



บทที่ 1

บทนำ

กาซออกซิเจนปริมาณน้อย ๆ ที่ปะปนอยู่ในกาซอื่น บางครั้งมีความจำเป็นต้องกำจัดทิ้งไป เพื่อทำให้กาซมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น เช่น กรณีของกาซเฉื่อยได้แก่ ฮีเลียม ( He ), ไนโตรเจน ( N<sub>2</sub> ), อาร์กอน ( Ar ) หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ ( CO<sub>2</sub> ) หรือเพื่อลดอันตรายที่เกิดขึ้นจากความรุนแรงของปฏิกิริยาระหว่างกาซไฮโดรเจนและออกซิเจน หรือเพื่อป้องกันผลจากปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นเนื่องจากกาซออกซิเจน เช่น กระบวนการผลิตเมทานอลจากกาซสังเคราะห์ ( 30 % CO + 60 % H<sub>2</sub> ) กรณีมีกาซออกซิเจนปะปนอยู่ด้วยจะเกิดกระบวนการผลิตกาซคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นมาแข่งขัน ( 1 )

การกำจัดออกซิเจนเฉื่อยปน อาจกระทำได้หลายทาง เช่น โดยการใช้กระบวนการดูดซับ การให้ทำปฏิกิริยากับสารอื่นกลายเป็นสารที่ไม่มีอันตราย วิธีการที่น่าเหมาะสมอันหนึ่งคือ กระบวนการให้ทำปฏิกิริยากับกาซไฮโดรเจนกลายเป็นน้ำ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกกระบวนการนี้ว่า "กระบวนการคือออกซิเจนเนชัน ( deoxygenation )" ( 1 ) ในที่นี้เราสนใจการกำจัดกาซออกซิเจนในบรรยากาศของกาซไฮโดรเจน เพื่อให้กาซไฮโดรเจนบริสุทธิ์มากขึ้นสามารถนำไปใช้งานในกระบวนการอื่นได้ต่อไป และเป็นแนวทางป้องกันอันตรายเนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยาระหว่างกาซทั้งสอง กระบวนการกำจัดต้องการกระทำที่อุณหภูมิต่ำ ที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดปฏิกิริยารุนแรงได้ ซึ่งจะกระทำเช่นนั้นได้ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดค่าพลังงานกระตุ้น ( activation energy ) ให้ต่ำลงตามทฤษฎีทรานสิชันสเตต ( transition - state theory ) ( 3 ) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่ว ๆ ไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่นำสนใจ ได้แก่ พลาตินัม ( Pt ), นิกเกิล ( Ni ), โคบอลต์ ( Co ), ทองแดง ( Cu ) ฯลฯ การศึกษาในที่นี้จะหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยคำนึงถึงหลักของการประหยัดราคาตัวเร่งปฏิกิริยา หลักความปลอดภัย ค่าใช้จ่ายพลังงานที่เกี่ยวข้อง เปรียบเทียบความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมทั้งหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ ( kinetics ) อย่างง่ายสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้นเพื่อประโยชน์ในการใช้งานต่อไป

เพื่อให้การศึกษาง่ายขึ้น จะศึกษาจากผลงานในอดีต โดยเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมแล้วนำมาศึกษา และพิจารณาว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใดบ้างที่ผลงานในอดีตเสนอไว้ว่าสามารถทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิเป็นตัวแปรหนึ่งที่บ่งชี้ถึงทางด้านความปลอดภัยและความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลงานที่น่าสนใจที่ได้ค้นคว้าโดยนักวิจัยหลายท่านมีดังนี้

- การศึกษาของ S.J. Gentry และคณะ (4) ได้ทำการทดลองศึกษาปฏิกิริยานี้โดยใช้ลวดโลหะแพลตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเทคนิคการทดลองเป็นไมโครคาลอริเมตริก (microcalorimetric) ศึกษาในสภาวะแห้งที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ และถูกออกซิไดส์ ช่วงอุณหภูมิ  $25^{\circ} - 200^{\circ}\text{C}$  ความดันรวม 1 บรรยากาศ พบว่าค่าพลังงานกระตุ้น ปฏิกิริยามีค่า  $49 \pm 3$  กิโลจูลต่อโมล และ  $83 \pm 6$  กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ

- การศึกษาของ A.T. Larson และ F.E. Smith (5) ใช้ไนเจลและทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเทคนิคการทดลองแบบ กราวิเมตริก (gravimetric method) ความเข้มข้นของกาซออกซิเจนไม่เกิน 2 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตร ช่วงอุณหภูมิ  $34^{\circ} - 130^{\circ}\text{C}$  ได้เสนอแนะว่า ขั้นตอนปฏิกิริยาย่อยที่เกิดขึ้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองอย่างน้อยที่สุดควรมีสองขั้นตอนคือ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรีดักชัน ตามลำดับ

