



บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานับว่ามีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอย่างมาก ซึ่งเห็นได้ชัดว่า หลังจากที่มีการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ ได้มีอุตสาหกรรมเคมีเกิดขึ้นตามมาอย่างมากมาย ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เกิดภาวะของการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมยิ่งขึ้น ช่วยลดภาวะการเสี่ยงอันตรายในกระบวนการผลิต ลดต้นทุนการผลิต ฯลฯ

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

- 1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst)
- 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด สามารถแสดงได้ดังในตารางที่ 2.1 และจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ยังสามารถแบ่งออกตามสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นได้ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และสำหรับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งยังสามารถแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาตามชนิดหรือกลุ่มของสารที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยา ได้โดยแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

และเนื่องจากงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาปฏิกิริยาของมีเทนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินาซึ่งอยู่ในรูปของแข็ง จึงเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ที่มีสถานะเป็นของแข็ง จึงขอกล่าวเฉพาะวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เท่านั้น

ตารางที่ 2.1

ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยารวิพันธ์ (5)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยารวิพันธ์
1 ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน	1 ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นต่างสถานะและอยู่แยกกัน โดยมีชั้นระหว่างสถานะแบ่ง
2 ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายสม่ำเสมอทั่วทั้งระบบ และสภาพการเคลื่อนที่จะเหมือนกับสารอื่น ๆ ในระบบ	2 ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายไม่สม่ำเสมอ และสภาพการเคลื่อนที่จะต่างจากสารอื่น ๆ ในระบบ
3 ตัวเร่งปฏิกิริยากระทำการด้วยมวลสารของตัวเองและอัตราการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	3 ตัวเร่งปฏิกิริยากระทำการโดยอาศัยพื้นที่ผิวและอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับพื้นที่ผิวและความเข้มข้นของตัวเร่งที่ถูกดูดซับ

ตารางที่ 2.2

การแบ่งชนิดของปฏิกิริยาโดยสถานะของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา (6)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารตั้งต้น	ตัวอย่าง
ของเหลว	ก๊าซ	Polymerization of Alkenes Catalysed by Phosphoric Acid
ของแข็ง	ของเหลว	Decomposition of Hydrogen Peroxide Catalysed by Gold
ของแข็ง	ก๊าซ	Ammonia Synthesis Catalysed by Iron
ของแข็ง	ของเหลว+ก๊าซ	Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline Catalysed by Palladium

ตารางที่ 2.3
การแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็งตามหน้าที่
จากความสำคัญมากไปน้อย (6)

กลุ่มของสารเร่งปฏิกิริยา	หน้าที่	ตัวอย่าง
โลหะ	Hydrogenation Dehydrogenation Hydrogenolysis (Oxidation)	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
สารกึ่งตัวนำ, ออกไซด์ และซัลไฟด์	Oxidation Dehydrogenation Desulphurization	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂
ฉนวนออกไซด์	Dehydration	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
กรด	Polymerization Isomerization	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolites

2.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาริวิวิพันธ์ (7)

เทคนิคในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอดีต มีลักษณะเป็นศิลปะและวิทยาศาสตร์ กล่าวคือในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ด้วยวิธีการเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ผลที่ได้อาจไม่เหมือนกันทั้งนี้เพราะ ไม่สามารถควบคุมสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมือนกันได้ทุกครั้ง แต่ในปัจจุบันวิทยาการเจริญขึ้นมากจึงสามารถควบคุมสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ตลอดจนมีเครื่องมือสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นนั้น ทำให้ลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปในทางเป็นวิทยาศาสตร์มากขึ้น สมบัติสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาริวิวิพันธ์คือ ต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นกับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสิ้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมมีหลายวิธี แต่ละวิธีมีความเหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แต่ที่สำคัญ คือ

- 1 การซึบ (Impregnation)
- 2 การตกตะกอน (Precipitation)

1 การซึบ (Impregnation) เป็นวิธีการที่ง่ายและใช้กันมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อลูมินาลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะอยู่บนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการซึบแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

- 1 การซึบชนิดเปียก (Wet Impregnation)

วิธีการนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะ ที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นจะทราบปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับได้ เมื่อทราบปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียม คือปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับซึ่งไม่สะดวกสำหรับการเตรียมในห้องปฏิบัติการ

2 การซึบชนิดแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation to Incipient Wetness) เป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในการเตรียมในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีซึบ มีขั้นตอนและหลักการดังนี้

- 1 การดูดซับของสารละลายเกลือโลหะบนตัวรองรับโดยวิธีซึบ

ลักษณะของการดูดซับของสารละลายเกลือโลหะ เข้าไปภายในรูพรุนของตัวรองรับ มีผลต่อปริมาณและการกระจายของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในตัวรองรับ ซึ่ง

ทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีผลขึ้นกับลักษณะของการดูดซับด้วย

ในขั้นตอนนี้ ได้ตั้งสมมติฐานว่า สารละลายเกลือโลหะจะมีอัตราการทะลุทะลวง (Rate of Penetration) และ อัตราการแพร่กระจายของตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนช้า เมื่อเทียบกับอัตราการดูดซับ เกลือโลหะทั้งหมดในตัวทำละลายที่เข้าไปในรูพรุน จะถูกดูดซับที่ผนัง โดยทันทีที่เข้าไปในรูพรุน ตัวทำละลายยังคงผ่านเข้าไปในรูพรุนได้โดยไม่มีตัวถูกละลาย ซึ่งการดึงตัวทำละลายให้ออกจากรูพรุนทำได้โดยการอบแห้ง แต่ตัวถูกละลายยังคงอยู่เฉพาะบริเวณปลายรูพรุนของตัวรองรับเป็นส่วนใหญ่

ต่อมาเมื่ออัตราการคายตัวสูงกว่าอัตราการดูดซับ ดังนั้นขณะที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับจะเกิดการคายตัวทันทีที่เกิดการเคลื่อนที่ของตัวทำละลายโดยวิธีการแพร่ ทำให้เกิดการกระจายของเกลือโลหะเป็นไปในลักษณะเดียวกัน ซึ่งเป็น การกระจายที่ดี

สำหรับการทะลุทะลวงของของเหลว (Liquid Penetration) เกิดจากการที่ของเหลวมีแรงขับ (Driving Force for Penetration) แรงขับนี้ คือ แรงดันคาпилลารี (Capillary Force) เป็นแรงดึงผิวต่อ 1 หน่วยพื้นที่หน้าตัด แรงนี้มีค่ามาก เช่น ตัวรองรับชนิด ซิลิกา-อลูมินา ที่มี 10% อลูมินา มีแรงดึงผิว 350 ตารางเมตรต่อกรัม มีความดันคาพิลลารี 640 บรรยากาศ เป็นต้น ซึ่งการคำนวณหาค่าความดันคาพิลลารีของรูพรุนสามารถแสดงได้ดังนี้

$$\text{ความดันคาพิลลารี} = \frac{\text{แรงดันคาพิลลารี}}{\text{พื้นที่หน้าตัดของรูพรุน}}$$

$$= \frac{2\gamma\cos\theta}{r}$$

$$\text{เมื่อ } r = \text{รัศมีของรูพรุน}$$

$$\sigma = \text{แรงดึงผิว}$$

ส่วนรัศมีของรูพรุน

$$r = \frac{2PV}{SA}$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ} \quad PV &= \text{ปริมาตรของรูปทรง} \\ SA &= \text{พื้นที่ผิวของตัวรองรับ} \end{aligned}$$

ส่วนเวลาที่ใช้ในการทะลุทะลวง ซึ่งเป็นเวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงเข้าไปในรูพรุนอันเนื่องมาจากมีแรงหนืดมาต้าน

$$t = \frac{2\mu X_t^2}{r}$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ} \quad \mu &= \text{สัมประสิทธิ์ของความหนืด} \\ X_t &= \text{เวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงในเวลา } t \end{aligned}$$

2 การดูดซับของตัวถูกละลาย

หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุน การกระจายของโลหะในชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นเมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ แล้วปล่อยให้แห้งในภาชนะปิดที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัวเป็นเวลา 1 ชั่วโมง การกระจายของเกลือโลหะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ แต่การกระจายของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัดเนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่การดูดซับเริ่มแรก ปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัว ความเข้มข้นของสารละลายก็จะมีผลต่อการดูดซับต่อไป

3 การอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยา

หลังจากที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้ว ขึ้นต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลายซึ่งต้องมีการอบแห้งเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกัน เมื่อทำการระเหยจะทำให้สารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่ขนาดใหญ่กว่าหายไป และความดันคาพิลลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่ขนาดเล็กกว่า ดังนั้นในการอบแห้ง ปริมาณความร้อนที่ให้ต้องเป็นไปอย่างช้า ๆ โดยอุณหภูมิค่อย ๆ เพิ่มขึ้นประมาณ 3 ถึง 5 องศาต่อนาที การระเหยก็จะเป็นไปอย่างช้า ๆ

2 การตกตะกอน (Precipitation) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมรองลงมาจากวิธีการซัพ แต่มีข้อได้เปรียบที่สามารรถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์ของโลหะสูงได้ ซึ่งวิธีการซัพทำไม่ได้ การตกตะกอนมี 2 วิธี คือ

1 การตกตะกอนธรรมดา เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์อย่างเดี่ยว กระทำได้โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือโลหะลงในสารละลายพวกอัลคาไลไฮดรอกไซด์ (Alkaline Hydroxide) หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide) หรือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) ได้โลหะไฮดรอกไซด์ หรือ โลหะคาร์บอเนต ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ โดยทำให้ร้อนขึ้น

2 การตกตะกอนร่วม เช่นเดียวกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เพียงโลหะเกลือชนิดเดียว ต้องใช้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst Precursor) และถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอลูมินา ตัวเร่งพรีเคอร์เซอร์ คือ $Me_e^{2+}Al_2^{3+}(OH)_nCH_3 \cdot 4H_2O$ เมื่อ Me คือชนิดของโลหะบนตัวรองรับ ส่วนตัวรองรับอื่น ๆ สูตรของตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ก็มีลักษณะแตกต่างกันออกไป

2.1.3 ข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซัพและตกตะกอน (7)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซัพและแบบตกตะกอน มีข้อดีและข้อเสียต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับความต้องการและความเหมาะสมของการเตรียม และการนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไปใช้งาน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4

ข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชั้นและแบบตกตะกอน (7)

แบบชั้น	แบบตกตะกอน
1 เตรียมง่าย สะดวก สามารถควบคุมสภาวะการทดลองง่าย	1 เตรียมยากกว่า การควบคุมสภาวะการทดลองก็ยากกว่า
2 เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้จำกัด ขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ	2 เตรียมปริมาณโลหะได้ตามต้องการ
3 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมากถูกควบคุมด้วยสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิว ฯลฯ	3 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ได้อยู่ที่สภาวะการควบคุมระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งวิธีการชั้น และตกตะกอน นิยมมากในอุตสาหกรรม ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น เช่นการหลอมตัวด้วยความร้อน (Thermal Fusion) การเตรียมจากปฏิกิริยาเคมี การระเหยของไอโลหะเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น

2.1.4 กรรมวิธีหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (7)

1 การล้าง

เพื่อกำจัดมลทินที่อาจติดมาได้ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ไม่จำเป็นสำหรับการเตรียมโดยวิธีการดูดซับ

2 การทำให้แห้ง

สามารถทำได้ทั้งในเตาอบ หรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่า น้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

3 การจัดรูป

ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งานแต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหีบ การจัดรูปอาจทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับ รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ดเล็ก ๆ (Granules) ทรงกลม เม็ดแบน (Tabletting) หรือทรงกระบอก

4 การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

เพื่อกำจัดมลทิน ที่ไม่ต้องการมีในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป เช่น ประจุบวกหรือลบที่ไม่เสถียรหรือระเหยง่าย แต่เหตุผลที่สำคัญที่สุดคือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอ เพื่อให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้วจะลดความว่องไวต่อปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุในการจำกัดการแพร่กระจาย (Diffusion Limitation) อันเนื่องมาจากขนาดของรูพรุนเล็กลง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิไม่เกิน 750 องศาเซลเซียส เป็นต้น

ปัญหาที่พบระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงคืออาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอลูมินาได้โลหะอลูมิเนต โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้เป็นโลหะซิลิเกต อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวอลูมินามีความสำคัญต่อการเกิดโลหะอลูมิเนต เพราะถ้าอัตราส่วนมีค่าต่ำ จะมีโอกาสเกิดอลูมิเนตได้ง่ายกว่าอัตราส่วนที่มีค่าสูง

5 การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to Metal)

เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเตาปฏิกรณ์เคมีหรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะหลังการรีดักชันว่า

โลหะนั้นว่องไวแค่ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากรีดักชันมีความว่องไวสูง สามารถลุกติดไฟได้เอง ควรทำการรีดักชันในเตาปฏิกรณ์เคมี แต่ถ้าทำไม่ได้ ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการรีดักชันเป็นอย่างมาก

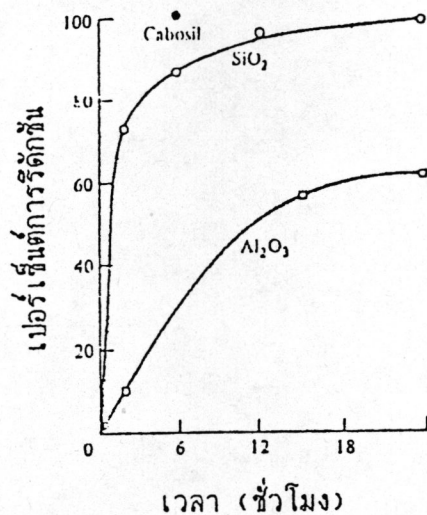
การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นก๊าซไฮโดรเจนอย่างเดียว หรือพ่นก๊าซไนโตรเจนตามไปด้วย เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย นอกจากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีก แล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอ เพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของการรีดักชันโดยการเกิดไฮดรอกซีเลตที่ผิว

ในกรณีที่เป็นอนุภาคนาโน การรีดักชันทำได้ยากกว่า ดังนั้น การรีดักชันต้องใช้สภาวะที่รุนแรงขึ้น ผลที่ตามมาเกิดการรวมตัวกันของผลึกโลหะด้วยความร้อนมากเกินไป ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลง

อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันโลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางพีริออดิก รวมทั้งทองแดง เงิน ทอง ริเนียม โคโรเนียม วานาเดียม แทนทาลัม ทิตาเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300-600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมี (7)

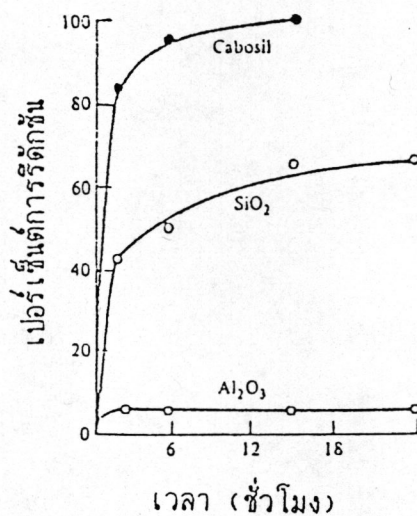
นอกจากนี้ การรีดักชันจะง่ายหรือยากยิ่งขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ เช่น ในรูปที่ 2.1 แสดงถึงนิเกิลออกไซด์หลังจากที่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูง 538 องศาเซลเซียส นิเกิลบนตัวรองรับคอบอสซิล (Cabosil : Nonporous Silica Prepared by A Flame Process) ถูกรีดิวซ์ง่ายกว่านิเกิลออกไซด์บนซิลิกา ส่วนนิเกิลออกไซด์บนอนุภาคนาโนถูกรีดิวซ์ได้ยากที่สุด

ส่วนในรูปที่ 2.2 แสดงถึงนิเกิลออกไซด์หลังจากที่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูง 732 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้กับผลในรูปที่ 2.1 พบว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงจะลดความสามารถของการรีดักชันโลหะออกไซด์บนตัวรองรับชนิดต่าง ๆ อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์หลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 2.1

อิทธิพลของตัวรองรับต่อการเกิดรีดักชันของนิกเกิล
 โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 538 องศาเซลเซียส (7)



รูปที่ 2.2

อิทธิพลของตัวรองรับต่อการเกิดรีดักชันของนิกเกิล
 โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 732 องศาเซลเซียส (7)

2.1.5 ตัวรองรับลูมินา (7,8)

ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นที่ผิว ความสามารถในการต้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ฯลฯ ปัจจัยเหล่านี้ในปฏิกิริยาบางชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียว อาจไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดี ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกว่า สารเหล่านี้ว่า ตัวรองรับ ซึ่งทำหน้าที่รองรับสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาและเพิ่มคุณสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ การเพิ่มพื้นที่ผิว หรือทำให้ลักษณะของพื้นที่ผิวเหมาะสมต่อปฏิกิริยาที่ใช้ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติที่ดีตามที่ต้องการได้

สำหรับการเลือกตัวรองรับเพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จำเป็นต้องพิจารณาถึงสมบัติต่าง ๆ ให้เหมาะสม (8) ซึ่งมีดังนี้

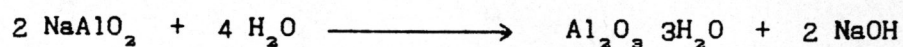
- 1 ทางเศรษฐศาสตร์ - ราคาถูกแต่มีคุณภาพสูง
- 2 ทางกลศาสตร์ - มีความแข็งแรง ทนทาน
- ให้ความหนาแน่นสูง
- 3 ทางเรขาคณิต - เพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก
- ให้ค่าความพรุนที่สูง
- ให้รูปร่าง ขนาดของผลึก ที่เหมาะสม
- 4 ทางเคมี - ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดผลึกเป็นธรรมชาติมากที่สุด
- ถ้าเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาก็เพียง เพื่อที่จะเพิ่มความสามารถในการกระตุ้นปฏิกิริยาหรือลดการรวมตัวของผลึกให้น้อยที่สุดเท่านั้น
- 5 อื่น ๆ - เป็นพิษน้อยที่สุด
- มีความเสถียร

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้งาน ต้องมีสมบัติดังได้แสดงไว้ในตารางข้างต้น ซึ่งการเลือกตัวรองรับมาใช้งานจะขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของตัวรองรับแต่ละชนิดในปฏิกิริยานั้น ตัวรองรับที่นิยมใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ อลูมินา ซิลิกา และ แอทติเวทคาร์บอน

สำหรับการทดลองนี้ เลือกอลูมินาชนิด แกมมา-อลูมินาเป็นตัวรองรับ เนื่องจาก อลูมินามีสมบัติในการเป็นตัวรองรับที่เหมาะสมในการทดลองหลาย ๆ ด้าน เช่น มีพื้นที่ผิวที่มากเพียงพอ มีความแข็งแรงสูง ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารป้อนและผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยา และมีราคาถูก โดยใช้สารละลายนิเกิลในเตรทเป็นสารที่ให้โลหะนิเกิล และใช้วิธีการเตรียมโดยวิธีการขับแบบแห้ง เนื่องจากเกิดความสะดวกในการเตรียมเพื่อนำไปศึกษาปฏิกิริยาที่ทดลอง ดังนั้นจึงกล่าวเฉพาะรายละเอียดของตัวรองรับอลูมินาเท่านั้น

ตัวรองรับอลูมินาเตรียมจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของสารประกอบอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ โดยสารประกอบไฮดรอกไซด์มีลักษณะคล้ายวุ้น แต่เปลี่ยนลักษณะเป็นผลึกเมื่อได้รับความร้อน ลักษณะของโครงผลึกขึ้นกับสภาวะการให้ความร้อน ได้แก่ เวลา และ อุณหภูมิ เป็นต้น โดยโครงผลึกของอลูมินามีน้ำปนอยู่และสามารถกำจัดได้อย่างช้า ๆ ด้วยความร้อน และมักมีสารอื่นปนอยู่ด้วยได้แก่ โซเดียม และ เหล็ก ซึ่งจะมีมากหรือน้อยขึ้นกับกระบวนการในการผลิต แต่โดยทั่วไปอลูมินาที่นิยมใช้งานเป็นตัวรองรับจะเป็นชนิดแกมมา-อลูมินา และเอต้า-อลูมินา ซึ่งมีพื้นที่ผิวมากและมีความเสถียรตลอดช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ทั่วไป อลูมินาทั้งสองชนิดมีโครงสร้างคล้ายคลึงกันมากโดยมีสัดส่วนของโลหะต่อออกซิเจนเป็น 2 ต่อ 3 อะตอมในโครงผลึก

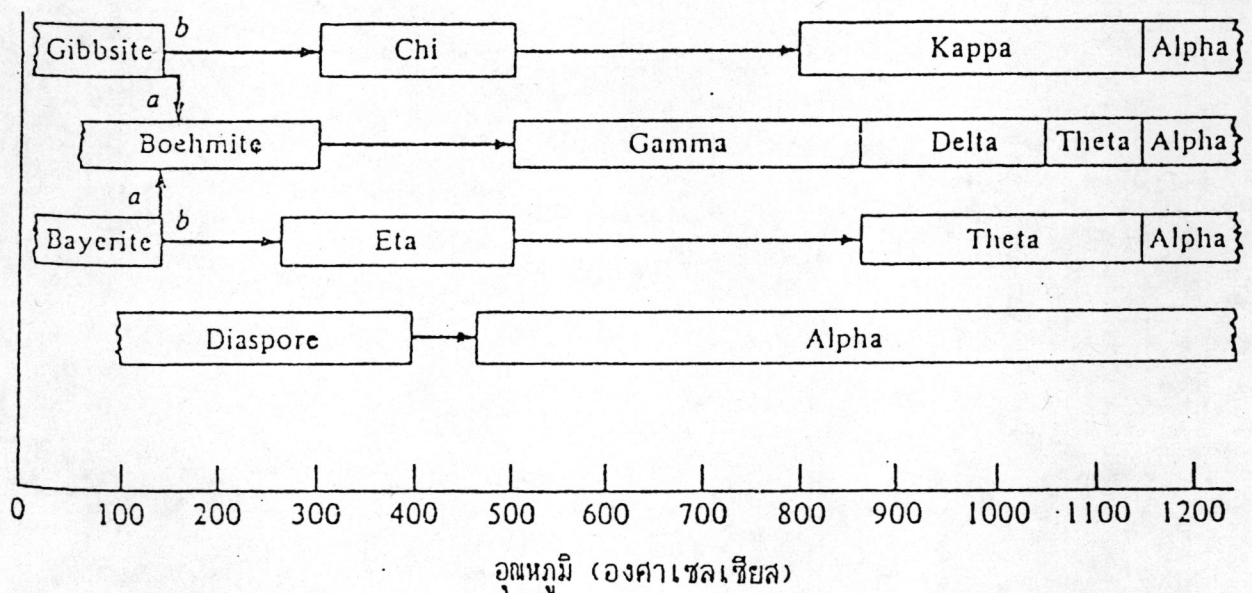
การเตรียมโดยทั่วไป เริ่มด้วยการนำสารประกอบโซเดียมอลูมิเนตไปละลายน้ำ เพื่อให้เกิดการตกผลึกสารประกอบ แกมมา-อลูมินาไตรไฮเดรต (Gibbsite) ดังในสมการต่อไปนี้



จากนั้นนำไปล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกแล้วจึงนำไปผ่านขบวนการเปลี่ยนรูปด้วยความร้อนที่เหมาะสม ทำให้เปลี่ยนรูปไปเป็น แกมมา-โมโนไฮดรอกไซด์ (Boehmite) และเมื่อให้ความร้อนต่อไปที่อุณหภูมิ 400 ถึง 500 องศาเซลเซียสจะเกิดเป็น แกมมา-อลูมินาซึ่งประกอบด้วยน้ำประมาณ 0.5 % และ สำหรับการเตรียมเพื่อให้ได้โครงสร้างผลึกในรูปแบบอื่น จะมีขั้นตอนและสภาวะการเตรียมต่างกัน โดยสามารถแสดงได้ดังในรูปที่ 2.3 ดังนี้

รูปที่ 2.3
ขั้นตอนของขบวนการเปลี่ยนรูปสารประกอบอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (7)

สภาวะ	เส้นทาง a	เส้นทาง b
ความดัน (บรรยากาศ)	> 1	1
สภาพบรรยากาศ	อากาศชื้น	อากาศแห้ง
อัตราการเพิ่มความร้อน (องศาเซลเซียสต่อนาที)	> 1	< 1
ขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)	> 100	< 10



การเตรียมตัวรองรับเป็นแกมมา-อลูมินาที่ได้ มีสมบัติที่ดัดคือมีพื้นที่ผิวมากประมาณ 250 ถึง 350 ตารางเมตรต่อกรัม และสามารถทนต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงได้ดี และยังสามารถเพิ่มเสถียรภาพการทนความร้อนได้มากขึ้น โดยการเติมสารประกอบของซิลิกาในปริมาณเพียง 1 ถึง 4 % โดยน้ำหนักในขบวนการเตรียมอลูมินาเป็นการเพิ่ม acid strength ให้กับอลูมินา (7) และป้องกันการเกิดการรวมตัวเป็นก้อนผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลจากการเติมสารประกอบของซิลิกาสามารถแสดงได้ดังในตารางที่ 2.5 หรืออาจเติมสารประเภท divalent ions เช่น แคลเซียม แมกนีเซียม หรือ แบเรียมแทนซิลิกาก็ได้เพื่อทำให้เกิดช่องว่างในโครงสร้างของอลูมินาในรูปแบบของ tetrahedral ซึ่งทำให้ไอออนของอลูมิเนียมแพร่กระจายได้ช้าลง

ตารางที่ 2.5

อิทธิพลของการเติมซิลิกอนออกไซด์ต่อการเกิดก้อนผลึกของแกมมา-อลูมินา (9)

ปริมาณของซิลิกอนออกไซด์ (%)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	500	600	700	800	900
	ขนาดก้อนผลึกของแกมมา-อลูมินา (อังสตรอม)				
0	36	39	44	54	56
0.51	36	37	45	54	66
2.72	28	30	34	39	51
10.50	20	21	24	26	34

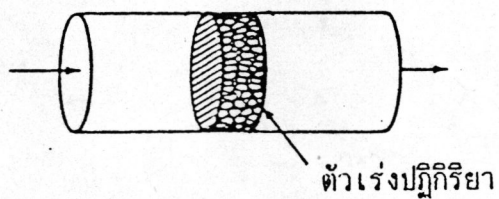
2.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบของแข็ง

2.2.1 เตาปฏิกรณ์เคมีสำหรับการทดลองในห้องปฏิบัติการ

สมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเกิดปฏิกิริยา โดยเฉพาะเงื่อนไขของสภาวะต่าง ๆ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานั้น การวัดความว่องไวของปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ในรูปของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of Reaction) และเป็นค่าที่หาได้จากการทดลอง โดยให้เกิดปฏิกิริยาที่สนใจในเตาปฏิกรณ์เคมีซึ่งมีหลายแบบ แต่การเลือกใช้ในห้องปฏิบัติการจำเป็นต้องพิจารณาถึงความเหมาะสม และข้อจำกัดเฉพาะตัวต่าง ๆ ของเตาปฏิกรณ์เคมีแต่ละแบบ ซึ่งโดยทั่วไปสมบัติและข้อจำกัดในการเลือกเตาปฏิกรณ์เคมีในห้องปฏิบัติการ (10, 11) มีดังนี้

1. ความง่ายในการติดตั้งตัวอย่างและการวิเคราะห์ผล
2. ความสามารถในการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่
3. ประสิทธิภาพในการสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้น
4. ราคาและความง่ายในการสร้างเตาปฏิกรณ์เคมี

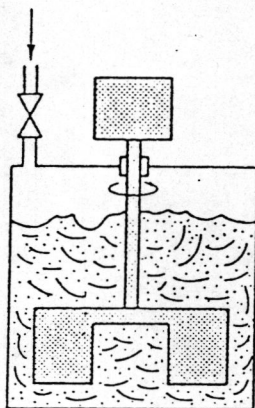
สำหรับเตาปฏิกรณ์เคมีในห้องปฏิบัติการที่นิยมใช้ในปัจจุบันมีหลายแบบ ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 2.4 และสามารถแสดงถึงผลสรุปของข้อดีและข้อเสียของข้อจำกัดและความเหมาะสมสำหรับเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ ได้ดังในตารางที่ 2.6



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Differential (11)



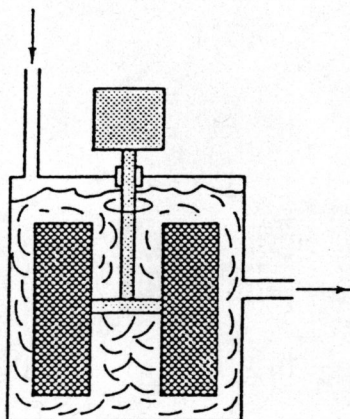
เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Integral (11)



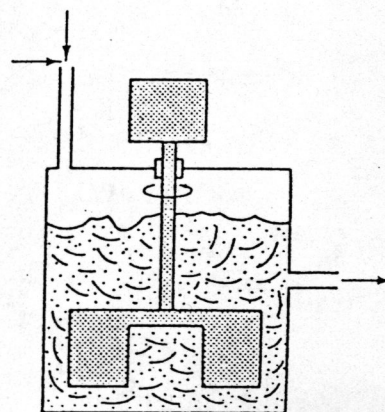
เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Stirred Batch (12)

รูปที่ 2.4

ตัวอย่างเตาปฏิกรณ์เคมีสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ



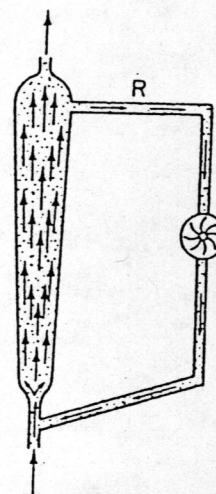
เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Stirred Contained Solid



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Continuous-Stirred Tank



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Straight-Through Transport



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Recirculation Transport

ตารางที่ 2.6

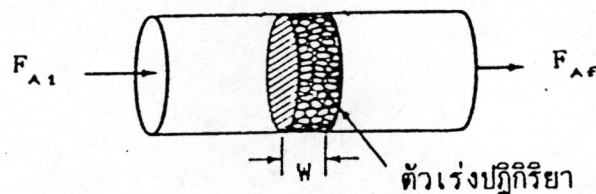
ข้อดีและข้อเสียของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ (11)

ชนิดของเตาปฏิกรณ์เคมี	การติดตั้งอย่าง และวิเคราะห์	การควบคุม อุณหภูมิให้คงที่	การสัมผัสของ ของไหลกับตัว เร่งปฏิกิริยา	การออกแบบ และการสร้าง
Differential	ปานกลาง-ไม่ดี	ดี-ปานกลาง	ปานกลาง	ดี
Fixed Bed	ดี	ปานกลาง-ไม่ดี	ปานกลาง	ดี
Stirred Batch	ปานกลาง	ดี	ดี	ดี
Stirred-Contained Solids	ดี	ดี	ดี-ปานกลาง	ดี-ปานกลาง
Continuous-Stirred Tank	ปานกลาง	ดี	ดี-ปานกลาง	ไม่ดี-ปานกลาง
Straight-Through Transport	ดี-ปานกลาง	ปานกลาง-ไม่ดี	ดี-ปานกลาง	ดี-ปานกลาง
Recirculating Transport	ดี-ปานกลาง	ดี	ดี	ไม่ดี-ปานกลาง
Pulse	ดี	ดี-ปานกลาง	ไม่ดี	ดี

การทดลองนี้เลือกใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบดิฟเฟอเรนเชียล (Differential Reactor) เนื่องจากมีราคาถูกและง่ายต่อการสร้าง อีกทั้งปฏิกิริยาที่สนใจทำที่สภาวะอุณหภูมิสูงและคงที่ ซึ่งเหมาะสมสำหรับเตาปฏิกรณ์แบบดิฟเฟอเรนเชียล

2.2.2 การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลอง (11)

พิจารณาในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็ก ๆ ซึ่งมีน้ำหนักน้อย คือ w ในรูปที่ 2.5 สาร A ไหลเข้าเตาปฏิกรณ์เคมีในอัตราการไหลเป็น F_{A1} และเมื่อสาร A ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาขึ้น สาร A มีอัตราการไหลออกจากเตาปฏิกรณ์เคมีเป็น F_{A2} จากการทำสมดุลมวลสารของสาร A รอบส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็ก ๆ ที่สภาวะคงที่ไม่ขึ้นกับเวลา (Steady State) สามารถแสดงการคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of Reaction) ได้ดังสมการที่ (2.1)



รูปที่ 2.5

แบบจำลองของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบดีฟเฟอเรนเชียล
ที่มีการไหลของสารเริ่มต้นเป็นแบบปลั๊ก (Plug Flow) (11)

อัตราการไหลเข้า
ของสารตั้งต้น - อัตราการไหลออก
ของสารตั้งต้น + อัตราการเกิด
ของสารผลิตภัณฑ์ = อัตราการสะสม
ของสารตั้งต้น

$$F_{A1} - F_{A2} + \left[\frac{\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา}} \right] \times \text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} = 0$$

$$F_{A1} - F_{AF} + (r_A)(W) = 0$$

$$-r_A = \frac{F_{A1} - F_{AF}}{W} \quad (2.1)$$

เมื่อ $-r_A$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of Reaction) ของสาร A
ต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

F_{A1} = อัตราการไหลเข้าเชิงมวลของสาร A

F_{AF} = อัตราการไหลออกเชิงมวลของสาร A

W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากนิยามสัดส่วนการเปลี่ยนรูป

$$x_A = \frac{F_{A1} - F_{AF}}{F_{A1}} \quad (2.2)$$

เมื่อ x_A = สัดส่วนการเปลี่ยนรูป (Conversion) ของสาร A

จากสมการที่ (2.1) สามารถแสดงให้อยู่ในรูปของสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสาร A (Conversion of A) หรือ ในรูปของอัตราการไหลของสารผลิตผลได้ดังในสมการที่ (2.3) และ (2.4) ดังนี้

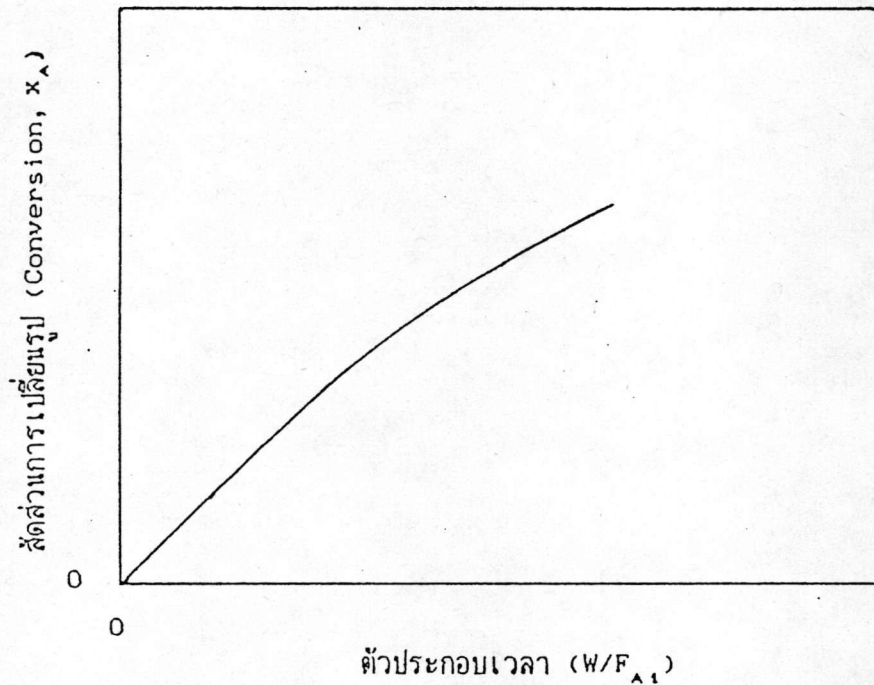
$$-r_A = \frac{F_{A1} x_A}{W} = \frac{F_P}{W} \quad (2.3)$$

หรือ

$$-r_A = \frac{x_A}{W/F_{A1}} \quad (2.4)$$

เมื่อ F_P = อัตราการไหลของสารผลิตผล

สมการ (2.4) แสดงให้เห็นว่า มีความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับตัวประกอบเวลา (W/F_{A_1}) โดยความชันของความสัมพันธ์นี้ก็คืออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในการทดลองข้อมูลที่ต้องการ คือ สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารที่สนใจกับค่าตัวประกอบเวลา เทียบกับสารที่สนใจนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูป และตัวประกอบเวลา แสดงตัวอย่างในรูปที่ 2.6 และถ้าตัวประกอบเวลาเท่ากับศูนย์หรืออัตราการไหลของสารมาก ๆ แล้ว สัดส่วนการเปลี่ยนรูปจะมีค่าเท่ากับศูนย์หรือเข้าใกล้ศูนย์



รูปที่ 2.6

ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและตัวประกอบเวลา

2.2.3 ค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา (13, 14, 15, 16, 17, 18)

ในปฏิกิริยาเคมีที่สนใจใช้ปริมาณของสาร A ซึ่งเป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่งที่เปลี่ยนไปเป็นหลักในการวิเคราะห์ผลของปฏิกิริยา โดยอัตราการเปลี่ยนแปลงของสาร A เป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($-r_A$) ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิและสัดส่วนองค์ประกอบของสาร สำหรับปฏิกิริยาส่วนใหญ่สามารถแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ในรูปของสมการคณิตศาสตร์ ดังสมการที่ (2.5)

$$-r_A = [k(T)] [fn(C_A, C_B, \dots)] \quad (2.5)$$

เมื่อ $k(T)$ = ค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Rate Constant หรือ Specific Reaction Rate Constant) ซึ่งมีค่าแปรผันกับอุณหภูมิของปฏิกิริยา
 C_A, C_B = ความเข้มข้นของสารตั้งต้น A และ B

สมการที่ (2.5) เป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสาร ซึ่งเป็นสมการที่สำคัญในการศึกษาทางจลนศาสตร์ และสามารถเรียกได้ว่าเป็นกฎของอัตรา (Rate Law)

สำหรับค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ไม่เป็นค่าคงที่แท้จริง เนื่องจากมีค่าแปรผันกับอุณหภูมิ แต่ไม่ขึ้นกับปริมาณความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยา และในปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นก๊าซ ค่าคงที่ของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และความดันรวมของระบบด้วย ส่วนในระบบที่เป็นของเหลวค่าคงที่จะขึ้นกับความดันรวมของระบบและตัวแปรอื่น ๆ เช่น ความเข้มข้นของแรงระหว่างไอออน (Ionic Strength) หรือชนิดของตัวทำละลาย แต่ตัวแปรต่าง ๆ เหล่านี้มีผลต่อค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยมากเมื่อเทียบกับผลที่เกิดจากอุณหภูมิ จึงตั้งสมมติฐานให้ค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันกับเฉพาะอุณหภูมิเท่านั้น

นักวิทยาศาสตร์ชาวสวีเดนชื่ออาร์เรเนียส (Arrhenius) เสนอความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิ ดังสมการที่ (2.6)

$$k(T) = k_0 e^{-E/RT} \quad (2.6)$$

เมื่อ k_0 = แพลคเตอร์แห่งความถี่ (Preexponential Factor หรือ Frequency Factor)

E = พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)

R = ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas Constant)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute Temperature)

สมการที่ (2.6) เรียกว่าเป็นสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ได้จากการทดลอง ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ในช่วงอุณหภูมิต่างกัน และสำหรับพลังงานกระตุ้นเป็นพลังงานที่ต่ำสุด เพื่อให้โมเลกุลของสารตั้งต้นพร้อมที่จะเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ สมการอาร์เรเนียสเป็นสมการเริ่มต้นที่สำคัญ เพื่อศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีมาตั้งแต่ศตวรรษที่แล้วจนถึงปัจจุบัน และสำหรับการทดลอง เพื่อหาพลังงานกระตุ้น สามารถกระทำได้ง่ายขึ้นเมื่อแปลงรูปของสมการที่ (2.6) ให้อยู่ในรูปของค่าลอการิทึมดังในสมการที่ (2.7) ดังนี้

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (2.7)$$

โดยการทดลองจะสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ กับค่า $1/T$ ซึ่งเป็นสมการเส้นตรงที่มีความชันเป็นสัดส่วนของพลังงานกระตุ้นกับค่าคงที่ของก๊าซ

2.2.4 อันดับของปฏิกิริยา (Reaction Order) (13, 14, 15, 16, 17, 18)

สำหรับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น สามารถหาได้จากการทดลอง แม้ว่าจะสามารถทำนายได้จากทฤษฎีก็ตาม แต่ก็ยังมีความจำเป็นที่จะต้องหาค่าจากการทดลองมาสนับสนุนด้วย ความสัมพันธ์ดังกล่าวมักแสดงในรูปของสมการยกกำลัง โดยเป็นความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ละตัว ดังแสดงในสมการที่ (2.8)

$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.8)$$

โดยที่ α = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสาร A
 β = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสาร B

เลขยกกำลังความเข้มข้นของสารในสมการที่ (2.8) นำไปสู่เรื่องอันดับของปฏิกิริยา (Reaction Order) โดยค่า α ในสมการที่ (2.8) คืออันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสารตั้งต้น A และค่า β คือ อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสารตั้งต้น B ดังนั้นอันดับรวมของปฏิกิริยา (Overall Order) คือ ผลรวมของอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสารตั้งต้นแต่ละตัว ดังแสดงในสมการที่ (2.9)

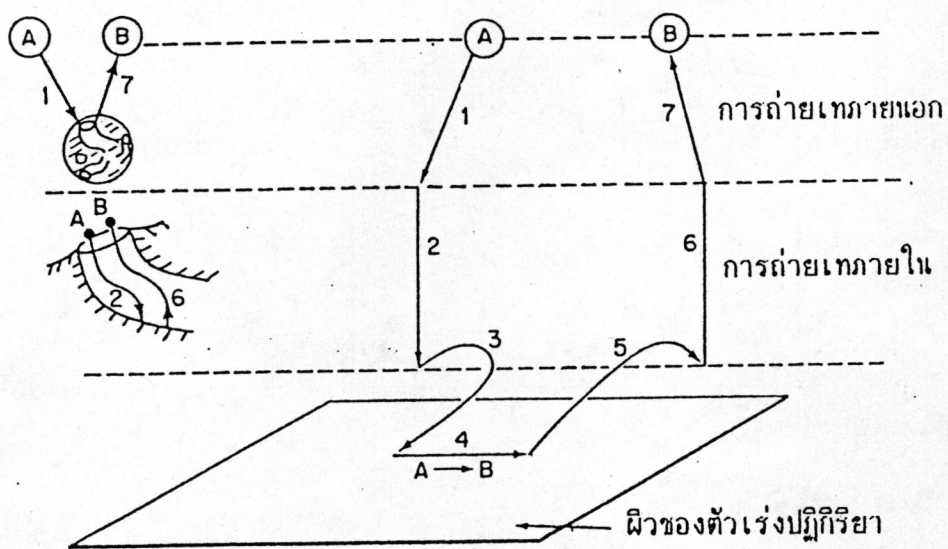
$$n = \alpha + \beta \quad (2.9)$$

เมื่อ n = อันดับรวมของปฏิกิริยา (Overall Order)

2.2.5 ขั้นตอนและปรากฏการณ์การเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (11,19)

ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่สารตั้งต้นมีสถานะเป็นก๊าซ และตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเป็นของแข็ง มีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่สารตั้งต้นเข้ามาในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาจนกระทั่งเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยสามารถแสดงให้เห็นได้ในรูปที่ 2.7 โดยพิจารณาเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

- 1 เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นจากบรรยากาศของสารตั้งต้นนั้น ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2 เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นจากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3 เกิดการดูดซับสารตั้งต้นที่ตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุน



รูปที่ 2.7

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (11)

- 1 การถ่ายเทมวลของสารตั้งต้น (เช่น สาร A) จากบรรยากาศของสารตั้งต้นไปสู่ผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2 การถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นจากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ผ่านเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3 การดูดซับสารตั้งต้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุน
- 4 เกิดปฏิกิริยาเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (เช่น สาร A ไปเป็นสาร B)
- 5 การถ่ายเทมวลของสารผลิตผล (เช่น สาร B) ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุน
- 6 การถ่ายเทมวลของสารผลิตผลจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ไปสู่ผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 7 การถ่ายเทมวลของสารผลิตผลจากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ไปสู่บรรยากาศของของไหล

4 เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับกับสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับตัวอื่นหรือกับสารตั้งต้นที่อยู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ไม่ได้ถูกดูดซับไว้ เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งที่ว่างไว้ต่อปฏิกิริยาเคมี

5 เกิดการถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ถูกดูดซับไปยังผิวภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

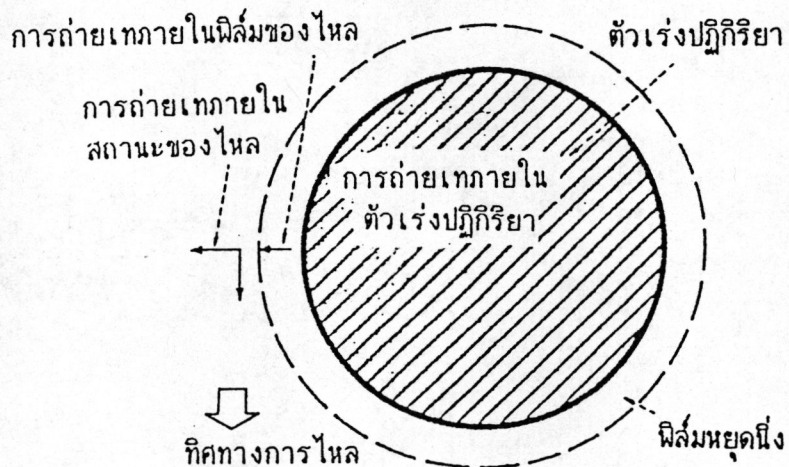
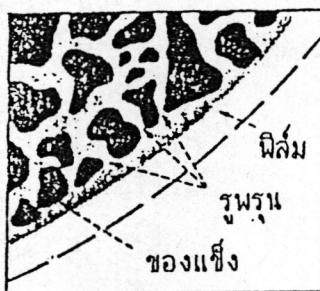
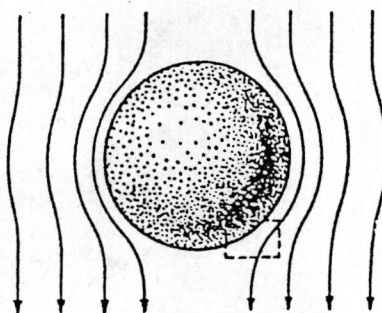
6 เกิดการถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์ จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุน ไปสู่ภายนอกรูพรุนที่ผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

7 เกิดการถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์ จากผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยาไปสู่บรรยากาศของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยา

ขั้นตอนต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้น หากขั้นตอนใดมีอัตราการเกิดช้าที่สุดทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับอัตราการเกิดขั้นตอนนั้น เรียกขั้นตอนนั้นเป็น Rate Limiting Step สำหรับขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 ได้รับผลกระทบจากสมบัติการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ที่ผิวด้านนอกและในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเร็วการไหลของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดและรูปร่างของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะภายในรูพรุน ซึ่งสมบัติต่าง ๆ ดังกล่าวจะมีผลต่อการเพิ่มของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลและทำให้มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย แต่ขั้นตอนดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ และมีผลกระทบมากขึ้นเมื่อระบบมีอุณหภูมิสูงขึ้น

สำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลสารและความร้อน ภายในเตาปฏิกรณ์เคมีที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 อย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ดังนี้

- 1 การถ่ายเทภายในเฟสของไหลเอง
(Intrareactor transport)
- 2 การถ่ายเทผ่านฟิล์มของก๊าซไปยังผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา
(Interphase Transport)
- 3 การถ่ายเทภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
(Intraparticle or Intrapellet Transport)



รูปที่ 2.8

ลักษณะของการเกิดปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลและความร้อน
ของการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (19)

ปรากฏการณ์ของการถ่ายเท 2 ชนิดหลัง เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์การถ่ายเท ภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเกิดจากความแตกต่างของความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างของไหล ที่เข้าและออกจากเตาปฏิกรณ์เคมี (Concentration and Temperature Gradient) ซึ่ง ลักษณะเช่นนี้เป็นความแตกต่างในแนวแกนของเตาปฏิกรณ์ (Axial Gradients) แต่สามารถ เกิดความแตกต่างในแนวรัศมีของเตาปฏิกรณ์ได้ (Radial Gradients) โดยปรากฏการณ์ที่ ทำให้เกิดการถ่ายเทมวลสารและความร้อนแบบการพาหรือการแพร่นี้ เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์ การถ่ายเทภายในเฟสของของไหล

และจากความคิดที่ว่า อัตราการไหลของของไหลที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่า เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจะเกิดเป็นฟิล์มบาง ๆ รอบตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในตัวเร่ง ปฏิกิริยา จะมีความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นหรืออุณหภูมิเกิดขึ้นระหว่างผิวตัวเร่งปฏิกิริยากับของไหลที่ไหลเข้าและออกจากเตาปฏิกรณ์ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์การถ่ายเท ผ่านฟิล์ม

ส่วนภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีรูพรุนหรือช่องทางมากมาย โดยของไหลสามารถ ไหลผ่านหรือแพร่เข้าไปได้ เมื่อมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะโครงสร้างเหล่านี้ จะมีส่วนต้านทานการไหลของของไหล ดังนั้นอาจจะทำให้เกิดความแตกต่างความเข้มข้นและ อุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นปรากฏการณ์ถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.6 การขจัดผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนในการทดลอง (17,20)

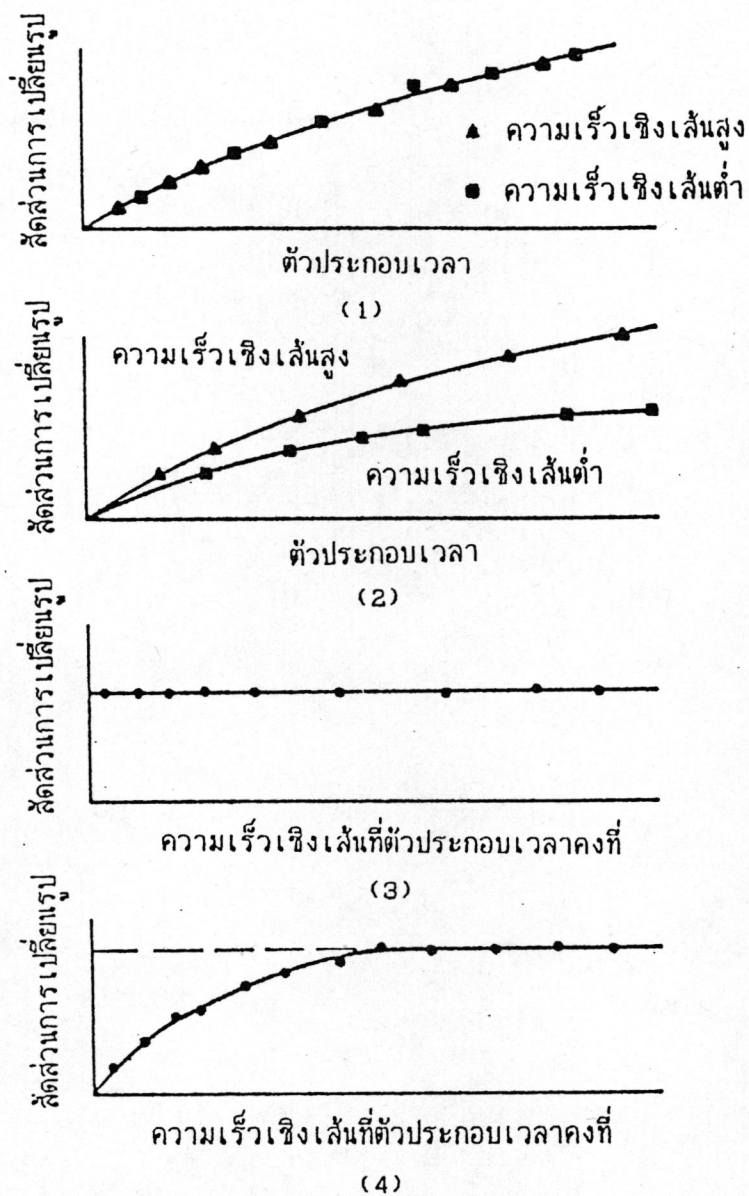
ในการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ถ้าผลของการถ่ายเทมวลและความร้อน เข้ามาเกี่ยวข้องทำให้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยามีความผิดพลาดได้ ดังนั้นการทดลองต้อง กระทำ ในสภาวะขจัดผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนมาเกี่ยวข้อง ซึ่งสามารถแบ่งพิจารณา ได้ดังนี้

1 ความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนที่เกิดขึ้นระหว่างบรรยากาศของไหลกับผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์การถ่ายเทผ่านฟิล์ม โดยอาศัยหลักการที่ว่า ถ้าการถ่ายเทมวลและความร้อนไม่มีผลเกี่ยวข้องกับต่อสถานะการทดลองแล้ว เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา (Contact Time) เท่ากัน สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้นหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาย่อมมีค่าเท่ากัน เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ตัวประกอบเวลาแทนได้ เพราะเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างปริมาตรเตาปฏิกรณ์เคมีต่ออัตราการไหลเชิงปริมาตร ส่วนตัวประกอบเวลามีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงมวลของก๊าซ

ความสัมพันธ์อีกประการหนึ่งที่สามารถแสดงถึง สถานะการทดลองที่จัดผลของการถ่ายเทมวลสารและความร้อนเกี่ยวข้อง คือ ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วเชิงเส้น (Linear Velocity) กับสัดส่วนการเปลี่ยนรูป คือเมื่อตัวประกอบเวลาเท่ากัน ถ้าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารเท่ากันไม่ว่าค่าความเร็วเชิงเส้นจะมีค่าเท่าใด แสดงว่าการทดลองที่สถานะจัดผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง โดยรูปที่ 2.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและตัวประกอบเวลาที่ความเร็วเชิงเส้นต่างกัน หรือกับความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ ที่ตัวประกอบเวลาคงที่

สำหรับการทดลองที่เหมาะสมจะใช้วิธีการแรก คือทำการทดลองเป็น 2 ชุด โดยชุดแรกเป็นการทดลองที่เปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของสารตั้งต้น แต่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีน้ำหนักคงที่ จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป และทำการทดลองชุดที่ 2 โดยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่าแตกต่างจากชุดแรก จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป และทำการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับตัวประกอบเวลา จะได้เส้นโค้งที่ทับกันทั้ง 2 ชุด แสดงว่าที่ตัวประกอบเวลาเท่ากันหรือเวลาสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันจะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปที่เท่ากัน จึงเป็นสถานะที่จัดผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนผ่านบรรยากาศของไหลกับผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

2 ความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนของของไหล เมื่อผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดจากปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยหลักการที่ว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กทำให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสมากขึ้น อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวด้านนอกและด้านในรูพรุนมีค่าน้อยลงทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นด้านนอกและในรูพรุน



รูปที่ 2.9

ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงและค่าตัวประกอบเวลาที่ค่าความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน (17)

- 1 อาจจะไม่มียผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้อง
- 2 มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง
- 3 อาจจะไม่มียผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้อง
- 4 มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้องที่ความเร็วเชิงเส้นต่ำ ๆ

ของตัวเร่งปฏิกิริยามีความแตกต่างน้อยลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กเพียงพอจะทำให้เกิดสภาวะการขจัดผลของความต้านทานการถ่ายเทมวล และความร้อน ผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดต่าง ๆ กัน ทำให้ได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนั้น ๆ เมื่อสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีขนาดใหญ่ และจะไม่มีผลกระทบเมื่อมีขนาดเล็กเพียงพอ

2.2.7 การหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้องกับ โดยวิธีคำนวณจากสมการขีดจำกัด (7,18)

สมการขีดจำกัดที่จะกล่าวถึงในที่นี้ สามารถใช้ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดเดี่ยวหรือเตาปฏิกรณ์เคมีแบบเบดหยุดนิ่ง โดยกล่าวถึงสมการขีดจำกัดของแต่ละปรากฏการณ์เรียงลำดับ ดังนี้

1 สมการขีดจำกัดสำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาระบบที่มีอนุภาคมืดที่ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารภายในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ โดยต่างจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาแท้จริงไม่เกิน 5 % โดยขจัดผลของปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลภายในตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องทำให้ความสัมพันธ์ต่อไปนี้เป็นจริง

$$\frac{(-r) r_p^2}{D_{eff} C_u} < 1 \quad (\text{สำหรับปฏิกิริยาอันดับ 1})$$

โดยที่ $(-r)$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา

r_p = รัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา

D_{eff} = สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (Effective Diffusivity)

C_u = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

และความแตกต่างของอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่มีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองแตกต่างจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาแท้จริงเกิน 5 % เมื่อ

$$\frac{\Delta H(-r)r_p^2}{\lambda_p T_m} < \frac{T_m R}{E}$$

โดยที่ ΔH = ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction)
 R = ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas Constant)
 E = พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)
 T_m = อุณหภูมิที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
 λ_p = ความนำความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา

2 สมการขีดจำกัดสำหรับปรากฏการณ์ถ่ายเทผ่านฟิล์มระหว่างเฟสของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้มีผิดพลาดจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาแท้จริงไม่เกิน 5 % โดยขจัดผลของความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างบรรยากาศของไหลกับผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อความสัมพันธ์ต่อไปนี้เป็นจริง

$$\frac{(-\Delta H)(-r)r_p}{h T_m} < 0.15 \frac{RT_g}{E}$$

เมื่อ h = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนแบบการพา
 T_g = อุณหภูมิของเฟสของไหล

และภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิคงที่ สามารถละเลยความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเฟสของไหลกับที่ผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ถ้าความสัมพันธ์ต่อไปนี้เป็นจริง

$$\frac{(-r)_p}{C_b k_c} < \frac{0.15}{n}$$

โดยที่ k_c = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล
 C_b = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเฟสของไหล

3 สมการขีดจำกัดสำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทในเฟสของไหล

ในระบบที่มีอุณหภูมิคงที่ โดยมีการไหลแบบปลັกและไม่มี ความแตกต่างของความเข้มข้นสารและอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา หรือความแตกต่างระหว่างของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อความสัมพันธ์ต่อไปนี้เป็นจริง จะทำให้ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยามีความผิดพลาดจากอัตราเร็วปฏิกิริยาที่แท้จริงไม่เกิน 5 % สมการขีดจำกัดจะเป็นดังนี้

$$\frac{|\Delta H| (-r)_p r_r^2}{\lambda_w T_w} < 0.4 \frac{RT_w}{E}$$

โดยที่ $(-r)_p$ = อัตราเร็วปฏิกิริยาต่อหน่วยปริมาตรของเบด
 T_w = อุณหภูมิที่ผนังเตาปฏิกรณ์เคมี
 λ_w = ค่าความนำความร้อนประสิทธิผล (Effective Thermal Conductivity)
 r_r = รัศมีของเตาปฏิกรณ์เคมี

และสภาวะการไหลจะเป็นแบบปลึก หรือไม่มีการกระจายมวลสารใน
แนวแกนของเตาปฏิกรณ์เคมี เมื่อ

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20 n}{Pe} \ln \frac{C_1}{C_f}$$

- เมื่อ
- L = ความสูงของเบด
 - d_p = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - C_1 = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ไหลเข้าเตาปฏิกรณ์เคมี
 - C_f = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ไหลออกจากเตาปฏิกรณ์เคมี
 - Pe = ตัวเลขเพกเลต (Peclet Number)
 - = $U d_p / Da$
 - Da = สัมประสิทธิ์การกระจายในแนวแกนเตาปฏิกรณ์เคมี
 - U = ความเร็วเฉลี่ยของของไหล

โดยทั่วไปไม่นิยมใช้สมการขีดจำกัดโดยการคำนวณเพื่อหาสภาวะของการทดลอง
ที่จัดผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนโดยตรง เนื่องจากสมการขีดจำกัดได้จากแบบจำลอง
ที่มีเงื่อนไขเฉพาะ แต่จะนิยมใช้สำหรับทดสอบการทดลองนั้น ๆ ว่ามีผลของการถ่ายเทมวลและ
ความร้อนเกี่ยวข้องด้วยหรือไม่ เพราะการกระทำในลักษณะหลังสะดวกกว่าและให้ความมั่นใจ
ในผลการทดลองมากกว่าผลจากการคำนวณแต่อย่างเดียว

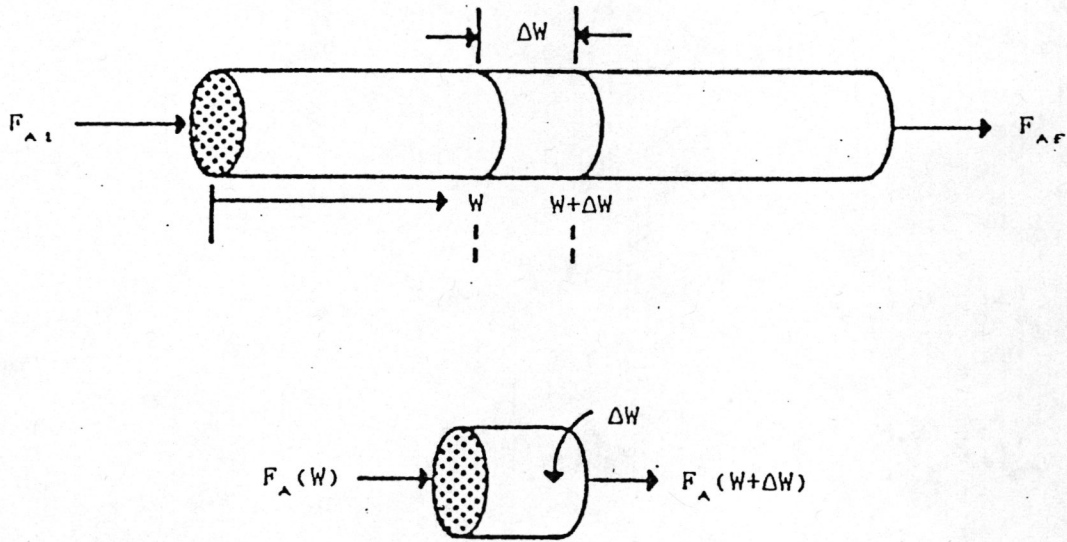
2.3 การออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว

2.3.1 สมการการออกแบบ (Design Equations) (11)

เตาปฏิกรณ์เคมีที่นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม ได้แก่เตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว (Tubular Reactor) ประกอบด้วยท่อทรงกระบอกขนาดยาวตามกำหนด โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ภายในตลอดความยาวท่อ และขณะเกิดปฏิกิริยาเคมีภายในท่อจะเกิดสภาวะสมดุลย์ของปฏิกิริยาในกรณีนี้จะพิจารณาระบบที่มีการไหลแบบปั่นป่วน (Turbulent Flow) และมีลักษณะการไหลแบบปลั๊ก (Plug Flow) ดังนั้นจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารในแนวรัศมีของเตาปฏิกรณ์เคมี

ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาวนั้น สารตั้งต้นจะถูกป้อนเข้ามาอย่างต่อเนื่องและมีความเข้มข้นลดลงเมื่อผ่านเตาปฏิกรณ์เคมีในระยะทางที่มากขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตผลอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นความเข้มข้นของสารป้อนจะขึ้นกับระยะทางของการไหลภายในเตาปฏิกรณ์เคมี และสำหรับปฏิกิริยาที่มีอันดับมากกว่าศูนย์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร เมื่อให้สารตั้งต้น A มีอัตราการไหลเข้าเตาปฏิกรณ์เคมีเป็น $F_{A,i}$ และอัตราการไหลออกเป็น $F_{A,e}$ โดยพิจารณาเฉพาะบริเวณส่วนเล็ก ๆ ภายในเตาปฏิกรณ์เคมี ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนักน้อย ๆ (ΔW) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 อัตราการไหลเข้าส่วนเล็ก ๆ ของสารตั้งต้นเป็น $F_A(W)$ และอัตราการไหลออกเป็น $F_A(W+\Delta W)$ ดังนั้นสามารถสร้างสมการสมดุลย์มวลสารของสาร A ได้ ดังนี้

$$\begin{array}{ccccccc} \text{อัตราการไหลเข้า} & & \text{อัตราการไหลออก} & & \text{อัตราการเกิด} & & \text{อัตราการสะสม} \\ \text{ของสารตั้งต้น} & - & \text{ของสารตั้งต้น} & + & \text{ของสารผลิตผล} & = & \text{ของสารตั้งต้น} \end{array}$$



รูปที่ 2.10
แบบจำลองเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว

$$F_A(W) - F_A(W + \Delta W) + \left[\frac{\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา}} \right] \times \text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} = 0$$

$$F_A(W) - F_A(W + \Delta W) + r_A \Delta W = 0 \quad (2.10)$$

$$-r_A = - \left[\frac{F_A(W + \Delta W) - F_A(W)}{\Delta W} \right] \quad (2.11)$$

เมื่อ $-r_A$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of Reaction) ของสาร A ที่เกิดขึ้นภายในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเล็ก ๆ (ΔW)

$F_A(W)$ = อัตราการไหลของสาร A เข้าสู่ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเล็ก ๆ

$F_A(W + \Delta W)$ = อัตราการไหลของสาร A ออกจากส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเล็ก ๆ

ΔW = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในบริเวณส่วนเล็ก ๆ ที่พิจารณา

take limit สมการที่ (2.11) ให้ $\Delta W \rightarrow 0$ จะได้

$$-\frac{dF_A}{dW} = -r_A \quad (2.12)$$

แทนค่า F_A ด้วยสัดส่วนการเปลี่ยนรูป และอัตราการไหลเข้าเตาปฏิกรณ์เคมี

$$F_A \frac{dX}{dW} = -r_A \quad (2.13)$$

เมื่อ $X =$ สัดส่วนการเปลี่ยนรูป (Conversion) ของสาร A

และเมื่อละเลยค่าความดันสูญเสียเมื่อสารไหลผ่านเตาปฏิกรณ์เคมีและการเสื่อมสลายของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Decaying) สามารถจัดรูปสมการที่ (2.13) ได้ดังนี้

$$W = F_A \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (2.14)$$

เมื่อ $W =$ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุภายในเตาปฏิกรณ์เคมี

สมการที่ (2.14) เป็นสมการการออกแบบ (Design Equation) สำหรับออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาวมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุไว้ภายในตลอดความยาวท่อ (Packed Bed Reactor) และมีลักษณะการไหลของสารเป็นแบบปลักและไหลปั่นป่วน ซึ่งสามารถนำไปใช้สำหรับออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีต่อไปได้

2.3.2 ความดันสูญเสียในเตาปฏิกรณ์เคมี (11)

1 ความดันสูญเสียจากตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเตาปฏิกรณ์เคมี

สำหรับปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์สถานะเป็นก๊าซ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเป็นของแข็งบรรจุอยู่ในเตาปฏิกรณ์เคมี เมื่อก๊าซไหลผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี จะเกิดความดันสูญเสียเกิดขึ้น ซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นไปตามสมการของเออเกิง (Ergun Equation) ดังในสมการที่ (2.15) ดังนี้

$$\frac{dP}{dL} = - \frac{G}{\rho \xi D_p} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p} + 1.75G \right] \quad (2.15)$$

- เมื่อ
- P = ความดันภายในเตาปฏิกรณ์เคมี
 - ϕ = ค่าความพรุน (Porosity)
 - ξ = $32.174 \text{ lb}_m \text{ ft/sec}^2 \text{ lb}_f$ (Conversion Factor)
 - D_p = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - μ = ความหนืดของก๊าซที่ไหลผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี
 - L = ความยาวของเตาปฏิกรณ์เคมี
 - u = ความเร็วการไหลของก๊าซ
 - ρ = ความหนาแน่นของก๊าซ
 - G = ความเร็วการไหลเชิงมวลของก๊าซ = ρu

สำหรับเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาวนิยมใช้ความสัมพันธ์ระหว่างความดัน และ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา มากกว่าความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของเตาปฏิกรณ์เคมี โดยปริมาตรของเตาปฏิกรณ์เคมีและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กัน ซึ่งสามารถแสดงได้ในสมการที่ (2.16)

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา = ปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา \times ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$W = (1-\phi)V \times \rho_s \quad (2.16)$$

ในการคำนวณค่าความดันสูญเสียด้วยสมการของเอเอเกิง พบว่านิพจน์ที่ตัวแปรด้านขวาในสมการที่ (2.15) คือความหนาแน่นของก๊าซซึ่งจะแปรผันตามความดันภายในเตาปฏิกรณ์เคมี ดังนั้นจึงแบ่งพิจารณาออกเป็น 2 กรณี ดังนี้

1 กรณีความหนาแน่นของก๊าซคงที่

กำหนดให้ความหนาแน่นของก๊าซมีค่าคงที่ที่ค่าเฉลี่ย (ρ) สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันภายในเตาปฏิกรณ์เคมีและน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยสมการของเอเอเกิงได้ ดังสมการที่ (2.17) ดังนี้

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{\bar{\beta}}{A_{\underline{P}_0} (1-\phi) \rho_{\underline{P}_0}} \quad W = 1 - \bar{\alpha} W \quad (2.17)$$

$$\text{เมื่อ } \bar{\alpha} = \frac{\bar{\beta}}{A_{\underline{P}_0} (1-\phi) \rho_{\underline{P}_0}}$$

$$\bar{\beta} = \frac{G(1-\phi)}{\bar{\rho}_{\underline{P}_0} D_p \phi^3} \left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p} + 1.75G \right]$$

$$P_0 = \text{ความดันระบบที่ระยะความยาวท่อ } L = 0$$

$$A_{\underline{P}_0} = \text{พื้นที่หน้าตัดท่อ}$$

2 กรณีความหนาแน่นของก๊าซไม่คงที่

สำหรับกรณีที่ก๊าซมีความหนาแน่นไม่คงที่ สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่ไหลผ่านตลอดความยาวของเตาปฏิกรณ์เคมีได้ดังในสมการที่ (2.18) ดังนี้

$$\frac{P}{P_0} = (1-\alpha W)^{1/2} = [1-\alpha V(1-\phi) \rho_{\underline{P}_0}]^{1/2} \quad (2.18)$$

$$\text{เมื่อ } \alpha = \frac{2\beta_0}{A_e(1-\phi)\rho_e P_0}$$

$$\beta_0 = \frac{G(1-\phi)}{\rho_e \xi_e D_p \phi^3} \left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p} + 1.75G \right]$$

2 ความดันสูญเสียภายในท่อของเตาปฏิกรณ์เคมี

เมื่อก๊าซไหลผ่านท่อที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ภายใน ก็สามารถเกิดความดันสูญเสียขึ้นได้แม้ว่าจะมีผลเพียงเล็กน้อยจนอาจละเลยได้ แต่อย่างไรก็ตามความดันสูญเสียนี้จะมีผลมากขึ้นเมื่อเตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้มีความยาวมาก และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเล็ก โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.19) ดังนี้

$$\frac{P}{P_0} = \left[1 - \frac{4G^2}{\rho_0 P_0 A_e \xi_e} \left(\frac{c_f}{D} \right) \frac{V}{D} \right]^{1/2} = (1 - \alpha_p V)^{1/2} \quad (2.19)$$

$$\text{เมื่อ } \alpha_p = \frac{4G^2 c_f}{A_e \rho_0 P_0 \xi_e D}$$

$$D = \text{เส้นผ่าศูนย์กลางท่อ (เซ็นติเมตร)}$$

$$c_f = \text{skin coefficient}$$