellow	red	+ 4.0	5 × 10 <sup>-3</sup>
<i>p</i> -Dimethylaminoazobenzene	yellow	red	+ 3.3	3 × 10 <sup>-1</sup>
2-Amino-5-azotoluene	yellow	red	+ 2.0	5 × 10 <sup>-3</sup>
Benzeneazodiphenylamine	yellow	purple	+ 1.5	2 × 10 <sup>-2</sup>
Crystal violet	blue	yellow	+ 0.8	0.1
<i>p</i> -Nitrobenzeneazo- ( <i>p</i> -nitro-diphenylamine)	orange	purple	+ 0.43	—
Dicinnamalacetone	yellow	red	— 3.0	48
Benzalacetophenone	colorless	yellow	— 5.6	71
Anthraquinone	colorless	yellow	— 8.2	90
2,4,6-Trinitroaniline	colorless	yellow	— 10.10	98
<i>p</i> -Nitrotoluene	colorless	yellow	— 11.35	๗
<i>m</i> -Nitrotoluene	colorless	yellow	— 11.99	๗
<i>p</i> -Nitrofluorobenzene	colorless	yellow	— 12.44	๗
<i>p</i> -Nitrochlorobenzene	colorless	yellow	— 12.70	๗
<i>m</i> -Nitrochlorobenzene	colorless	yellow	— 13.16	๗
2,4-Dinitrotoluene	colorless	yellow	— 13.75	๗
2,4-Dinitrofluorobenzene	colorless	yellow	— 14.52	๗
1,3,5-Trinitrotoluene	colorless	yellow	— 16.04	๗

<sup>11</sup> pK<sub>a</sub> of the conjugate acid, BH<sup>+</sup>, of indicator, B, (=pK<sub>BH<sup>+</sup></sub>)

<sup>12</sup> wt. percent of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sulfuric acid solution which has the acid strength corresponding to the respective pK<sub>a</sub>

<sup>๑๓</sup> The indicator is liquid at room temperature and acid strength corresponding to the indicator is higher than the acid strength of 100 percent H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

ตัวอย่างค่าความแรงกรดและจำนวนของ ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่มีสัดส่วนต่าง ๆ กันของ ZnO และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เมื่อ ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ถูกทำการเผาที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน ในอากาศ ดังรูปที่ 2.5 จำนวนกรดที่สูงที่สุดเมื่อเปอร์เซ็นต์โมลของ ZnO เป็น 10 ที่ทุก ๆ ค่าความแรงกรด



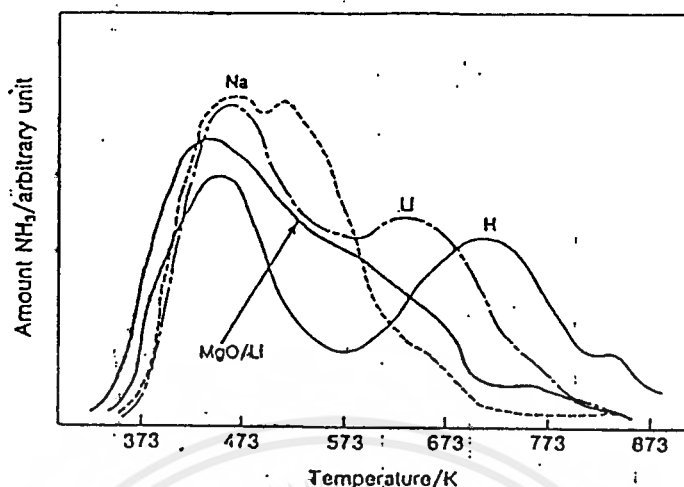
รูปที่ 2.5 จำนวนกรดที่ค่าความแรงของกรดต่าง ๆ ของ ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs % mol of ZnO [10]

○  $H_0 \leq 4.8$ , ●  $H_0 \leq 3.3$ , △  $H_0 \leq 1.5$ , ▲  $H_0 \leq -3.0$ , □  $H_0 \leq -5.6$

## 2. วิธีการดูดซับก๊าซที่เป็นเบส

เมื่อก๊าซที่เป็นเบสถูกดูดซับบน Acid sites เบสที่ถูกดูดซับบนแอซิดไซต์ที่แข็งแรงกว่าจะมีเสถียรภาพกว่าเบสที่ถูกดูดซับบนบริเวณแรงที่อ่อนกว่า และจะคายออกได้ง่ายกว่า ในการเพิ่มอุณหภูมิเมื่อทำการกระตุ้นการคายของเบสที่ถูกดูดซับอยู่บนแอซิดไซต์ แอซิดไซต์ที่อ่อนกว่านั้นจะคายเบสออกมาก่อน ดังนั้นสัดส่วนของเบสที่ถูกดูดซับที่ถูกคายออกมาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับค่าความแรงกรด และจำนวนของก๊าซที่เป็นเบสที่ถูกดูดซับทางเคมีคือ จำนวนของบริเวณแรงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีที่นิยมใช้ในการหาคุณลักษณะค่าความแรงของกรด และปริมาณของกรดบนพื้นผิวของแข็งคือ เทคนิค TPD โดยใช้ก๊าซที่เป็นเบส เช่น แอมโมเนีย ฟิริดีน นอร์มอล-บิวทิลเอมีน เป็นต้น รูปที่ 2.6 เป็นกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้ TPD ที่ใช้แอมโมเนียเป็นตัวถูกดูดซับบนแคตไอออน-เอกเซนจ์เรซิน ZSM-5 จากการทดลอง ZSM-5 ได้ให้ 2 พีก ที่ชัดเจนซึ่งเป็นการบอกว่ามีแอซิดไซต์ที่แข็งแรง (พีกที่ 723 K) และแอซิดไซต์ที่อ่อน (พีกที่ 463 K) ค่าความแรงกรดของ แคตไอออน-เอกเซนจ์เรซิน ZSM-5 เรียงตามลำดับได้ดังนี้  $H > Li > MgO/Li > Na$  ขณะที่จำนวนของกรดแสดงได้ตามพื้นที่ใต้กราฟ



รูปที่ 2.6 กราฟที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้ TPD ที่ใช้ก๊าซแอมโมเนียเป็นตัวถูกดูดซับบนแคตไอออน-เอกเซนจ์เรซิน ZSM-5

#### จ. การใช้ Vibrational Spectroscopy

การวิเคราะห์ด้วย Vibrational Spectroscopy นั้นเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมซึ่งมีด้วยกันหลายวิธี เช่น Infrared Spectroscopy (IR) เป็นเทคนิคที่สำคัญเทคนิคหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสามารถประยุกต์ใช้ได้หลายด้าน และมีราคาเครื่องมือค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับเครื่องมือประเภทอื่น เทคนิคนี้ใช้หลักการเกี่ยวกับการสั่นสะเทือนซึ่งจะเกิดขึ้นภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่เท่ากับความถี่สั่นสะเทือนตามธรรมชาติของระบบ

## 2.4 การหาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ TPD [11]

### 2.4.1 การหาค่าสมดุลการคายซับ [11]

จากสมการดุลมวลสารของตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาและในชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อนำมาประยุกต์กับสมการทางจลนพลศาสตร์โดยมีข้อสมมุติฐานดังนี้

1. เครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบ Plugflow (ไม่มีการผสมกลับ)
2. การเพิ่มอุณหภูมิเป็นแบบเส้นตรง  $T = T_0 + \beta t$
3. ไม่เกิดการดูดซับย้อนกลับ
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาและเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิเท่ากัน

5. การถ่ายเทมวลสารระหว่างวัฏภาคเกิดขึ้นเร็วมาก โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซตัวพามีค่าสูง ๆ เพื่อไม่ให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นในแนวรัศมี ดังนั้นจะได้ว่าค่าสมมูลการคายซับคือ

$$K_M = \frac{V_M \beta W_c}{\rho_c Q} (1 - \theta_M)^2 \frac{\Delta H}{RT_M^2} \quad \dots(2.14)$$

โดยที่

$K_M$  = ค่าสมมูลการคายซับที่จุดสูงสุดของส่วนโค้ง TPD

$V_M$  = จำนวนตัวถูกดูดซับเริ่มต้นต่อหน่วยปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา

$\beta$  = อัตราการให้ความร้อน

$W_c$  = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

$\rho_c$  = ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา

$Q$  = อัตราการไหลของก๊าซตัวพา

$\theta_M$  = สัดส่วนพื้นที่ที่ถูกปกคลุมที่ตำแหน่งสูงสุด

$\Delta H$  = ผลต่างของพลังงานการคายซับและพลังงานการดูดซับ

$T_M$  = อุณหภูมิที่จุดสูงสุดของพีการคายซับ

$R$  = ค่าคงที่ของก๊าซ

#### 2.4.2 การกำหนดสภาพการทดลอง

เพื่อความง่ายต่อการกำหนดสภาพการทดลอง จึงได้กำหนดตัวแปรไร้หน่วยขึ้น โดยตัวแปรไร้หน่วยที่สำคัญมีดังนี้

$$\Psi_1 = \frac{\beta R_p^2}{D_p \Delta T} \quad \dots(2.15)$$

$$\Psi_2 = \frac{W_c \beta}{\rho_c Q \Delta T} \quad \dots(2.16)$$

$$\Phi_1 = \frac{\rho_c Q R_p^2}{3 W_c D_p} \quad \dots(2.17)$$

$$\Phi_2 = \frac{V_M W_c k}{\rho_c Q} \quad \dots(2.18)$$

โดยที่

$R_p$  = รัศมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

$D_p$  = Diffusivity ของตัวถูกดูดซับในรูพรุน

$k$  = ค่าคงที่การดูดซับ

ในการที่จะหลีกเลี่ยงการสะสมของตัวถูกดูดซับในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือในชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า  $\psi_1$  และ  $\psi_2$  ควรจะมีค่าน้อยเท่าที่เป็นไปได้ ในทางปฏิบัติควรจะเลือกใช้อัตราการให้ความร้อนที่ช้า เพื่อเป็นการที่รักษาระบบให้อยู่ในสภาพที่มีอุณหภูมิคงที่

ค่าความแตกต่างของความเข้มข้นในตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วย  $\Phi_1 = (\rho_c QR_p^2 / 3W_c D_p)$  Gorte [12] ได้เสนอว่าความแตกต่างของความเข้มข้นสามารถที่จะไม่นำมาคิดได้เมื่อ  $\Phi_1 < 0.1$  ขณะที่การแพร่จะเป็นตัวควบคุมเมื่อ  $\Phi_1 > 20$  เนื่องจากเพื่อที่จะหลีกเลี่ยงการเกิดการจำกัดด้วยการแพร่ ดังนั้นวิธีหนึ่งคือ ทำ  $\Phi_1$  ให้มีค่าน้อย ๆ ซึ่งอาจจะทำได้โดยการลดค่า  $Q$  หรือ  $R_p$  หรือทำการเพิ่มค่า  $W_c$

นอกจากนี้ทั้งการเพิ่ม  $W_c$  และการลด  $Q$  จะทำให้เกิดการดูดซับกลับเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลทำให้  $\Phi_2$  เพิ่มขึ้น ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาควรจะมีขนาดเล็กที่สุด และเนื่องจากความลึกของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มากนัก ความดันลดจึงสามารถที่จะไม่นำมาคิดได้

ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการออกแบบการทดลองของ TPD ได้สรุปตามตาราง 2.3

ตารางที่ 2.3 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการออกแบบการทดลอง TPD

Group	Physical Interpretation	Effect
$\psi_1 = \frac{\beta R_p^2}{D_p \Delta T}$	Ratio of time for intraparticle diffusion to run time	If $\psi_1 \ll 1$ , no buildup in the particle
$\psi_2 = \frac{W_c \beta}{\rho_c Q \Delta T}$	Ratio of residence time to run time	If $\psi_2 \ll 1$ , no buildup in the reactor
$\Phi_1 = \frac{\rho_c Q R_p^2}{3W_c D_p}$	Ratio of time for intraparticle diffusion to residence time	If $\Phi_1 \ll 1$ , negligible internal C- gradients
$\Phi_2 = \frac{V_M W_c k_a}{\rho_c Q}$	Ratio of time for readsorption to residence time	If $\Phi_2 \ll 1$ , readsorption is negligible

## บทที่ 3

# ลักษณะของชุดอุปกรณ์ TPD และขั้นตอนการประกอบชุดอุปกรณ์

### 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการประกอบชุดอุปกรณ์ TPD แบ่งได้ 3 กลุ่ม ดังนี้

#### ก. ชุดอุปกรณ์สำเร็จรูป

1. ถังบรรจุก๊าซฮีเลียมและก๊าซแอมโมเนีย
2. อุปกรณ์ควบคุมอัตราการไหล (Flow controller)
3. เทอร์โมคัปเปิลแบบ K
4. เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature programmer)
5. เครื่องตรวจสอบ (Temperature conductivity detector)
6. เครื่องขยายสัญญาณ (Amplifier)
7. เครื่องบันทึกผล (Recorder)

#### ข. ชุดอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นเอง

1. เครื่องทำความร้อน (Heater)
2. เครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วรูปตัวยู (U-tube)
3. โครมเหล็กฉากสำหรับติดตั้งอุปกรณ์

#### ค. ชุดอุปกรณ์อื่นๆ

1. ท่อทองแดง เหล็กฉาก ไม้อัด สายยาง
2. ข้อต่อ และข้อต่อลดขนาด



ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ทำการตรวจวัด ซึ่งสามารถปรับแรงดันของก๊าซที่ออกมาได้โดยใช้ Regulator

หมายเลข 2

ถังก๊าซตัวอย่าง (Sampling gas cylinder) ใช้ก๊าซแอมโมเนียเป็นก๊าซตัวอย่างที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้ในการศึกษา Acidity และ Acid strength ของตัวเร่งปฏิกิริยา

หมายเลข 3

ตำแหน่งฉีดสาร (Injection port) เป็นตำแหน่งสำหรับฉีดสารที่เป็นของไหลเพื่อทำการทดสอบ

หมายเลข 4

Molecular sieve trap เป็นหน่วยกำจัดน้ำโดยดูดซับไอน้ำที่ปนมากับก๊าซตัวพา เพื่อไม่ให้เข้าไปมีส่วนร่วมในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา

หมายเลข 5

Deoxo unit เป็นหน่วยกำจัดก๊าซออกซิเจนโดยการดูดซับก๊าซออกซิเจนที่ปนมากับก๊าซตัวพา เพื่อไม่ให้เข้าไปมีส่วนร่วมในการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา

หมายเลข 6

เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วรูปตัวยู เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 8 มิลลิเมตร

หมายเลข 7

Catalyst bed เป็นชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

หมายเลข 8

เครื่องทำความร้อน (Heater) ใช้ขนาดขนาด 2,000 W สามารถให้ความร้อนได้ถึงอุณหภูมิประมาณ 500°C โดยฝังตัวอยู่ในร่องของอิฐทนไฟ

หมายเลข 9

เครื่องโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (Temperature programmer) ใช้ควบคุมอุณหภูมิของเครื่องทำความร้อนตามโปรแกรมที่ตั้งไว้ให้เพิ่มขึ้นตามเวลาในลักษณะเชิงเส้น

หมายเลข 10

เครื่องตรวจวัด (Detector) ใช้ในการตรวจวัดค่าการนำความร้อนของก๊าซ (Thermal conductivity detector) ซึ่งสามารถวัดความแตกต่างในองค์ประกอบของก๊าซที่ไหลเข้าและออกได้อย่างละเอียด แล้วส่งสัญญาณที่วัดได้ไปยังเครื่องขยายสัญญาณและเครื่องบันทึก เพื่อบันทึกผลต่อไป

หมายเลข 11

เครื่องขยายสัญญาณ (Amplifier) ทำการขยายสัญญาณที่ออกจากเครื่องตรวจวัดให้สูงขึ้นแล้วส่งสัญญาณนี้ไปยังเครื่องบันทึกผล ซึ่งสามารถปรับค่าทั้งแบบหยาบและแบบละเอียดได้

หมายเลข 12

เครื่องบันทึกผล (Recorder) ทำการบันทึกผลจากสัญญาณที่ส่งมาจากเครื่องขยายสัญญาณ ซึ่งเป็นเครื่องบันทึกผลแบบ 2 หัว (2-pen recorder) โดยหัวแรกจะบันทึกอุณหภูมิกับเวลา และหัวที่สองจะบันทึกค่าที่วัดได้จากเครื่องตรวจวัด คือค่าระหว่างความเข้มข้นของก๊าซที่ถูกคายออกมากับเวลา

หมายเลข 13

เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) แบบ K ใช้เป็นตัววัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งสามารถส่งสัญญาณที่วัดได้ไปยังเครื่องโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ

หมายเลข 14

ตัวคุมค่า (Regulator) เป็นอุปกรณ์ปรับแรงดันของก๊าซที่ไหลออกจากถังก๊าซ

หมายเลข 15

นิตเติลวาล์ว (Needle valve) ใช้ควบคุมการไหลของก๊าซ

หมายเลข 16

อุปกรณ์วัดอัตราการไหล (Flowmeter) ใช้วัดอัตราการไหลของก๊าซ

หมายเลข 17

วาล์วหกทาง (Six-way valve) ใช้ควบคุมการเปลี่ยนทิศทางการไหลของก๊าซ

หมายเลข 18

ท่อทองแดง (Copper tube) ใช้เป็นเส้นทางการไหลของก๊าซจากตำแหน่งหนึ่งไปยังอีกตำแหน่งหนึ่งที่ต้องการ

### 3.2 ขั้นตอนการประกอบชุดอุปกรณ์ TPD

จากอุปกรณ์ทั้งหมดที่กล่าวมา สามารถนำมาประกอบเป็นชุดอุปกรณ์ TPD โดยแบ่งเป็นขั้นตอนหลัก ดังนี้

- 3.2.1 การสอบเทียบอุปกรณ์วัดอัตราการไหลของก๊าซ
- 3.2.2 การสร้างเครื่องทำความร้อน
- 3.2.3 การสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วรูปตัวยู
- 3.2.4 การเดินท่อทองแดงและสายส่งสัญญาณ
- 3.2.5 การทดสอบการทำงาน

### 3.2.1 การสอบเทียบอุปกรณ์วัดอัตราการไหลของก๊าซ (Calibration)

ทำการสอบเทียบโดยการวัดอัตราการไหลของก๊าซแต่ละชนิดแล้วทำการวัดอัตราการไหลที่เกิดขึ้นจริงจากเครื่องสอบเทียบอัตราการไหล นำข้อมูลที่ได้มาสร้างกราฟเพื่อใช้หาค่าอัตราการไหลที่แท้จริงของก๊าซแต่ละชนิด ซึ่งสำหรับในการทดลองจะใช้ก๊าซ 2 ชนิด คือ ก๊าซฮีเลียมและก๊าซแอมโมเนีย โดยผลของการสอบเทียบแสดงในภาคผนวก ข.

### 3.2.2 การสร้างเครื่องทำความร้อน (Heater)

องค์ประกอบของเครื่องทำความร้อน

1. ชดลวดขนาด 2,000 W
2. อิฐทนไฟ (Insulation fired clay brick)
3. ฉนวนกันความร้อน
4. เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ

การเพิ่มอุณหภูมิให้กับเครื่องปฏิกรณ์จะใช้ชดลวดขนาด 2,000 W ผังในอิฐทนไฟที่มีคุณสมบัติทนความร้อนได้สูงถึง 1,400 องศาเซลเซียส ที่เจาะเป็นร่อง ๆ แล้วต่อสายไฟเข้ากับเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ เพื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับชดลวดแล้วเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน และใช้เทอร์โมคัปเปิลเป็นตัววัดอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์

### 3.2.3 การสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วรูปตัวยู

องค์ประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วรูปตัวยู

1. เครื่องปฏิกรณ์ ทำจาก Pyrex ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร
2. คลิปหนีบ

การทดลองของโครงการนี้ต้องการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ โดยสิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการออกแบบ คือ ลักษณะการใช้งานและสภาวะที่เหมาะสมในการให้ความร้อน ตัวอย่างเช่น ต้องมีความสะดวกในการเคลื่อนย้ายเพื่อสามารถเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย ขนาดพื้นที่หน้าตัดไม่ใหญ่เกินไปเพื่อให้ก๊าซที่จะทำการดูดซับสามารถไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างทั่วถึง นอกจากนี้เครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวต้องทนต่ออุณหภูมิได้สูงประมาณ 500 องศาเซลเซียส ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแสดงในภาคผนวก ก.

### 3.2.4 การเดินท่อทองแดงและสายส่งสัญญาณ

จากถังบรรจุก๊าซตัวพา ซึ่งได้ติดตั้งตัวคุมค่า (Regulator) ไว้แล้วจะนำมาต่อกับท่อทองแดงซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 6 มิลลิเมตร โดยท่อทองแดงนี้จะถูกต่อไปยังส่วนควบคุมการไหล (Flow controller) ซึ่งประกอบด้วย นีดเดิลวาล์ว และอุปกรณ์วัดอัตราการไหล (Flowmeter) หลังจากนั้นท่อทองแดงจะถูกลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลงเหลือ 3 มิลลิเมตร โดยใช้ข้อต่อลดขนาดเพื่อต่อเข้ากับวาล์ว 6 ทางและขยายขนาดเป็น 6 มิลลิเมตรเช่นเดิมเพื่อต่อเข้ากับเครื่องปฏิบัติการและเครื่องตรวจวัดตามลำดับ ส่วนสายส่งสัญญาณในชุดวิเคราะห์จะเชื่อมต่อจากเครื่องตรวจวัดไปยังเครื่องขยายสัญญาณและเครื่องบันทึกผล ตามลำดับ

### 3.2.5 การทดสอบการทำงาน

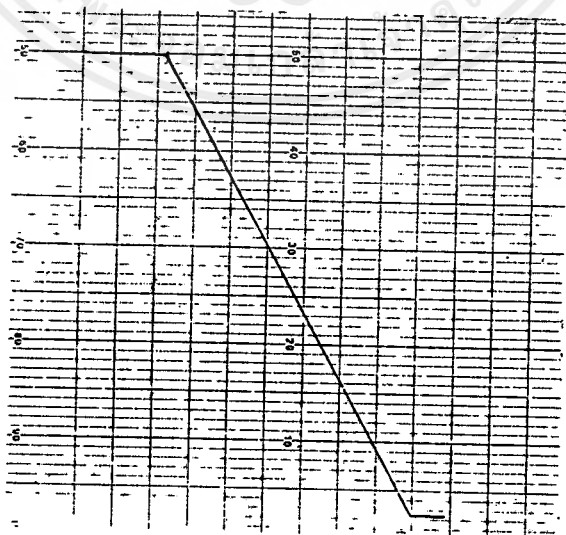
เมื่อทำการประกอบอุปกรณ์ทั้งหมดเข้าด้วยกันแล้ว เพื่อเป็นการแน่ใจว่าชุดอุปกรณ์นี้สามารถใช้งานได้ จึงต้องทำการทดสอบการทำงาน โดยทำการทดสอบดังนี้

#### ก. ตรวจสอบบริเวณข้อต่อและวาล์ว

ตรวจสอบบริเวณข้อต่อและวาล์วทั้งหมดว่ามีมีการรั่วไหลของก๊าซหรือไม่ โดยการใช้น้ำสบู่ในการตรวจสอบ ถ้ามีการรั่วไหลของก๊าซ บริเวณนั้นจะเกิดฟองสบู่ขึ้น

#### ข. ทดสอบการทำงานของเครื่องทำความร้อนและเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ

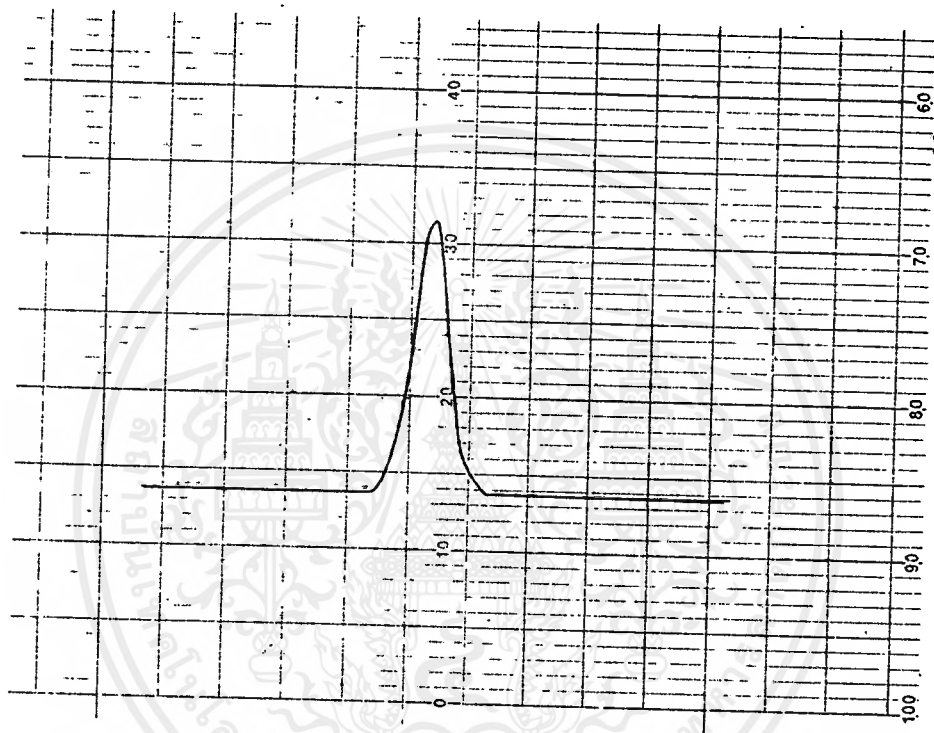
โดยทำการตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิและเวลาหนึ่ง ผลปรากฏว่า เครื่องทำความร้อนสามารถให้อุณหภูมิได้ตามที่ตั้งโปรแกรมไว้ ส่วนเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิให้ผลการเพิ่มอุณหภูมิเป็นเชิงเส้น (Linear) ดังรูปที่ 3.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเครื่องมือดังกล่าวมีประสิทธิภาพและสามารถใช้งานได้ดี



รูปที่ 3.2 ผลการเพิ่มอุณหภูมิจากเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ

ค. ทดสอบการทำงานของเครื่องตรวจสอบและเครื่องขยายสัญญาณ

โดยการผ่านก๊าซตัวพาเข้าไปในระบบ เมื่อก๊าซตัวพาผ่านไปยังเครื่องตรวจสอบ เครื่องตรวจสอบจะส่งสัญญาณไปยังเครื่องขยายสัญญาณ ทำการปรับแต่งสัญญาณให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม (โดยสังเกตจากเครื่องบันทึกผล ให้สัญญาณที่สามารถนำมาวิเคราะห์ผลได้อย่างชัดเจน) เมื่อเส้นพื้นฐาน (Base line) คงที่ ทำการฉีดอากาศโดยใช้เข็มฉีดยา (Syringe) เข้าทางตำแหน่งฉีดสาร (Injection port) ผลปรากฏว่าเกิดพีคขึ้น ดังรูปที่ 3.3 แสดงว่า เครื่องตรวจสอบและเครื่องขยายสัญญาณสามารถใช้งานได้



รูปที่ 3.3 พีคของอากาศที่ได้จากการทดสอบการทำงานของเครื่องตรวจสอบและขยายสัญญาณ

## บทที่ 4

### ขั้นตอนการทดลอง และผลการทดลอง

#### 4.1 ขั้นตอนการทดลอง

##### 4.1.1 การเตรียมสารที่ใช้ในการทดลอง

###### ก. การเตรียมอะลูมินา

อะลูมินาที่ใช้ในการทดลองคือ เจอาร์ซี-เอแอลโอ-6 (JRC-ALO-6) ตามมาตรฐานของ Japan Standard Catalyst โดยนำอะลูมินาไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งอะลูมินาที่ผ่านการอบแล้ว 0.25 กรัม เพื่อนำไปใช้ในการทดลอง

###### ข. การเตรียมเซอร์โคเนีย

เซอร์โคเนียที่ใช้คือ เจอาร์ซี-แซดอาร์โอ-1 (JRC-ZRO-1) ตามมาตรฐานของ Japan Standard Catalyst โดยนำเซอร์โคเนียไปขึ้นรูปโดยการอัดเม็ด นำเซอร์โคเนียที่อัดเม็ดแล้วมบดให้ได้ขนาดสม่ำเสมอ (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.6 มิลลิเมตร) แล้วชั่งน้ำหนักให้ได้ 0.25 กรัม เพื่อนำไปใช้ในการทดลอง

###### ค. การเตรียมซีโอไลต์ HY

ซีโอไลต์ HY ที่ใช้คือ เจอาร์ซี-แซด-เอชวาย5.5 (JRC-Z-HY5.5) ตามมาตรฐานของ Japan Standard Catalyst นำซีโอไลต์ HY ไปบดให้ได้ขนาดสม่ำเสมอ (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.6 มิลลิเมตร) แล้วชั่งให้น้ำหนัก 0.25 กรัม เพื่อนำไปใช้ในการทดลอง

###### ง. การเตรียมแซดเอสเอ็ม-5

แซดเอสเอ็ม-5 ที่ใช้เตรียมโดยวิธี Rapid crystallization ซึ่งพัฒนาโดย Prof. Tomoyuki Inui [23] นำแซดเอสเอ็ม-5 ไปบดให้ได้ขนาดสม่ำเสมอ (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.6 มิลลิเมตร) แล้วชั่งให้น้ำหนัก 0.25 กรัม เพื่อนำไปใช้ในการทดลอง

#### จ. การเตรียมโซเดียม-แซดเอสเอ็ม-5

ซึ่งโซเดียม-แซดเอสเอ็ม-5 ที่เตรียมโดยวิธี Rapid crystallization ซึ่งพัฒนาโดย Prof. Tomoyuki Inui [23] นำโซเดียม-แซดเอสเอ็ม-5 ไปบดให้ได้ขนาดสม่ำเสมอ (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.6 มิลลิเมตร) แล้วชั่งให้ได้น้ำหนัก 0.25 กรัม เพื่อนำไปใช้ในการทดลอง

#### 4.1.2 การบรรจุสารลงในเครื่องปฏิกรณ์

เมื่อทำการเตรียมสารที่ใช้ในการทดลองดังกล่าวแล้วจึงทำการบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์โดยบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปให้อยู่ในระดับกึ่งกลางของเครื่องปฏิกรณ์ หลังจากนั้นจึงต่อเข้ากับระบบเพื่อทำการทดลอง

4.1.3 ผ่านก๊าซฮีเลียมซึ่งใช้เป็นก๊าซตัวพาเข้าสู่ระบบ โดยกำหนดอัตราการไหลประมาณ 35 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

4.1.4 ทำการบำบัดสารเบื้องต้น (Pretreatment) เพื่อเป็นการขจัดสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.1.5 ผ่านก๊าซแอมโมเนียเข้าสู่ระบบ โดยกำหนดอัตราการไหลประมาณ 37 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

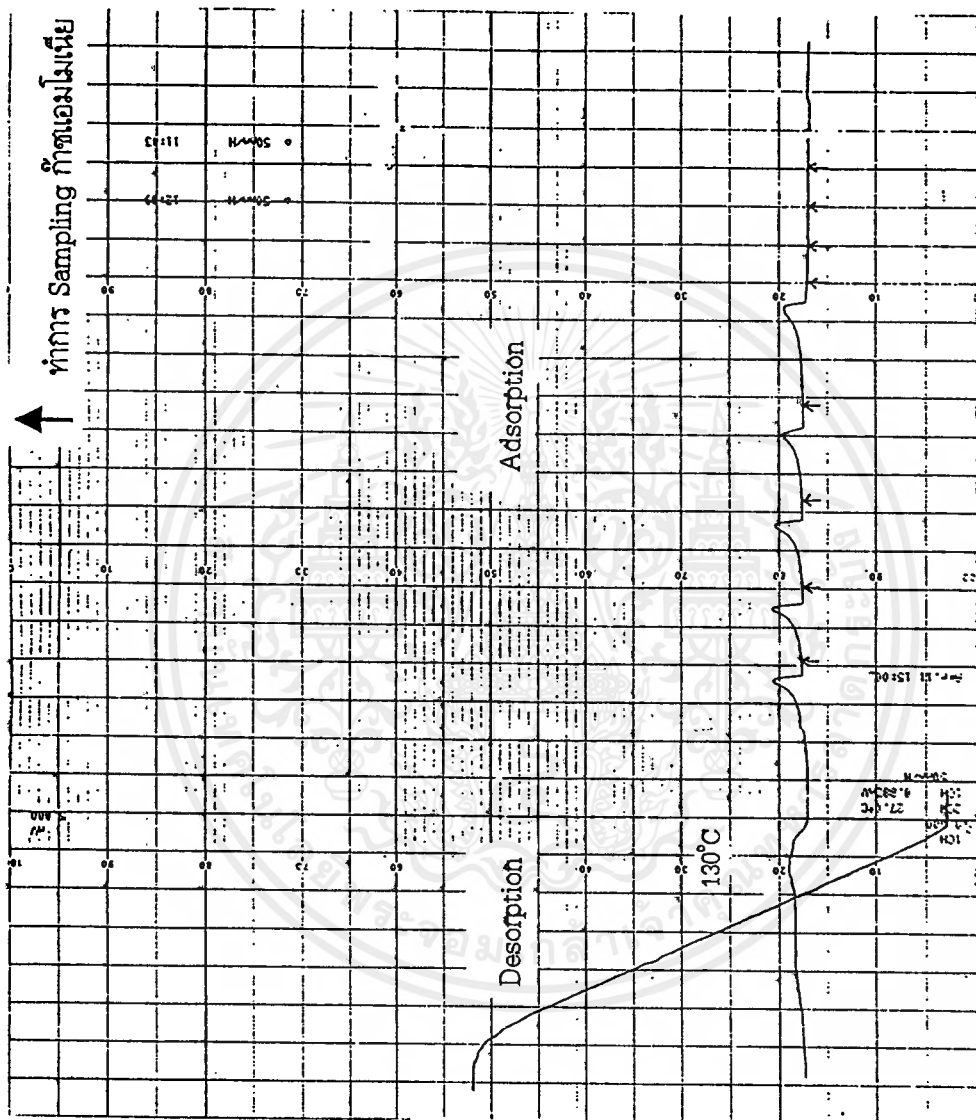
4.1.6 หมุนวาล์ว 6 ทาง ให้ก๊าซฮีเลียมพาก๊าซแอมโมเนียเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ไปดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาจนกระทั่งอิ่มตัว ซึ่งสังเกตจากพิก (Peak) ที่บันทึกไว้จากเครื่องบันทึกผลมีความสูงคงที่

4.1.7 ทำให้เกิดการคายซับ โดยการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้คายก๊าซแอมโมเนียที่ถูกดูดไว้ออกมา โดยตั้งโปรแกรมอุณหภูมิไว้ที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 15 นาที จากเครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ

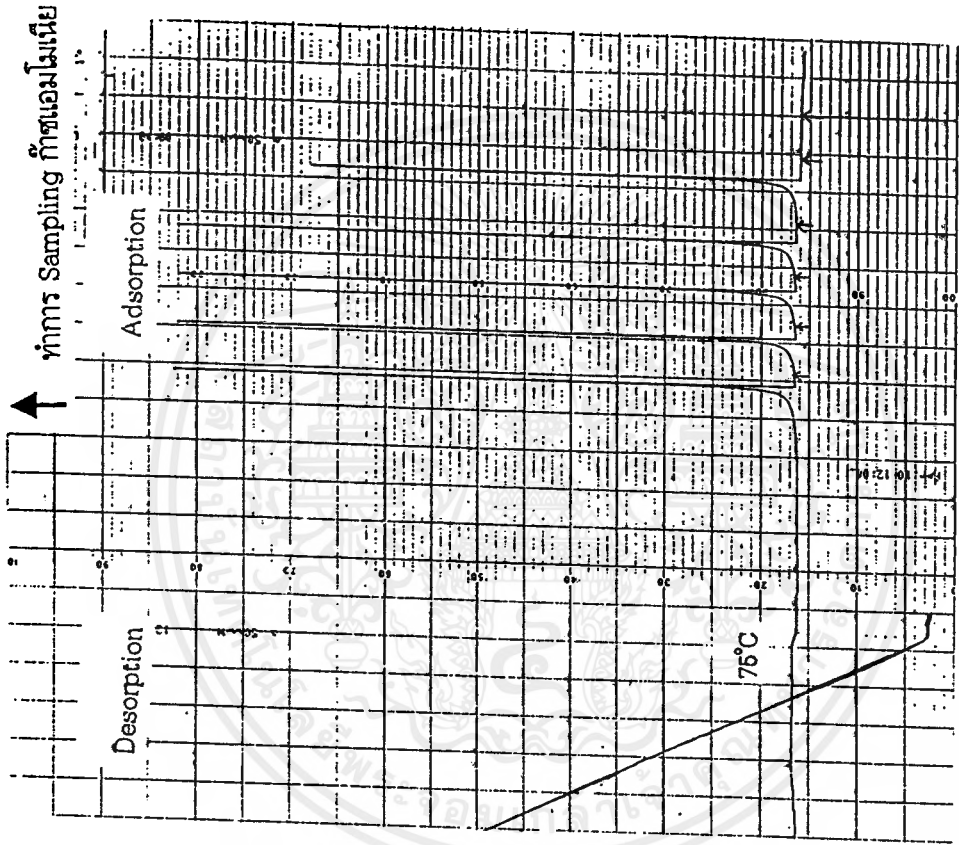
4.1.8 วัดปริมาณของก๊าซแอมโมเนียที่ถูกคายออกมาและบันทึกผลด้วยเครื่องบันทึกผลแบบ 2 หัว ซึ่งหัวหนึ่งจะบันทึกค่าระหว่างอุณหภูมิกับเวลา อีกหัวหนึ่งจะบันทึกค่าระหว่างความเข้มข้นของก๊าซที่ถูกคายออกมากับเวลา และนำผลที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

## 4.2 ผลการทดลอง

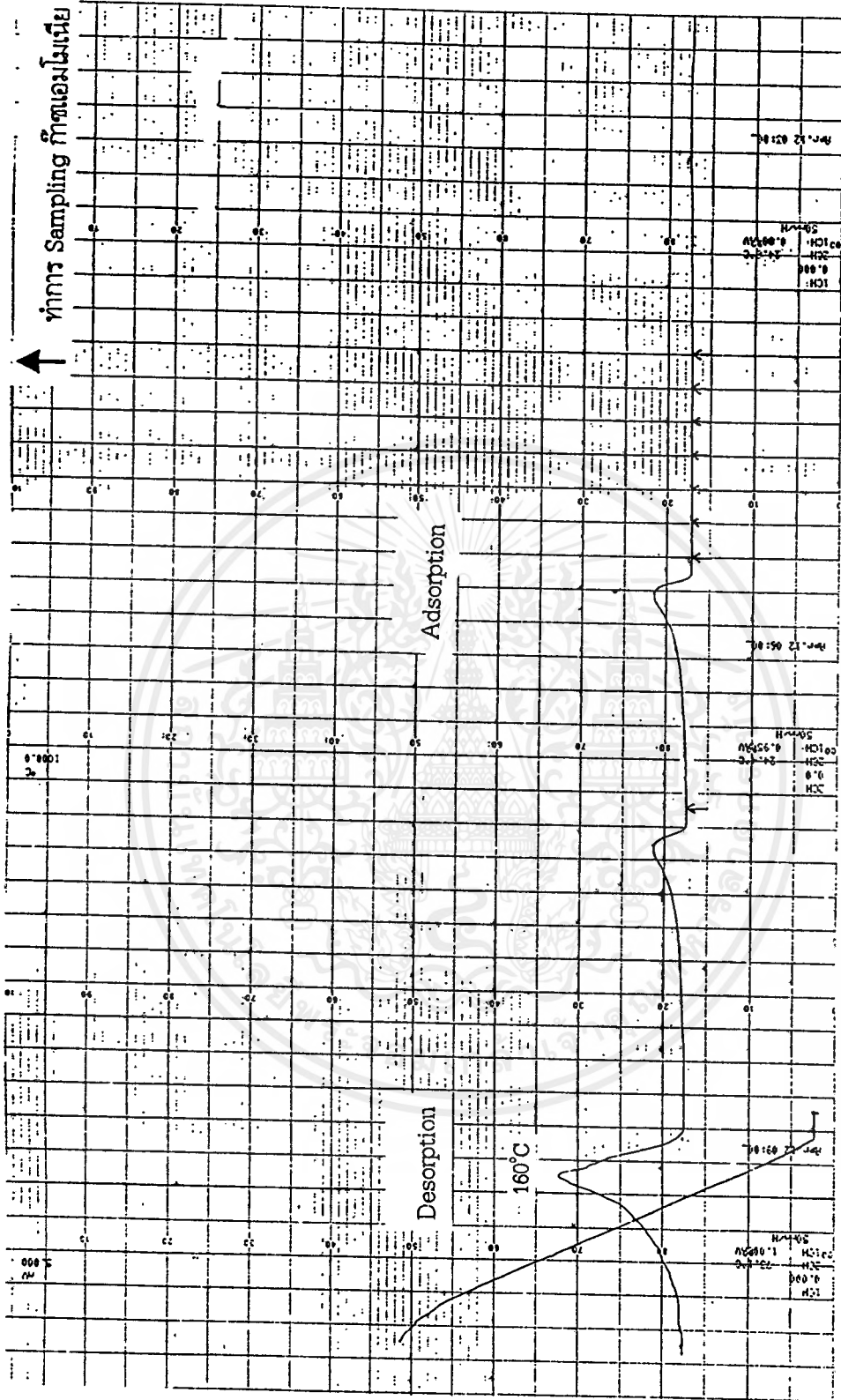
การดูดซับและคายด้วยชุดอุปกรณ์ TPD ได้ผลการทดลองดังนี้



รูปที่ 4.1 ผลการดูดซับและคายตัวของแก๊สเอมโมเนีย

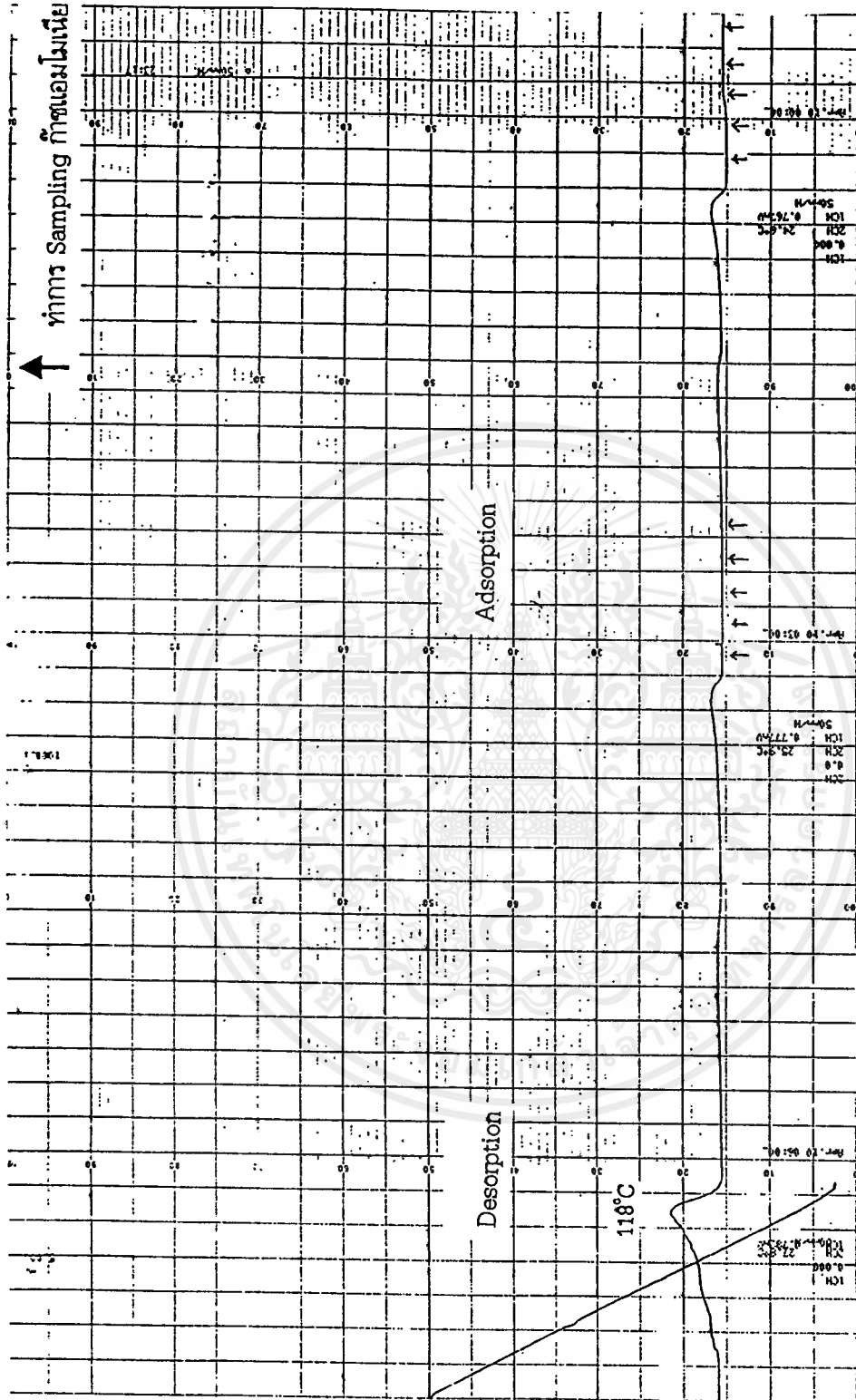


รูปที่ 4.2 ผลการดูดซับและคายตัวของเซอร์โคเนีย



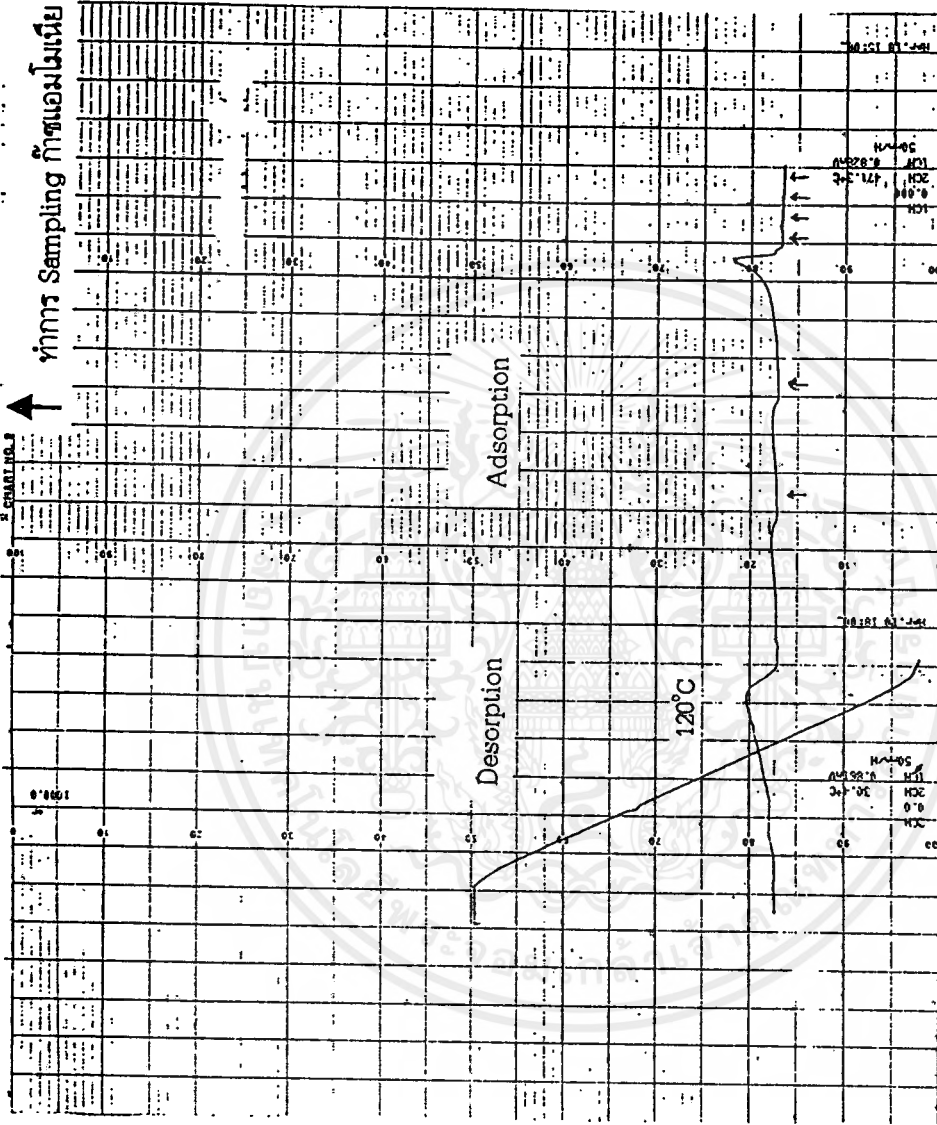
รูปที่ 4.3 ผลการดูดซับและคายซับของซีโอไลต์ HY

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 ผลการดูดซับและคายตัวของแอสเบสเอ็ม-5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 ผลการดูดซับและคายตัวของโซเดียม-เซตอเลียม-5

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการทดลอง

สาร	น้ำหนัก (กรัม)	อุณหภูมิที่มีการคายซับสูงสุด	ลำดับพื้นที่ได้กราฟในขั้นตอนการคายซับ (จากมากไปน้อย)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.25	130 องศาเซลเซียส	ลำดับที่ 4
$\text{ZrO}_2$	0.25	75 องศาเซลเซียส	ลำดับที่ 5
Zeolite HY	0.25	160 องศาเซลเซียส	ลำดับที่ 1
ZSM-5	0.25	118 องศาเซลเซียส	ลำดับที่ 2
Na-ZSM-5	0.25	120 องศาเซลเซียส	ลำดับที่ 3

\* อุณหภูมิที่ทำการดูดซับคือ 25 องศาเซลเซียส

\* อัตราการให้ความร้อนในขั้นตอนการคายซับประมาณ 7.6 องศาเซลเซียสต่อนาที

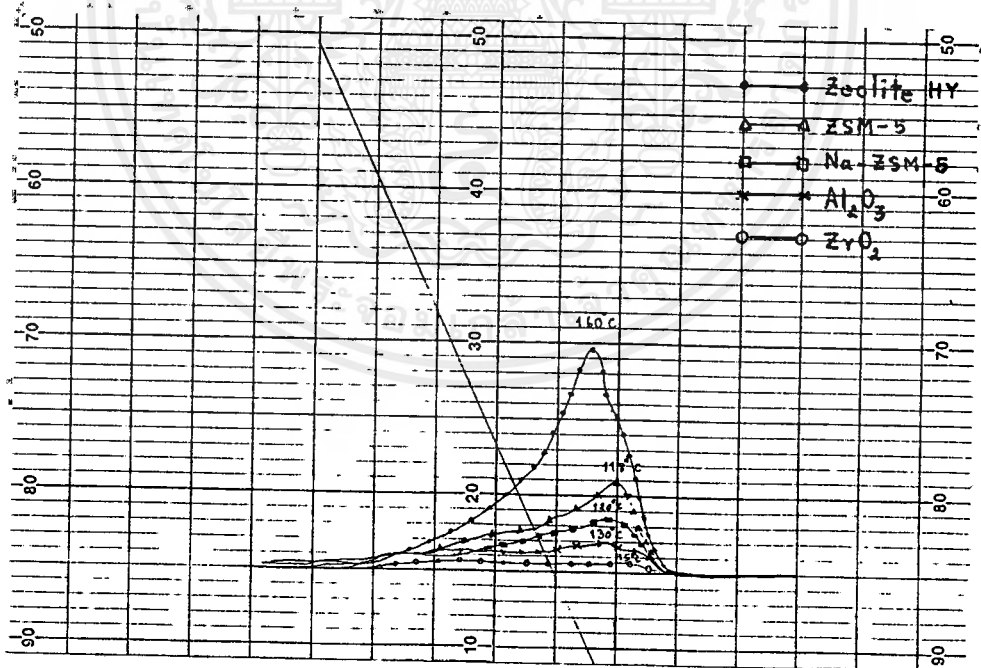


## บทที่ 5

### สรุป วิจารณ์ และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

1. จากผลการทดลอง สรุปได้ว่า ซีโอไลต์ HY มีปริมาณของบริเวณเร่งที่เป็นกรด (Acidity) มากที่สุด รองลงมาคือ แซตเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) โซเดียม-แซตเอสเอ็ม-5 (Na-ZSM-5) แกมมา-อะลูมินา ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และเซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ ) ตามลำดับ ซึ่งสังเกตได้จากปริมาณก๊าซแอมโมเนียที่คายขับออกมา ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากโครงสร้างที่ผิวของซีโอไลต์ HY มีไฮโดรเจนไอออนอยู่ซึ่งทำหน้าที่เป็นกรดบรอนสเตด โดยกรดบรอนสเตดสามารถให้โปรตอน ทำให้มีสภาพความเป็นกรดสูง



รูปที่ 5.1 ผลการคายขับของ แกมมา-อะลูมินา เซอร์โคเนีย ซีโอไลต์ HY แซตเอสเอ็ม-5 และ โซเดียม-แซตเอสเอ็ม-5

2. จากผลการคายซบก๊าซแอมโมเนียของสารแต่ละตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ สามารถสรุปได้ว่า ซีโอไลต์ HY เกิดการคายของก๊าซแอมโมเนียที่อุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส ส่วนแกมมา-อะลูมินา ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) โซเดียม-แซดเอสเอ็ม-5 (Na-ZSM-5) แซดเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) และ เซอร์โคเนีย ( $\text{ZrO}_2$ ) ให้ผลการคายซบที่อุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียส 120 องศาเซลเซียส 118 องศาเซลเซียส และ 75 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังนั้น ซีโอไลต์ HY มีความแข็งแรงของบริเวณเร่งที่เป็นกรด (Acid strength) สูงที่สุด เนื่องจากมีการบรอนสเตดซึ่งทำหน้าที่ให้โปรตอนอยู่ในโครงสร้าง ทำให้ดูดซับเบสได้ดี ส่วนเซอร์โคเนียมีความแข็งแรงของบริเวณเร่งที่เป็นกรดต่ำสุด แต่ในกรณีของแซดเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) และ โซเดียม-แซดเอสเอ็ม-5 (Na-ZSM-5) สามารถบอกได้ว่ามีบริเวณเร่งที่เป็นกรดชนิดเดียวกัน เนื่องจากมีโครงสร้างหลักที่เหมือนกัน คือ แซดเอสเอ็ม-5 (ZSM-5) จะไม่มีการบรอนสเตดอยู่ในโครงสร้าง

## 5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง

1. ช่วงอุณหภูมิการคายซบก๊าซแอมโมเนียของ แกมมา-อะลูมินา เซอร์โคเนีย ซีโอไลต์ HY แซดเอสเอ็ม-5 และ โซเดียม-แซดเอสเอ็ม-5 มีความใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากเป็นการดูทางกายภาพ ถ้าจะให้ผลการดูดซบที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนที่อุณหภูมิสูง จะต้องเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นอีกจนสามารถเกิดการคายได้อีก แต่ด้วยข้อจำกัดของเครื่องทำความร้อนที่ให้ความร้อนได้ถึงอุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียสเท่านั้น ทำให้ไม่สามารถทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ได้ แต่อย่างไรก็ตามจากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ตัวรองรับมีผลต่อการดูดซบทั้งทางกายภาพและทางเคมี

2. การศึกษาถึงสภาพความเป็นกรดและความแรงของกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ โดยใช้ชุดอุปกรณ์ TPD นั้น เป็นการวิเคราะห์ผลเชิงเปรียบเทียบกัน ดังนั้นผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยชุดอุปกรณ์ TPD จึงไม่จำเป็นต้องเปรียบเทียบกับค่าที่แท้จริง แต่อย่างไรก็ตามสามารถมั่นใจได้ว่าชุดอุปกรณ์ TPD ที่สร้างขึ้นมานี้มีความน่าเชื่อถือ และสามารถวิเคราะห์ผลออกมาได้ดีในระดับหนึ่ง

## 5.3 ข้อเสนอแนะ

1. ในการทำโครงการนี้ยังมีข้อจำกัดเรื่องความสามารถของเครื่องมือดังต่อไปนี้

1.1 เครื่องทำความร้อนมีความสามารถในการให้ความร้อนไม่เพียงพอกับความต้องการ ในการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง ๆ ควรมีการเพิ่มกำลังวัตต์ให้สูงขึ้นเพื่อเป็นประโยชน์ในการทำงานวิจัยอื่น ๆ ต่อไป

1.2 หากจำเป็นต้องใช้เทคนิคนี้วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส ควรเปลี่ยนหลอดแก้วรูปตัวยูเป็นแบบที่ทำจากควอทซ์

2. ชุดอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นนี้สามารถใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR/TPO โดยการเปลี่ยนก๊าซแอมโมเนียซึ่งเป็นตัวถูกดูดซบเป็นก๊าซไฮโดรเจน/ก๊าซออกซิเจน แล้วใช้หลักการเดียวกับเทคนิค TPD

นอกจากนี้เทคนิคของ TPD ยังสามารถนำไปใช้หาสภาพความเป็นเบส (Basicity) หรือจำนวน Basic sites และความแรงของเบส (Basic strength) โดยเปลี่ยนก๊าซแอมโมเนียไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



## รายการอ้างอิง

1. Ronald M. Heck & Robert J. Farrauto, Van Nostrand Reinhold. Catalytic Air Pollution Control. *Commercial Technology*. (1995) : 73.
2. Pual A. Aegerter, Wes W.C. Quigley, Garth J. Simpson, David. D. Ziegler, John W. Logan, Keith R. Mccrea, Samantha Glazier, and Mark E, Bussell. Thiophene Hydrodesulfurization over Alumina - Supported Molybdenum Carbide and Nitride Catalyst: Adsorption Sites, Catalyst Activities, and Nature of the Active Surface. *J. Catal.* (1996) : 109.
3. จันทวัฒน์ ปิ่นเจริญการ ผลของไฮโดรคาร์บอนที่มีต่อสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/Na-MFI สำหรับการทำจัด  $\text{NO}_x$  วิทยานิพนธ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
4. Odd A. Barias, Adders Holmen, and Edd A. Blekkan. Propane Dehydrogenation Over Supported Pt and Pt-Sn Catalysts: Preparation, Characterization, and Activity Measurements. *J. Catal.* (1996) : 1.
5. Francesco Arena, Roberto Dario, Adolfo Parmaliana. A Characterization Study of the Surface Acidity of Solid Catalysts by Temperature Programmed Methods. *Applied Catalysis A: General* 170. (1998) : 127-137
6. ธราธร มงคลศรี. เอกสารประกอบการสอน *Retrochemical Processes*. "Introduction to Heterogeneous Catalysts." ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
7. ต่อศักดิ์ ฉายวุฒิกุลชัย, ถาวร เจริญชลาณูสาร., และ วีรยุทธ เติลบำรุงสุข. *ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนที่ความเข้มข้นต่ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีค่า*. วิทยานิพนธ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
8. Charles N. Satterfield. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. (1991) : 126
9. Baiker A. and M.A. Kohler. *Handbook of Heat and Mass Transfer Vol.3 : Catalysis, Kinetics, and Reactor Engineering*. : 5,19
10. Pio Forzatti, Enrico Tronconi, and Luca Licetti. Temperature Programmed Desorption Technique. *Catalyst Technology* : 299
11. Gorte, R. J. Design Parameters for Temperature -Programmed Desorption from Porous Catalysts. *J. Catal.* (1982) : 164.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

91 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

12. Demmin, R. A., and Gorte, R. J. Design Parameter for Temperature - Programmed Desorption from a Packed Bed. *J. Catal.* (1984) : 32.
13. Rieck, K.S., and Bell, A. T. Influence of Adsorption and Mass Transfer Effects on Temperature - Programmed Desorption from Porous Catalysts. *J. Catal.* (1984) : 143.
14. Cvetanovic, R. J., and Amenomiya, Y. Application of a Temperature -Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies. *Adv. Catal.* (1967) : 103.
15. Tronconi, E., and Forzatti, P. Modelling and Experimental Verification of TPD from Porous Catalysts. *Chem. Eng. Sci.* (1986) : 2541.
16. Brenner, A., and Hucul, D. A. Experimental Errors in the Application of Temperature-Programmed Desorption to Practical Catalysts. *J. Catal.* (1979) : 134.
17. Taylor, J. L., and Weinberg, W.H. A Method for Assessing the Coverage Dependence of Kinetic Parameters : Application to Carbon Monoxide Desorption from Iridium (110). *Surface Sci.* (1978) : 259.
18. Chan, C.M., Aris, R., and Weinberg, W. H. An Analysis of Thermal Desorption Mass Spectra. *Appl. Surface Sci.* (1980) : 234.
19. Forzatti, P., Borghesi, M., Pasquon, I., and Tronconi, E. Thermal Desorption from Heterogeneous Surface: Normalized Curve Treatment. *Surface Sci.* (1984) : 59.
20. Delannay Francis. *Characterization of Heterogeneous Catalysts.*, Marcel Dekker, Inc.
21. นงลักษณ์ พินิจนิยม การศึกษาคุณลักษณะของไดคบบนตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชั่น วิทยานิพนธ์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.



# ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

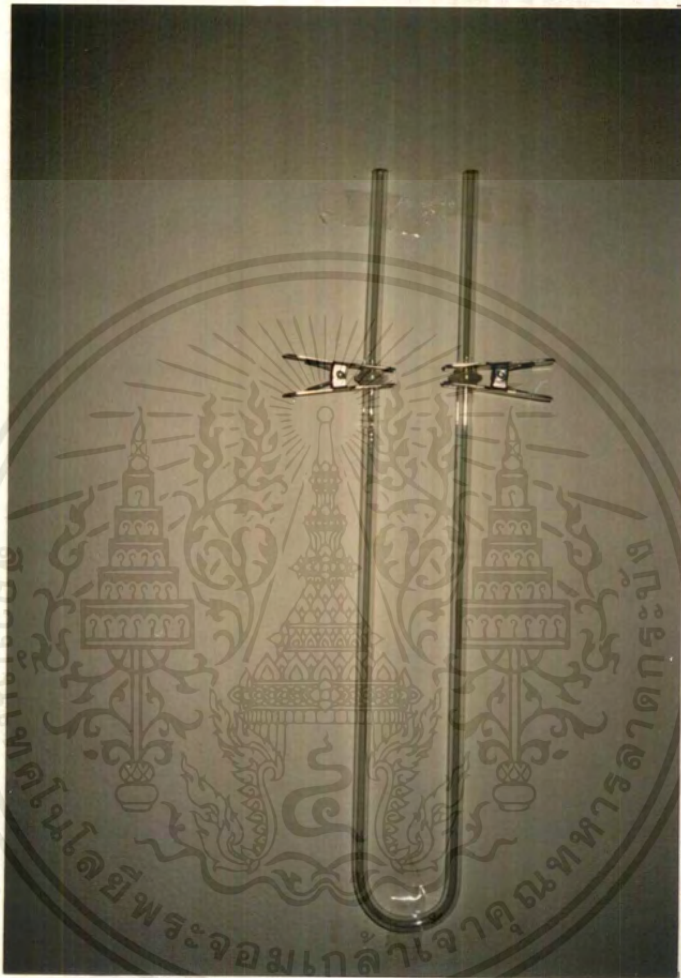


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

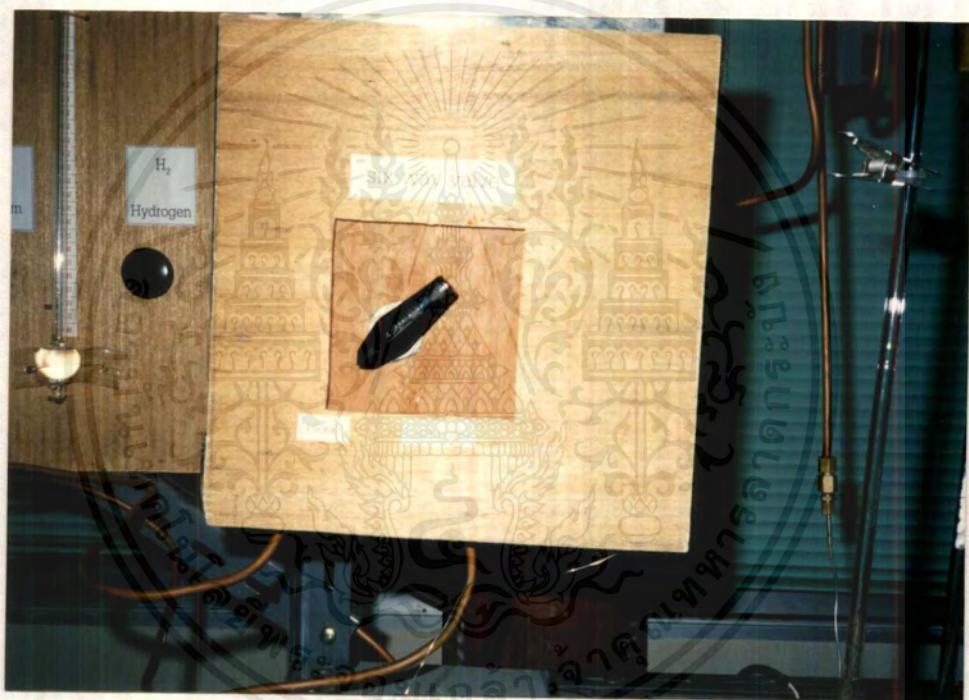


รูปที่ ก-1 ภาพรวมของชุดอุปกรณ์ TPD

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

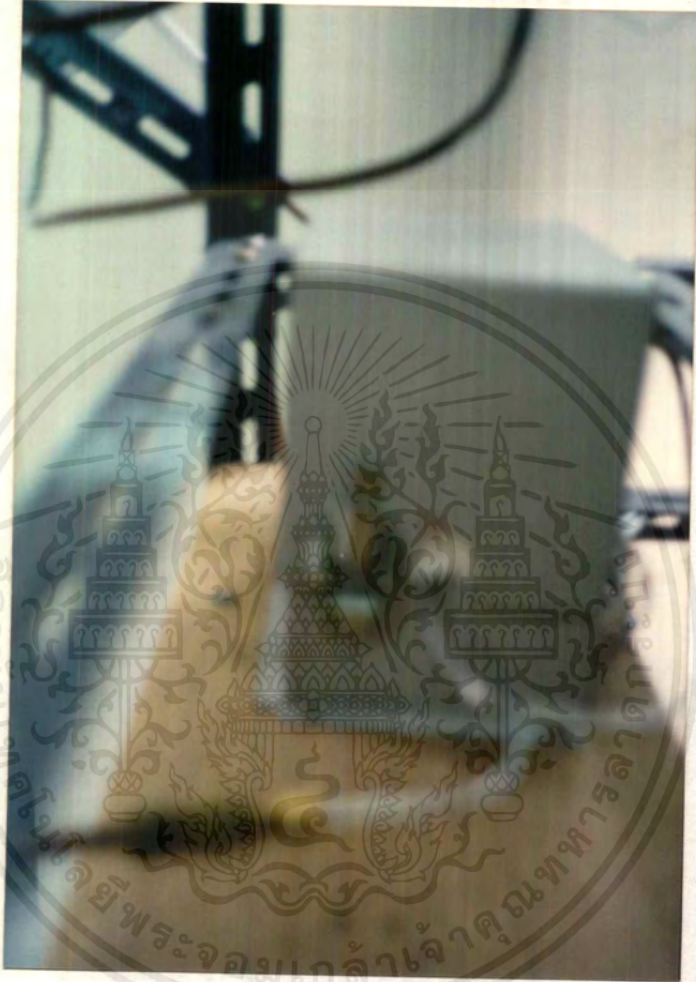


รูปที่ ก-2 เครื่องปฏิกรณ์แบบแก้วรูปตัวยู



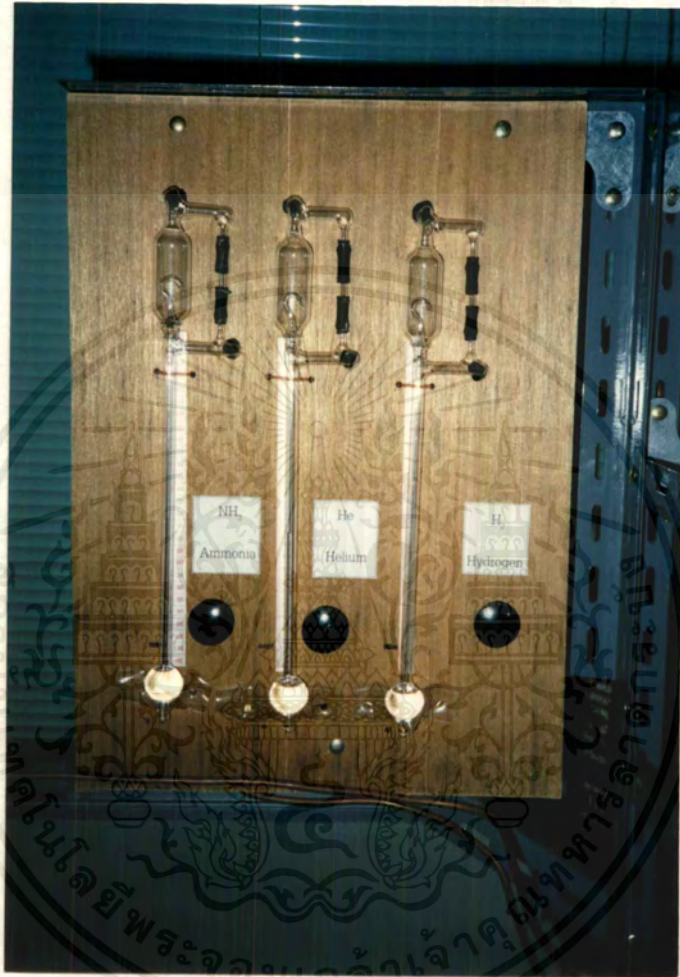
รูปที่ ก-3 วาล์ว 6 ทาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก-4 เครื่องตรวจวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก-5 เครื่องควบคุมอัตราการไหล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



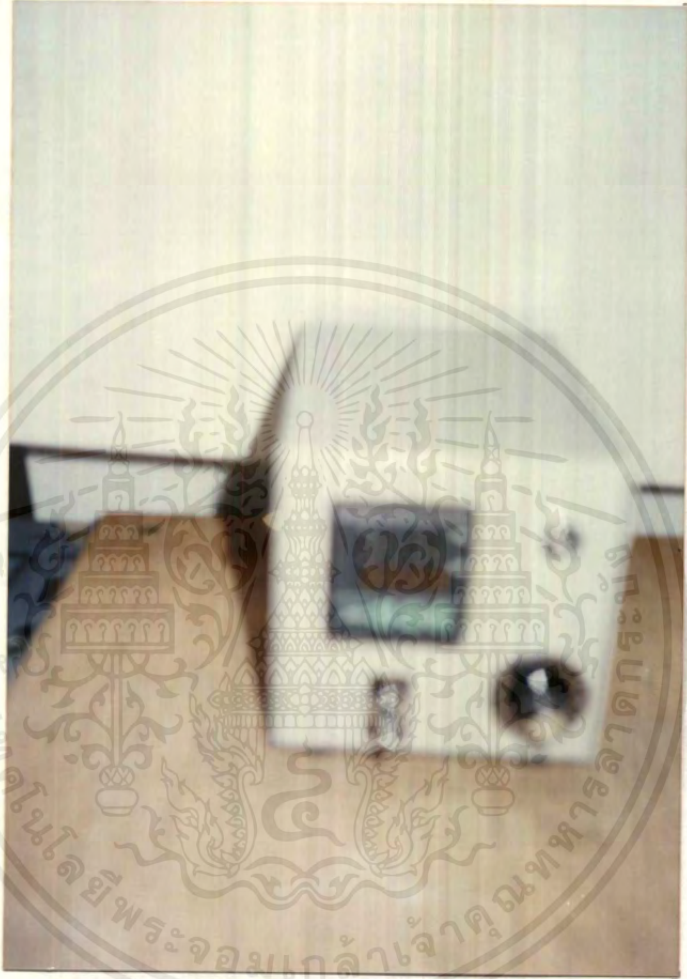
รูปที่ ก-6 เครื่องทำความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



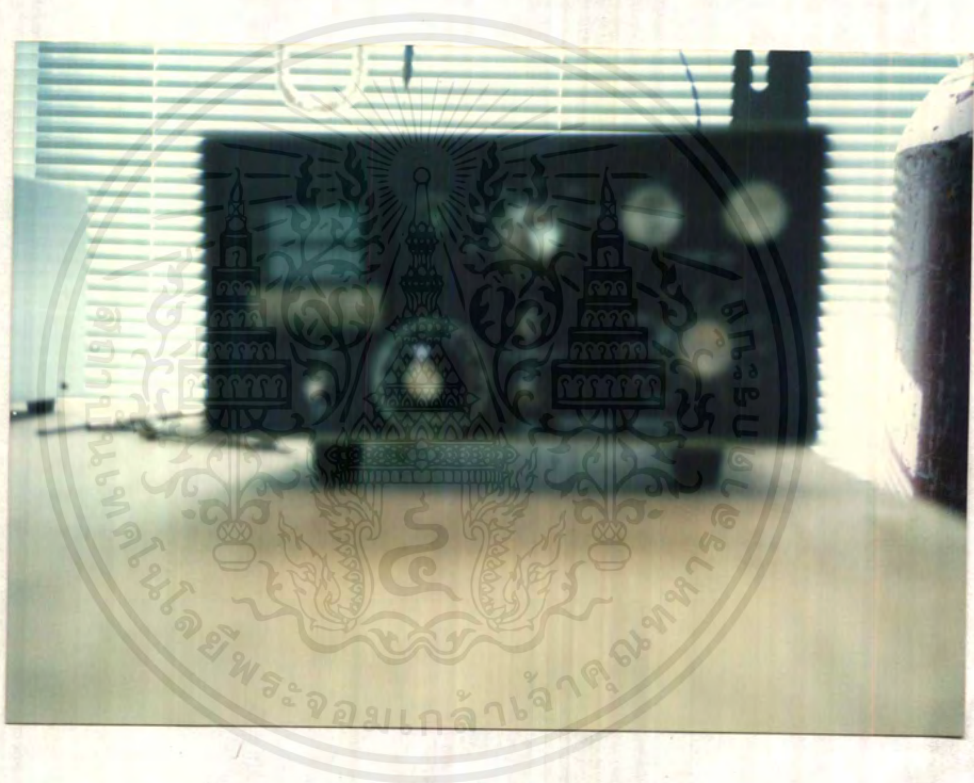
รูปที่ ก-7 เทอร์โมคัปเปิลแบบ K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก-8 เครื่องโปรแกรมอุทเทหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

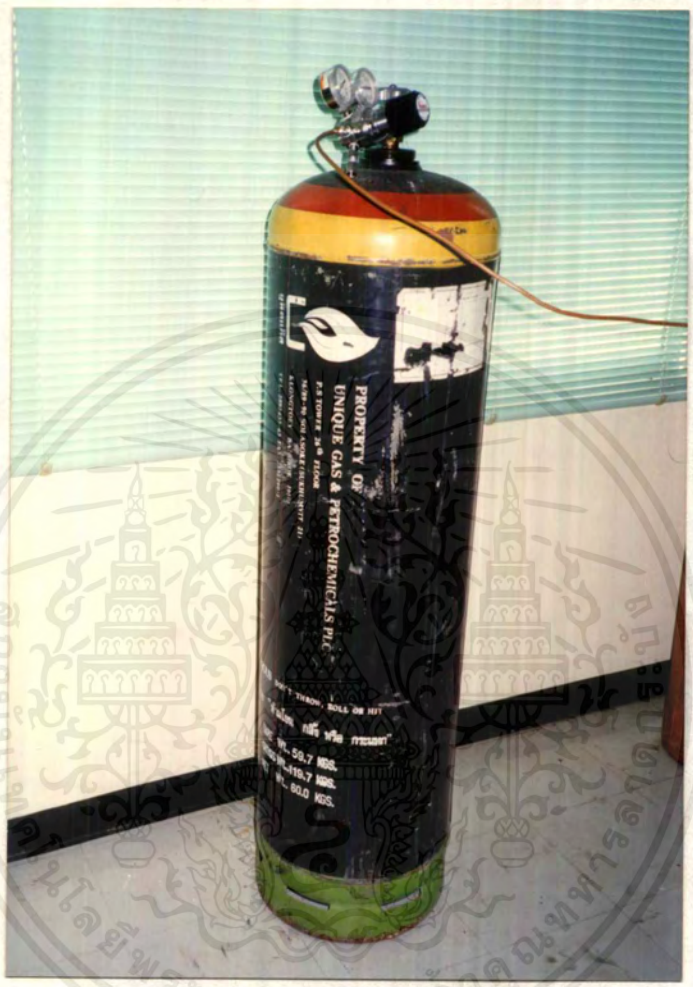


รูปที่ ก-9 เครื่องขยายสัญญาณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป ก-10 เครื่องบันทึกผล แบบ 2 หัว



รูปที่ ก-11 ถังบรรจุก๊าซแอมโมเนีย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก-12 เครื่องสอบเทียบวัดอัตราการไหล

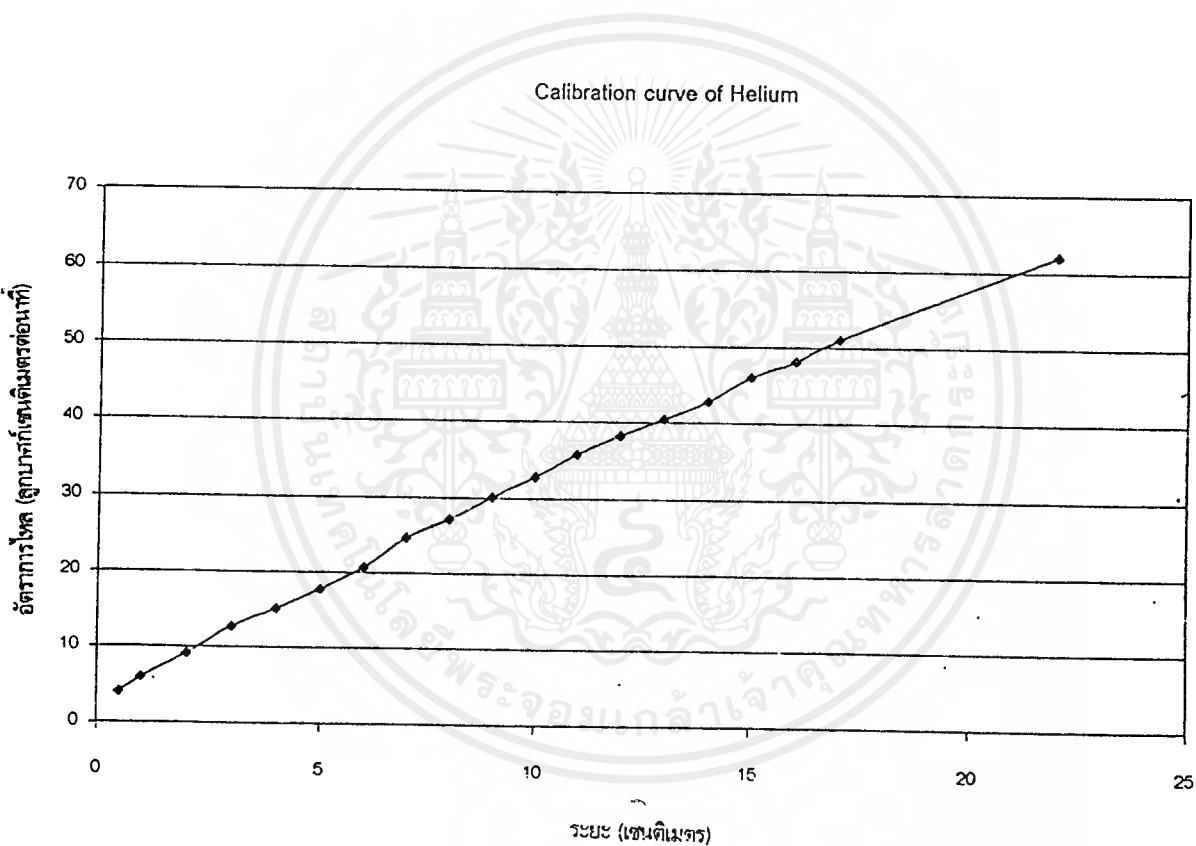
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก-13 ตัวคุมค่า

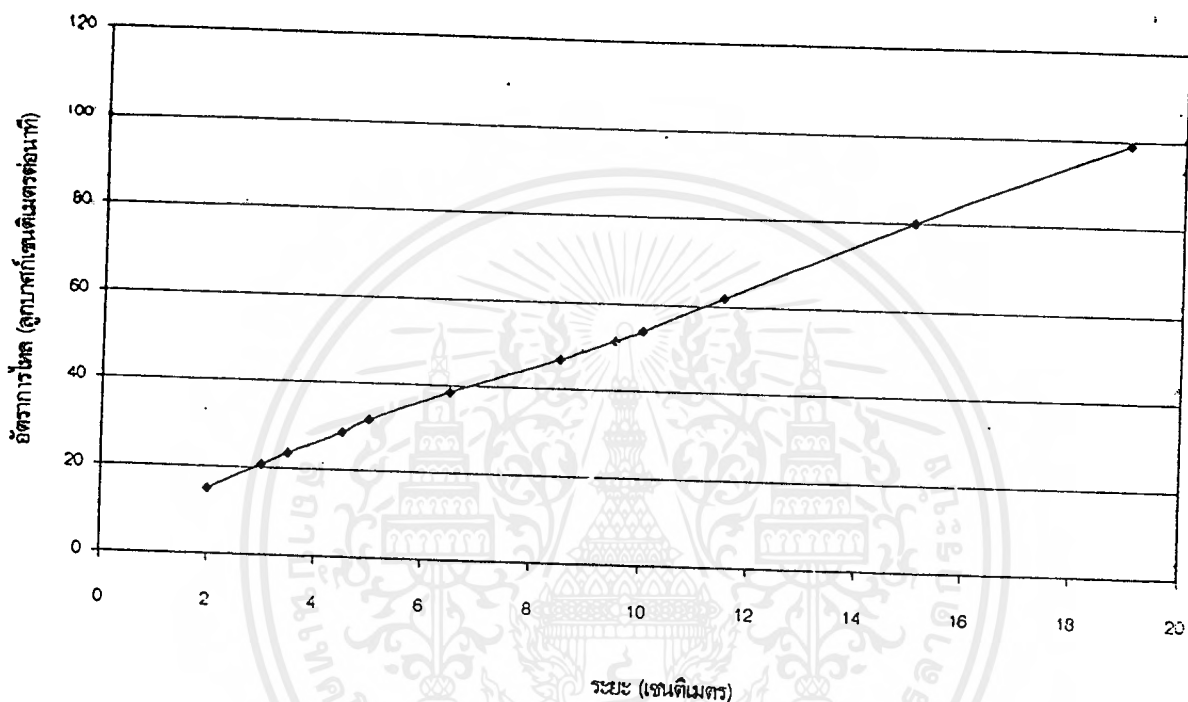
## ภาคผนวก ข

## ผลของการสอบเทียบ



รูปที่ ข-1 ผลการสอบเทียบการวัดอัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม

Calibration curve of Ammonia



รูปที่ ข-2 ผลการสอบเทียบการวัดอัตราการไหลของก๊าซแอมโมเนีย