- การศึกษาของ A.F. Benton และ P.H. Emmett (6) ศึกษาโดยใช้ไนเจลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะไฮโดรเจนมากเกินพอ ช่วงอุณหภูมิ  $65^{\circ} - 100^{\circ}\text{C}$  ใช้เทคนิคการทดลองเป็นกราวิเมตริก ผลสรุปที่ได้คล้ายคลึงกันกับของ A.T. Larson และ F.E. Smith อย่างไรก็ตามสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไนเจลแล้ว โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมพบว่าใช้งานได้ในช่วง  $200^{\circ} - 400^{\circ}\text{C}$  (1), (2)

- การค้นคว้าของ E.A. Mamedov, V.V. Popovskii และ G.K. Borejkov (7), (8), (9) การทดลองใช้เครื่องมือเทอร์โมสแตทเซอร์คูเลชัน (Thermostate circulation) ศึกษาปฏิกิริยาในสภาวะกาซออกซิเจนมากเกินพอ และพิสูจน์ว่าปฏิกิริยานี้มีกลไกปฏิกิริยาย่อยเป็นปฏิกิริยารีดักชัน และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตามลำดับ ด้วยการวัดและเปรียบเทียบอัตราเร็วปฏิกิริยา, ค่าพลังงานกระตุ้น, ลำดับของปฏิกิริยาทั้งกรณีการรีดิวซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกาซไฮโดรเจน การออกซิไดส์ด้วยกาซออกซิเจน และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสภาวะกาซออกซิเจนมากเกินพอ ด้วยการพิสูจน์สมมติฐานที่ตั้งขึ้นมาว่า ถ้าปฏิกิริยาระหว่างกาซไฮโดรเจนและออกซิเจนในสภาวะออกซิเจนมากเกินพอนั้นมีขั้นตอนปฏิกิริยาย่อยเป็นปฏิกิริยารีดักชัน แล้ว

ตามด้วยออกซิเดชันแล้ว ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ ของทั้งสองกรณีจะมีค่าใกล้เคียงกัน หรือเกือบเท่ากัน จากผลการทดลองเขาสามารถสรุปได้ว่า สมมติฐานนี้ใช้ได้กับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ เพอร์ริกออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), โครเมียมออกไซด์ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ทองแดงออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) โคบอลต์ออกไซด์ ( $\text{Co}_3\text{O}_2$ ), แมงกานีสไดออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ) สังกะสีออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) แต่จะใช้ไม่ได้ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไทตาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) วานาเดียมออกไซด์ ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ผลการทดลองของ E. A. Mamedov และคณะ สามารถสรุปผลในตารางได้ดังนี้

ตารางที่ 1.1 แสดงผลการทดลองของ E. A. Mamedov, V.V. Poposkii และ G.K.

Borejkov ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ในสภาวะกาชออกซิเจนมากเกินไป (7), (8), (9)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ช่วงอุณหภูมิ °ซ	พลังงานกระตุ้น กิโลคาลอรี/โมล	ลำดับของปฏิกิริยาเทียบกับ	
			กาชไฮโดรเจน	กาชออกซิเจน
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	225-279	19	0.6-0.7	-
$\text{Co}_3\text{O}_4$	50-85	13	0.7-0.8	-
$\text{MnO}_2$	100-135	13	0.7-1.0	-
$\text{ZnO}$	300-350	22	0.7	-
$\text{TiO}_2$	470-520	23	1.0-1.1	-
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	185-235	20	0.5-0.6	-
$\text{V}_2\text{O}_5$	420-470	21	1.0	-
$\text{CuO}$	85-125	15	0.7	-

จากตารางที่ 1 จะพบว่าออกไซด์ของโลหะทองแดงและโคบอลต์ เป็นออกไซด์ที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถทำให้ปฏิกิริยานี้ และปฏิกิริยารีดักชันเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำได้ แต่อย่างไรก็ตามเราพบว่าปฏิกิริยารีดักชันให้ ออกไซด์ของโคบอลต์ และทองแดงกลายเป็นโลหะ กระทำได้ยากกล่าวคือ ต้องกระทำภายใต้อุณหภูมิที่สูงประมาณเกือบ 1000 °ซ สำหรับทองแดง และ 1100 °ซ สำหรับโคบอลต์ (10) ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาทางด้านเครื่องมือ แต่ก็ทำการทดลองศึกษา

จากผลงานดังกล่าว เมื่อพิจารณาถึงอุณหภูมิที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ต่าง ๆ เหล่านั้น เพราะอุดมภูมิเป็นตัวแทนซึ่งถึงความรุ่งโรจน์ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ๆ และหลักการด้านความปลอดภัย จะพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจศึกษาคือ ฟลาตินัม, นิเกิล, ทองแดง , โคบอลต์ ในที่นี้จะศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ตามหลักการอันได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้น และสนใจในช่วงอุดมภูมิใกล้เคียงกับอุดมภูมิห้อง พร้อมทั้งหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้น เพื่อการใช้งานต่อไป



ศูนย์วิทยพัชร์พยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย