



บทที่ 2

ทฤษฎี

ตัวเร่งปฏิกิริยานับว่ามีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีเป็นอย่างมาก ซึ่งเห็นได้ชัดว่า หลังจากมีการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ มีอุตสาหกรรมเคมีเกิดขึ้นตามมา มากมาย ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เกิดภาวะเหมาะสมยิ่งขึ้นของปฏิกิริยา ลดภาวะ การเสี่ยงอันตราย ลดต้นทุนการผลิต เป็นต้น

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแคทาลิซิส (catalysis) (11), (12), (13), (14)

สารบางชนิดมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เราเรียกลักษณะนี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) อาจมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น เรียกตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาในทางบวก (positive catalyst) และในทางกลับกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง ก็เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาในทางลบ (negative catalyst) บางครั้งอาจเรียกว่าตัวหน่วงปฏิกิริยา (inhibitor) ขณะเกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยามีได้สูญหายหรือกลายเป็นสารอื่น ดังนั้นเราอาจให้นิยามของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ว่า คือ สารซึ่งเร่งหรือหน่วงอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยมิได้ถูกทำให้กลายเป็นสารอื่น ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะ เป็นของแข็งหรือของเหลวก็ได้ ในทำนองเดียวกัน สารตั้งต้นและ ผลิตภัณฑ์ อาจอยู่ในเฟสเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาหรือต่างเฟสกันก็ได้ ระบบแรกเรียกว่า ระบบเอกพันธ์ (homogeneous system) ส่วนระบบหลังเรียกว่า ระบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous system) ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดแสดงในตาราง ที่ 2.1 ในที่นี้สนใจศึกษาเกี่ยวกับระบบหลัง สาขาวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับระบบวิวิธพันธ์ เรียกว่า เฮเทอโรจีนีอัสแคทาลิซิส (heterogeneous catalysis) โดยทั่วไปจะสนใจ ศึกษาในสถานะที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อยู่ในสถานะแก๊ส และตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะ ของแข็ง และให้ความสนใจในระบบหรือปฏิกิริยาที่มีการใช้พลังงานสูง (3) และมีความสำคัญ ต่อกระบวนการอุตสาหกรรม เช่น กระบวนการผลิตเมทานอล (methanal synthesis), กรดซัลฟูริก (sulfuric acid synthesis), แอมโมเนีย (ammonia synthesis) และผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี (petrochemical products)

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยารวิธพันธ์

Homogeneous Catalyst	Heterogeneous Catalyst
1. Catalyst and Reactants are in the same phase	1. Catalyst and Reactants are in different phase separated by a phase boundary
2. Catalyst is uniformly distributed throughout the system and the mobility of Catalyst is same as that of the other components	2. Catalyst is not uniformly distributed throughout the system and the mobility of catalyst is different from that of the other components
3. Catalyst acts by its mass and the rate of reaction is proportional to the concentration of Catalyst	3. Catalyst acts by its surface and the rate of reactions is proportional to the Catalyst surface area exposed for the reaction and the concentration on the catalyst surface of various adsorbed species

สาขาวิชานี้เป็นสาขาวิชาที่ใช้ความรู้จากหลาย ๆ สาขาวิชาร่วมกันได้แก่ อินทรีย์เคมี (Organic chemistry) , เคมีพื้นผิว (surface chemistry) , จลนพลศาสตร์ (chemical Kinetics), เทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamics), โพลีคริสตัลไลน์ฟิสิกส์ (Solid state physics), เซรามิกส์ (ceramics) และโลหวิทยา (physical metallurgy) ความเข้าใจในเรื่องของการดูดซับ (adsorption) สารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา, การเปลี่ยนแปลงพันธะเคมี, การคาย (desorption) สารผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา จากความเข้าใจพื้นฐานนี้ ก่อให้เกิดทฤษฎีที่ใช้อธิบายกระบวนการทางแคทาลิซิสถึง 3 ทฤษฎีคือ

2.1.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับรูปร่างลักษณะ (geometrical theory) ทฤษฎีนี้เน้นถึงความสอดคล้องกันระหว่างการจัดเรียงตัวของอะตอมที่ว่องไวบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา กับการจัดเรียงตัวของอะตอมในส่วนเฉพาะซึ่งเรียกว่า กลุ่มดัชนี (index group) ในโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หลักฐานสนับสนุนทฤษฎีนี้ มีด้วยกันหลายอย่าง กล่าวคือ ได้มีการทดลองวัดอัตราเร็วปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของผลึกโลหะ ผลปรากฏว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาที่แต่ละผิวหน้าผลึกโลหะมีค่าไม่เท่ากัน และทำการทดลองเปลี่ยนแปลงผิวหน้าของโลหะ ด้วยวิธีการบด , การยิงด้วยลำรังสี หรืออื่น ๆ แล้ววัดอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ผลปรากฏว่า อัตราเร็วปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป แสดงให้เห็นว่าลักษณะผิวหน้าของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องสอดคล้องกันกับลักษณะของสารที่ถูกดูดซับ

2.1.2 ทฤษฎีทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic theory) ทฤษฎีนี้ให้เหตุผลว่า กระบวนการดูดซับแบบเคมี (chemical adsorption) เกิดขึ้นเนื่องจากความบกพร่อง และการแทนที่ของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งนั้น ๆ ดังนั้นความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางประจุ

2.1.3 ทฤษฎีทางเคมี (chemical approach) อาศัยหลักการพิจารณาทางเคมีว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น แล้วกลายเป็นสารตัวกลาง (intermediate-complex) มีช่วงชีวิตสั้นมาก ในที่สุดสลายตัวกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาตามเดิม ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาและอัตราเร็วปฏิกิริยาจะเป็นไปตามทฤษฎีและกฎเกณฑ์ทางเคมี ถ้าพลังงานในการเกิดสารตั้งต้นนั้นต่ำ ความสามารถในการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นจะต่ำ อัตราเร็วปฏิกิริยาของกระบวนการทั้งหมด ก็จะถูกจำกัดด้วยอัตราการเกิดสารตัวกลางนั้น และในทางกลับกัน ถ้าพลังงานใน

การเกิดสารตัวกลางนั้นสูง สารประกอบตัวกลางนั้นจะเสถียร และอัตราเร็วปฏิกิริยาของกระบวนการจะขึ้นอยู่กับอัตราการสลายตัวของสารตัวกลางนั้น

ผลอันนี้ทำให้เกิดความเข้าใจอย่างหนึ่ง กล่าวคือ อัตราเร็วปฏิกิริยาจะสูงเมื่อพันธะระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตัวกลางนั้น ไม่แข็งแรงมากหรือน้อยเกินไป ทฤษฎีนี้มีข้อจำกัดกล่าวคือ มีสารตัวกลางหลายชนิดที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา เราไม่ทราบค่าพลังงานในการเกิดของสารเหล่านั้น และทฤษฎีนี้เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติเลือกผลผลิต (selectivity) มากกว่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (activity) ในระยะหลัง ๆ มีการรวมทฤษฎีนี้เข้ากับทฤษฎีทางอิเล็กตรอนิกส์ ใช้อธิบายปรากฏการณ์ทางแคทาลิซิส ทำให้มีความเข้าใจลึกซึ้งยิ่งขึ้น และก็เป็นที่ยอมรับกันมากขึ้น

ในทางแคทาลิซิส สิ่งที่น่าสนใจอย่างหนึ่งคือทำอย่างไรจึงจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้น แม้ว่าจะใช้ในปริมาณน้อย แต่ก็สามารถทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นได้อย่างมากมาย นักวิทยาศาสตร์ได้มุ่งความสนใจไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา ซึ่งเป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเพิ่มมากขึ้นจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้ก็ได้มีการค้นคว้าศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ๆ และอาศัยความรู้ความเข้าใจทางเคมีพยายามอธิบายกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ๆ นั้น ด้วยการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยากับความรู้ทางเคมี

สำหรับนักเทคโนโลยีแล้วมีความสำคัญอย่างมาก ที่ต้องมีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับพื้นฐานทางความคิด และลักษณะของทฤษฎี เพื่อที่จะสามารถนำไปใช้เป็นประโยชน์ทั้งในระดับพื้นฐาน และระดับสูงขึ้นไปได้อย่างถูกต้อง นักเทคโนโลยีทางด้านนี้ที่น่าจะเหมาะสมที่สุดควรเป็นวิศวกรเคมี เพราะมีความรู้ความเข้าใจในปรากฏการณ์ทางด้านเคมีมากกว่านักเทคโนโลยีสาขาอื่น นักเทคโนโลยีจะสนใจเกี่ยวกับผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปฏิกิริยา เช่น เมื่อส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา, ส่วนผสมของสารตั้งต้น, อุณหภูมิ, ความดัน, อัตราส่วนของการนำสารตั้งต้นกลับไปใช้ใหม่ (recycle) และเวลาในการทำปฏิกิริยา เหล่านี้เปลี่ยนแปลงไปแล้ว อัตราเร็วปฏิกิริยา และทิศทางของกระบวนการจะมีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร จะสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในกระบวนการได้อย่างไร มีผลกระทบอะไรบ้างเป็นอันตรายต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จะป้องกันได้อย่างไร ระยะเวลาการใช้งานนานหรือไม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาใดเหมาะแก่การใช้งานทั้งทางด้านคุณสมบัติและเศรษฐกิจ

สำหรับนักวิทยาศาสตร์ทางด้านนี้แล้ว จะสนใจเกี่ยวกับกลไก (mechanism) ของตัวเร่งปฏิกิริยา พยายามที่จะอธิบายปรากฏการณ์ในระดับโมเลกุล เช่น ลักษณะพื้นผิว ตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะและคุณสมบัติของสารตัวกลางที่ถูกดูดซับและอื่น ๆ เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจมากยิ่งขึ้น บางครั้งความรู้ความเข้าใจในระดับนี้ ก็ช่วยให้พบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ๆ และความรู้ความเข้าใจในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานได้ดียิ่งขึ้น

2.2 ลักษณะพื้นฐานของกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาริวิพันธ์ (Basic Feature of Heterogeneous Catalytic Process) (15)

ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาริวิพันธ์มาเกี่ยวข้อง แบ่งออกเป็น 7 ขั้นตอน คือ

1. การถ่ายเทมวลภายนอกของสาร เข้าทำปฏิกิริยาจากก้อนของไหลไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การถ่ายเทมวลภายในของสาร เข้าทำปฏิกิริยาไปยังตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาภายในตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การดูดซับของสาร เข้าทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา
4. ปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
5. การคายตัวของผลิตภัณฑ์
6. การถ่ายเทมวลภายในของผลิตภัณฑ์ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์สู่ก้อนของไหล

2.3 กระบวนการการดูดซับ (Adsorption Process) (11), (12), (15), (16)

การดูดซับ คือการที่อะตอมหรือโมเลกุลของสารชนิดหนึ่ง ไปเกาะติดอยู่บนผิวของ

ของแข็ง โดยเรียกอะตอมหรือโมเลกุลนั้นว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) เรียกของแข็งว่าตัวดูดซับ (Adsorbent)

การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) ตัวถูกดูดซับไม่เกิดปฏิกิริยาบนผิวตัวดูดซับเลย การเกาะติดเป็นไปโดยอาศัยแรงกายภาพเท่านั้น ที่สำคัญคือแรงวานเดอร์วาล (Vander Waal Force) ซึ่งเป็นแรงชนิดเดียวกันกับแรงที่ทำให้เกิดการกลั่นตัวเป็นของเหลว (Liquefaction Force)

2. การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ตัวถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาบนผิวของตัวดูดซับ โดยมีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน ซึ่งอัตราการดูดซับจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ และมีส่วนเกี่ยวข้องกับพลังงานกระตุ้น ดังนั้น จึงมีชื่อเรียกอีกชนิดว่า การดูดซับแบบกระตุ้น (Activated Adsorption)

2.3.1 แบบจำลองของการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ (models for adsorption isotherms)

การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันย่อยของสารที่ถูกดูดซับ และปริมาณการดูดซับในสภาวะสมดุล อาจมีค่าตั้งแต่ 0 เมื่ออัตราส่วนความดัน P/P_{0i} มีค่าเท่ากับ 0 ถึงค่าอนันต์ (infinity) เมื่ออัตราส่วนความดันมีค่าเท่ากับ 1 แบบจำลองของการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ ที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้สามารถใช้ทั้งกรณีการดูดซับแบบกายภาพหรือแบบเคมี ภายใต้สภาวะสมดุล และเป็นขบวนการย้อนกลับได้ หรือมีการคายเกิดขึ้นด้วย โดยที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงสารขณะถูกดูดซับ หลักการที่ใช้ในการหาแบบจำลองนี้ขึ้นอยู่กับหลักการทางจลนพลศาสตร์, สถิติ, เทอร์โมไดนามิกส์

2.3.1.1 แบบจำลองการดูดซับของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

เป็นแบบจำลองพื้นฐาน ที่นิยมประยุกต์ใช้กับกระบวนการแคทาลิซิส เพราะเป็นแบบจำลองที่ง่าย สะดวกในการใช้หาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของกระบวนการสมมติฐานแบบจำลองนี้มีด้วยกัน 2 ประการ คือ

ก. การดูดซับเกิดขึ้นบางจุดบนพื้นผิว แต่ละจุดสามารถดูดซับสารได้ 1 ชนิดเท่านั้น

ข. พลังงานการดูดซับคงที่ ไม่ขึ้นอยู่กับสัดส่วนของพื้นผิวที่ถูกดูดซับ การดูดซับแต่ละจุดไม่มีความเกี่ยวข้องกัน

พิจารณาสารบริสุทธิ์ A ที่ความดันย่อย P_A ถูกดูดซับบนพื้นผิวโดยไม่มีการแตกตัว ให้สัดส่วนของจุดที่การดูดซับสามารถเกิดขึ้นได้เป็น θ_A อัตราการดูดซับ (dn_A/dt) จะแปรผันโดยตรงกับการชนกันระหว่างโมเลกุลสาร A กับจุดที่ยังไม่ถูกดูดซับ ดังนั้น

$$\{dn_A/dt\}_{ads} = k_A(1-\theta_A)P_A \tag{2.1}$$

และในทางกลับกัน อัตราการคายจะแปรโดยตรงกับจำนวนโมเลกุล ที่ถูกดูดซับ ดังนั้น

$$\{dn_A/dt\}_{des} = k'_A \theta_A \tag{2.2}$$

ที่สภาวะสมดุล สมการ (2.2) จะเท่ากับสมการ (2.1) ดังนั้น

$$k_A(1-\theta_A)P_A = k'_A \theta_A \tag{2.3}$$

หรือ

$$\theta_A = k_A P_A / (k'_A + k_A P_A) = K_A P_A / (1 + K_A P_A) \tag{2.4}$$

เมื่อค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ $K_A = k/k'$ และ K_A สามารถแสดงในรูปสมการอาเรนเนียส $K_A = A \exp(\lambda/RT)$ เมื่อ $\lambda = (-\Delta H)$ คือความร้อนของการดูดซับ (heat of adsorption) ค่า K_A มาก แสดงว่าความแข็งแรงของพันธะการดูดซับมีมาก และถ้าค่า K_A ยิ่งมากขึ้น สัดส่วนของการดูดซับบนพื้นผิวก็มากตามไปด้วย ที่อุณหภูมิและความดันย่อยคงที่ ที่ความดันย่อย P_A ต่ำ สัดส่วนการดูดซับจะขึ้นกับความดันย่อย และที่ความดันย่อยสูงมาก สัดส่วนการดูดซับจะเข้าใกล้ 1 และไม่ขึ้นกับความดัน

เมื่อมีการดูดซับทางเคมีน้อย แบบที่ขึ้นไปตามสมการ (2.4) แบบจำลองของ แลงเมียร์นี้จะใช้ไม่ได้เมื่อค่าความร้อนของการดูดซับไม่คงที่ สาเหตุอาจเนื่องมาจาก

- มีแรงดึงดูดระหว่างสารที่ถูกดูดซับใกล้เคียงกัน
- ลักษณะโครงสร้างพื้นผิวไม่สม่ำเสมอ
- จากความจริงที่ว่าอาจมีพันธะเคมีหลายชนิดเกิดขึ้น ระหว่างสารที่ถูกดูดซับกับพื้นผิว

2.3.1.2 แบบจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของฟรีอันดลิช (Freundlich isotherm)

แบบจำลองนี้มีสมการคณิตศาสตร์เป็น

$$q_A = c P_A^{(1/n)} \quad (2.5)$$

เมื่อ $n > 1$

เมื่อตัวพารามิเตอร์ n และ c จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และสามารถใช้กับระบบที่ไม่สามารถใช้แบบจำลองของแลงเมียร์ โดยเฉพาะเมื่อ ความร้อนของการดูดซับลดลงแบบฟังก์ชันลอการิทึม เมื่อสัดส่วนการดูดซับเพิ่มขึ้น

2.3.1.3 แบบจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ของเทมคิน (Temkin (Sylgin-Frumlein) isotherm)

โดยทั่วไปความร้อนของการดูดซับจะแปรโดยตรงกับสัดส่วนการดูดซับมากกว่า เป็นแบบฟังก์ชันลอการิทึม จากสมมติฐานนี้ เทมคินได้เสนอแบบจำลองการดูดซับว่า

$$q = q_0 (1 - \alpha \theta) \quad (2.6)$$

เมื่อ q_0 = ความร้อนของการดูดซับแบบดิฟเฟอเรนเชียลที่ $\theta = 0$ และ α เป็นค่าคงที่จากการประยุกต์สมการ (2.6) เข้ากับการดูดซับแบบแลงเมียร์ จะพบว่าในช่วง $\theta = 0.4-0.6$

$$\theta = (RT \ln A_0 P) / q_0 \alpha \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } A_0 &= a_0 \exp(-q_0/RT) \\ a_0 &= \text{ค่าคงที่} \end{aligned}$$

2.4 เทอร์โมไดนามิกส์และพลังงาน (11), (12), (14), (17)

ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เปลี่ยนแปลงจุดสมดุลของปฏิกิริยาเคมี แต่จะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาให้เข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น เพื่อความเข้าใจ วิจารณ์ปฏิกิริยาเคมีง่าย ๆ $A \rightleftharpoons B$ เนื่องจากพลังงานอิสระกิบบส์ (Gibbs-free-energy) มีความสัมพันธ์กับค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K) ดังนี้คือ

$$G = -RT \ln K = -RT \ln (a_B/a_A) \quad (2.8)$$

เมื่อ a_A, a_B = แอกติวิตีของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ตามลำดับ
 เพราะว่า $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ เมื่อ $\Delta H, \Delta S$ คือค่าเอนทัลปีและค่าเอนโทรปีของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสถานะตั้งต้นและสุดท้ายของปฏิกิริยาเท่านั้น แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อค่า ΔG ดังนั้นค่า a_B/a_A จะคงที่ หรือกล่าวได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนแปลงไป ปฏิกิริยายังคงดำเนินไป ตามกฎเกณฑ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้นการศึกษาถึงลักษณะของสารตัวเร่งปฏิกิริยา และทางจลนพลศาสตร์จะเป็นวิธีการที่ดีที่สุดในการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา ดังนั้นในปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ (reversible reaction) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อปฏิกิริยาทั้งในทิศทางไปและย้อนกลับด้วย กล่าวคือ ถ้ามีผลเร่งให้สารตั้งต้นกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้เร็วขึ้น ก็สามารถเร่งปฏิกิริยาให้สารผลิตภัณฑ์กลายเป็นสารตั้งต้นได้เร็วขึ้นเช่นกัน

เปรียบเทียบกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาไปช่วยเร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาให้มากขึ้น หรือเกิดขึ้นเร็วกว่าเดิม เป็นที่ทราบและยอมรับกันว่า อัตราเร็วปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับค่าคงที่ของอัตราเร็วปฏิกิริยาและค่าคงที่นี้มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิตามความสัมพันธ์ของอาเรนเนียส (Arrhenius relationship) กล่าวคือ $K = A \exp(-E_a/RT)$ เมื่อ E_a คือค่าพลังงานกระตุ้น R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส A คือค่าคงที่ของอาเรนเนียส (preexponential factor of Arrhenius equation) ซึ่งตามทฤษฎีการชน (collision theory)

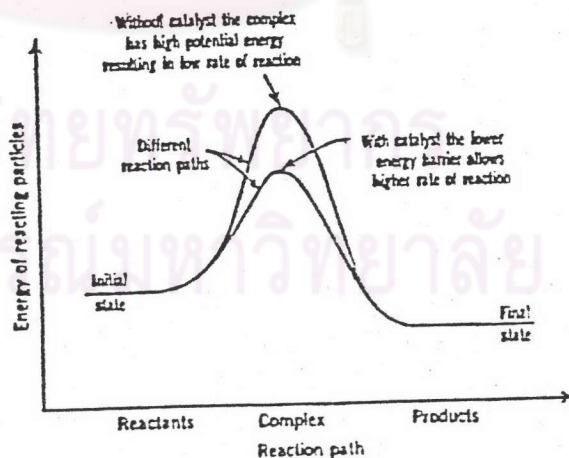
เทอมนี้จะหมายถึงความถี่ของการชน หรือจำนวนครั้งของการชนกันของสารตั้งต้น จากกรณี
 ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นกว่าเดิม ตามทฤษฎีทรานสิชันสเตต
 (transition state theory) กล่าวว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานที่สารตั้งต้น
 จำเป็นต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (energy barrier) พลังงานนี้มีค่าประมาณ

$$E = E_{\text{a}} + RT$$

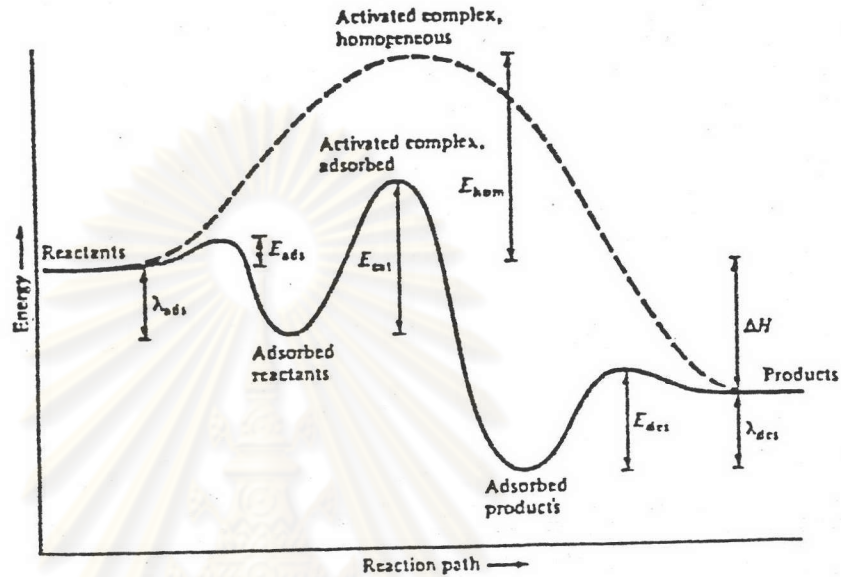
เมื่อ $E =$ พลังงานที่สารตั้งต้นจำเป็นต้องใช้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา

ดังนั้นตามทฤษฎีทรานสิชันสเตตนี้ แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดค่าพลังงาน
 กระตุ้นนั่นเอง และสามารถเขียนแผนภาพอธิบายได้ดังรูปที่ 2.1

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กรณีไม่มีผลของการถ่ายเทมวล
 และความร้อนเกี่ยวข้อง ขั้นตอนย่อยที่เกิดขึ้นอันเป็นที่ยอมรับกันแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน
 คือ ขั้นตอนแรก เกิดการดูดซับสารตั้งต้น ขั้นตอนที่สองเกิดการทำให้ปฏิกิริยาของสารที่ถูกดูดซับ
 บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ให้กลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ และขั้นตอนที่ 3 เกิดการคายสารผลิตภัณฑ์
 ซึ่งสามารถเขียนแผนภาพพลังงานอธิบายเพิ่มเติมจากรูปที่ 2.1 ได้ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.1 แสดงแผนภาพพลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา กรณีมีตัวเร่ง
 ปฏิกิริยาเกี่ยวข้องทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีกว่าเดิมอย่างไร
 ตามทฤษฎีทรานสิชันสเตต (14)



รูปที่ 2.2 แสดงแผนภาพพลังงานเปลี่ยนไปตามแต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยา ขณะดำเนินไป เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้อง (11)

2.5 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาและแบบจำลองคณิตศาสตร์ทางจลนพลศาสตร์ (11)

เพื่อที่จะเข้าใจ และสามารถควบคุมการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์เคมี วิศวกรกระบวนการอาศัยแบบจำลองคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยา อันได้มาจากการสร้างความสัมพันธ์พื้นฐานทางเคมีหรือฟิสิกส์กับข้อมูลการทดลอง ซึ่งแนวความเข้าใจว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรเมื่อระบบเปลี่ยนแปลง การศึกษารายละเอียดทางจลนพลศาสตร์เป็นวิธีการนิยมใช้กันศึกษาความเข้าใจกลไกของปฏิกิริยาแม้ว่าจะเป็นวิธีการอ้อม

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างของไหล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นผิวรูพรุน กระบวนการแรกที่เกิดขึ้นคือ การถ่ายเทสารตั้งต้นไปบนผิวนอกตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วแพร่ผ่านรูพรุนไปยังจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (active sites) อย่างน้อยที่สุดต้องมีสารตั้งต้นหนึ่งชนิด เกิดการดูดซับแบบเคมีบนจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยานี้ ต่อมาเกิดปฏิกิริยาขึ้น



อาจเป็นปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับด้วยตัวเอง หรือกับสารที่อยู่ในเฟสของของไหล หลังจากปฏิกิริยาเกิดขึ้น สารผลิตภัณฑ์ที่ถูกคายออกมาแพร่ผ่านรูพรุนกลับไปยังเฟสของของไหลภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา ขึ้นตอนต่าง ๆ เหล่านี้จะถูกควบคุมด้วยตัวแปรหลาย ๆ ตัวแปร เช่น ความดัน, อุณหภูมิ, ความเร็วของของไหล, ลักษณะทางเคมี และนิสิกส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากขั้นตอนต่าง ๆ เหล่านี้สามารถแบ่งแยกเป็นข้อ ๆ ได้ดังนี้

1. เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ระหว่างของไหล และผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์แบบสวนทางกันผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เกิดการดูดซับสารตั้งต้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาและการปลดปล่อยผลิตภัณฑ์
4. เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา

ขั้นตอนต่าง ๆ ดังได้กล่าวมา ขึ้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งอาจเป็นขั้นตอนที่มีอัตราเร็วช้าที่สุด ซึ่งอัตราเร็วปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากับอัตราเร็วของขั้นตอนนั้น ขั้นตอนนั้นเรียกว่าขั้นตอนหรือปฏิกิริยาลิมิต (rate-limiting step) การหากลไกปฏิกิริยาที่แท้จริง จำเป็นต้องกำจัดอิทธิพลของกระบวนการที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 1 และ 2 ออกไป วิธีการจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

การหากลไกและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ แบบจำลองที่ใกล้เคียงผลการทดลองมากที่สุดจะให้ความน่าเชื่อถือมากที่สุด เนื่องจากบางครั้งยังพยายามหากลไกที่แท้จริงมากขึ้น ยิ่งพบกับความยุ่งยากในการหาตัวแปรต่าง ๆ มากขึ้น ดังนั้นในกรณีเช่นนี้ จึงนิยมสร้างแบบจำลองอย่างง่ายแทน ในรูปของสมการอัตราเร็วแบบยกกำลัง แบบจำลองคณิตศาสตร์ไม่ควรจะยุ่งยากเกินความจำเป็นในการอธิบายความจริง และรองรับทฤษฎีได้ดี

2.5.1 แบบจำลองอย่างง่าย (empirical correlations)

ปฏิกิริยาระบบเฟสเดียวในสถานะแก๊ส สมการอัตราเร็ว กรณีสารตั้งต้นสองชนิดทำปฏิกิริยากัน สามารถเขียนความสัมพันธ์อย่างง่ายได้ดังนี้คือ

$$\begin{aligned} \text{อัตราเร็ว, โมเลกุลที่ทำปฏิกิริยา/เวลา} \times \text{ปริมาตร} &= k_n C_A C_B \\ &= A \exp(-E_a/RT) C_A C_B \quad (2.9) \end{aligned}$$

สมการ (2.9) อยู่ในรูปความสัมพันธ์แบบอาเรเนียส (Arrhenius expression) คือค่าคงที่ (pre-exponential factor) ไม่ขึ้นอยู่อุณหภูมิ ตามทฤษฎีการชน A จะแปรตรงกับรากที่สองของอุณหภูมิ (19) ตามทฤษฎีทรานสิชันสเตท อิทธิพลของอุณหภูมิจะขึ้นอยู่กับรูปลักษณะ โมเลกุลสารตั้งต้น และสารตั้งกลางที่เกิดขึ้น (intermediate complex) แต่เนื่องจากอิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่า A มีผลน้อยกว่าต่อเทอมเอกโปเนนเชียล อาจกล่าวได้ว่า A ไม่ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิ

กรณีปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเขียนแบบความสัมพันธ์ตามระบบเฟสเดียว กรณีมีสาร A และ B ทำปฏิกิริยากันได้ว่า

$$\text{อัตราเร็ว, โมเลกุลที่ทำปฏิกิริยา/เวลา} \times \text{พื้นที่} = k_o \exp(-E_a/RT) f(C_A C_B) \quad (2.10)$$

ทำนองเดียวกัน k_o ไม่ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิ และพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ $f(C_A C_B)$ รูปที่ง่ายที่สุด อาจให้อยู่ในรูป $C_A^a \cdot C_B^b$ โดยค่า a, b ถือว่าคงที่ ดังนั้น

$$-r = k_o \exp(-E_a/RT) C_A^a C_B^b \quad (2.11)$$

สมการ (2.11) รูปทั่ว ๆ ไปกลายเป็น

$$-r = k_o \pi_1 C_1^a \quad (2.12)$$

เมื่อ a_1 คือตัวเลขยกกำลัง ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

สมการ (2.12) เป็นสมการตัวอย่างของสมการอัตราเร็วแบบยกกำลัง

ตามความสัมพันธ์นี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา และระบบเท่านั้นที่ควรมีอิทธิพลต่อค่า k_0 และ E_0 และไม่มีอิทธิพลเนื่องมาจากอุณหภูมิและความเข้มข้น ทำนองเดียวกัน เทอมฟังก์ชันของความเข้มข้นไม่ควรขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและองค์ประกอบของระบบ ยกตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาลำดับที่ 1 เมื่อเทียบกับสาร A ควรจะใช้งานได้ในช่วงความเข้มข้นที่สนใจ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยามากมาย ดังนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาควรจะแสดงในหน่วยต่อ จำนวนจุดที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา แต่ความจริงแล้วจำนวนจุดที่กล่าวถึงไม่สามารถทราบค่าได้ ดังนั้นอัตราเร็วปฏิกิริยาอาจแสดงในหน่วยต่อพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (r_u) ต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา (r_w) ต่อปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา (r_v) ในอุตสาหกรรมนิยมใช้ต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

เทอม k_0 ในสมการ (2.11) ไม่มีความหมายทางทฤษฎีมากนัก ค่าตัวเลขยกกำลังในสมการอาจมีค่าเป็นเลขจำนวนเต็ม, เศษส่วน, ศูนย์, ค่าบวกหรือลบ อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาแคทาลิซิสหลาย ๆ ปฏิกิริยา ก็ใช้ความสัมพันธ์นี้ บางครั้งตัวเลขยกกำลัง อาจให้อยู่ในรูปของจำนวนเต็ม หรือครึ่งหนึ่งของจำนวนเต็ม เพื่อเหมาะสมกับเหตุผลทางกลไกของปฏิกิริยา

การแสดงสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาในรูปสมการ (2.11) หรือ (2.12) บางครั้งอาจมีประโยชน์ในกรณีที่ศึกษาปฏิกิริยาเดียวกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน หรือกรณีที่ศึกษาปฏิกิริยาหลาย ๆ ปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันกรณีดังกล่าวจะสะดวกในแง่ของการเปรียบเทียบ โดยที่ค่า k_0 และค่า E_0 เปลี่ยนแปลงค่าหนึ่ง แต่อีกค่าคงที่ แม้ว่าความสัมพันธ์ดังกล่าวจะเป็นความสัมพันธ์อย่างง่าย แต่ก็อาจช่วยในการทำนายเปรียบเทียบคุณสมบัติทางจลนพลศาสตร์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเดียวกัน หรือทำนายผลของปฏิกิริยาในสภาวะอื่นได้ (11) แต่อย่างไรก็ตาม ข้อเสียของความสัมพันธ์ลักษณะนี้คือ กรณีที่ทั้งค่า k_0 และ E_0 เปลี่ยนแปลงทั้งสองค่า จะทำให้ผลของการทำนายหรือวิเคราะห์ผิดพลาดได้ การสร้างความสัมพันธ์ตามสมการ (2.11) หรือ (2.12) จะใช้ไม่ได้ผลถ้าค่าลำดับของปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้นเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ จำเป็นต้องหาแบบจำลองอื่นอธิบาย

2.5.2 แบบจำลองอย่างเป็นทางการเป็นระเบียบ (formal kinetic models)

เราทราบแล้วว่าปฏิกิริยาแคทาลิซิส เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับสารที่ถูกดูดซับ

บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา อาจจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างสารที่ถูกดูดซับด้วยกันเอง หรือระหว่างสารที่ถูกดูดซับ กับสารที่อยู่ในเฟสของของไหล ดังนั้นเทอมความต่างศักย์ (driving force) ในสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอันจะทำให้สมการอัตราเร็วที่ได้มีความน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น ความเข้มข้นของสารขณะถูกดูดซับไม่สามารถวัดได้โดยตรง ต้องอาศัยความรู้แบบจำลองของการดูดซับตามที่ได้กล่าวมาแล้ว เปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารขณะถูกดูดซับ เป็นค่าความเข้มข้นของสารที่อยู่ในเฟสของของไหลซึ่งสามารถวัดค่าได้

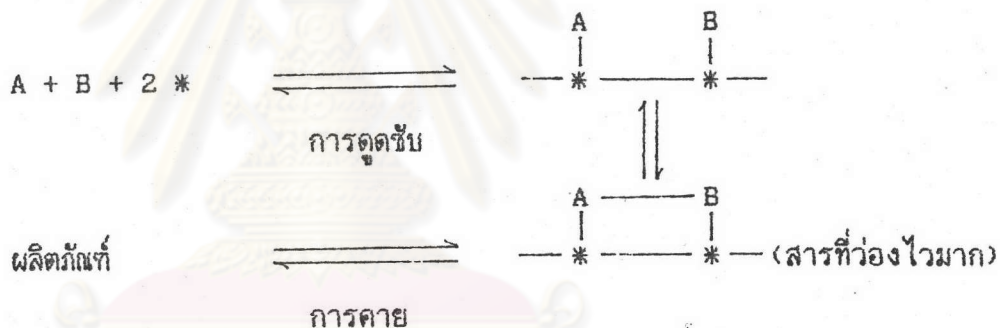
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา อาจมีขั้นตอนปฏิกิริยาย่อยหลายปฏิกิริยา การวิเคราะห์หาแบบจำลองคณิตศาสตร์ทางจลนพลศาสตร์ เพื่อความเข้าใจทางทฤษฎีจะสมมติว่า ปฏิกิริยาย่อยอันหนึ่งเป็นปฏิกิริยาควบคุม อาจเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ , ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หรือปฏิกิริยาการคายสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งอัตราเร็วปฏิกิริยาย่อยนั้นช้าที่สุดและปฏิกิริยาย่อยอื่นอยู่ในสภาวะสมดุล นั่นคือการดำเนินไปของปฏิกิริยาทั้งหมดถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาควบคุมนั้น ค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยารวมย่อมมีค่าเท่ากับอัตราเร็วของปฏิกิริยาควบคุมนั้น การวิเคราะห์เช่นนี้มีข้อเสียอยู่ประการหนึ่งคือ ภายใต้อสภาวะไม่ขึ้นกับเวลา (steady-state condition) ทุก ๆ ปฏิกิริยาย่อยอาจมีค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเท่ากัน อันจะทำให้การวิเคราะห์ตามลักษณะดังกล่าวผิดพลาดไป การหาว่าขั้นตอนปฏิกิริยาย่อยใดเป็นปฏิกิริยาควบคุม อาจหาจากการศึกษาที่เคยเสนอกันมา หรือเสนอแนะกลไกทางจลนพลศาสตร์ขึ้น แล้วสมมติว่าหนึ่งปฏิกิริยาย่อยในจำนวนนั้น เป็นปฏิกิริยาควบคุมและทำการหาสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา นำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ในหนึ่งกลไกเราอาจหาสมการอัตราเร็วได้หลายสมการ การเสนอกลไกหลาย ๆ แบบก็จะยิ่งช่วยให้ได้สมการอัตราเร็วหลาย ๆ สมการ เปรียบเทียบกับผลการทดลองได้

2.5.2.1 แบบจำลองกลไกของแลงเมียร์-ไฮเซนวูด (Langmuir-Highwood model)

แบบจำลองนี้ตั้งสมมติฐานว่า การดูดซับสารตั้งต้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปแบบการดูดซับแบบแลงเมียร์ และปฏิกิริยาการดูดซับอยู่ในสภาวะสมดุล ปฏิกิริยาควบคุมคือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา หาได้จากสมการดูดซับแบบแลงเมียร์ ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีสารหลายชนิดเกี่ยวข้อง และสามารถถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว จะเกิดการแข่งขันการดูดซับของสารเหล่านั้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ถ้าสารตั้งต้นมีชนิดเดียวอาจสมมติว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาโมเลกุลเดี่ยว หรือสองโมเลกุล (unimolecular or bimolecular reaction) ขึ้นอยู่กับ จำนวน โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อโมเลกุลของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์นั้นถูกดูดซับ ซับหรือไม่ กรณีสารผลิตภัณฑ์ไม่ถูกดูดซับแสดงว่าปฏิกิริยาเป็นแบบโมเลกุลเดี่ยว ถ้าผลิตภัณฑ์ เกิดขึ้น 2 โมเลกุลต่อ 1 โมเลกุล ของสารตั้งต้นและถูกดูดซับได้ด้วยแล้ว อาจสมมติว่า เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น ขณะถูกดูดซับกับจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกัน ปฏิกิริยาก็กลายเป็นแบบโมเลกุลคู่ และมีค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเท่ากับ ผลคูณระหว่าง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นขณะถูกดูดซับกับจำนวนจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาที่ว่างนั้น

ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างสารที่ถูกดูดซับ A และ B ขณะถูกดูดซับ ทั้งสองสาร ไม่สามารถเคลื่อนที่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้แล้ว แสดงว่าทั้งสองสารอาจถูกดูดซับบนจุดที่ ใกล้เคียงกัน ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้น สามารถเขียนกลไกของปฏิกิริยาได้ดังนี้ คือ



และอัตราเร็วปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ $\theta_A \cdot \theta_B$ เมื่อ * หมายถึง จุดที่ ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยานบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา θ_* คือสัดส่วนการถูกดูดซับของสาร

จากตัวอย่างดังกล่าว และด้วยวิธีการเปรียบเทียบ สามารถเขียนสมการ อัตราเร็วจากกลไกแบบต่าง ๆ ได้ รูปแบบและความยุ่งยากของสมการอัตราเร็วขึ้นอยู่กับ สมมติฐานของแต่ละกลไกดังตัวอย่าง

ก. ปฏิกิริยาการสลายตัวของสาร A และผลิตภัณฑ์ไม่ถูก ดูดซับ



สมมติว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของสาร ขณะถูกดูดซับ

$$-r, \text{ โมลสาร A / (เวลา) (พื้นที่)} = k_s \theta_A \quad (2.13)$$

และตามแบบจำลองการดูดซับแบบแลงเมียร์

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A) \quad (2.14)$$

รวมสมการ (2.13) และ (2.14) จะได้

$$-r = K_S K_A P_A / (1 + K_A P_A) \quad (2.15)$$

ระบบที่เป็นไปตามสมการ (2.15) อัตราเร็วปฏิกิริยาควรจะเป็นลำดับที่ 1 ที่ค่าความดันย่อยของ A น้อย ๆ และขณะที่ค่าความดันย่อย P_A เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ลำดับของปฏิกิริยาควรจะลดลงจนมีค่าเท่ากับศูนย์ ทำนองเดียวกันอัตราเร็วปฏิกิริยาควรเป็นลำดับที่ 1 ถ้าสาร A ถูกดูดซับน้อย หรือ ค่า K_A มีค่าประมาณศูนย์ และลำดับเป็นศูนย์ถ้าหากสาร A ถูกดูดซับอย่างมาก ลักษณะปฏิกิริยาเช่นนี้พบมากมากรณีปฏิกิริยาการสลายตัว

ข. ปฏิกิริยาการสลายตัวของสาร A และผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับ



สมมติฐาน

1. สาร A, B, C ถูกดูดซับทุกตัว
2. อัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณสาร A ขณะถูกดูดซับ
3. ขณะสาร A ถูกดูดซับ ไม่มีการแตกตัวกลายเป็นสารอื่น
4. ไม่คำนึงถึงปฏิกิริยาย้อนกลับ

ทำนองเดียวกันกับข้อ ก. โดยการใช้สมการดูดซับแบบแลงเมียร์ สัดส่วนของพื้นที่ผิวที่ถูกดูดซับโดยสาร A, B, C จะเป็นดังนี้

$$k_A [1 - \sum \theta] P_A = k_A \theta_A$$

เมื่อ $\sum \theta$ คือสัดส่วนของพื้นที่ผิวขณะถูกดูดซับด้วยสาร A, B และ C

$$\theta_A = K_A P_A [1 - (\theta_A + \theta_B + \theta_C)] = K_A P_A (1 - \sum \theta) \quad (2.16)$$

$$\theta_B = K_B P_B (1 - \xi \theta) \quad (2.17)$$

$$\theta_C = k_C P_C (1 - \xi \theta) \quad (2.18)$$

รวมสมการ (2.16), (2.17), (2.18) จะได้

$$\xi \theta = (1 - \xi \theta)(K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \quad (2.19)$$

ลบสมการ (2.19) ออกจาก 1 ทั้งสองข้าง แล้วจัดรูปใหม่ได้

$$(1 - \xi \theta) = 1 / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \quad (2.20)$$

เพราะว่า 1 โมเลกุลของสารเกิดปฏิกิริยาได้ 2 โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ และทั้งสองโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับ เพื่อความสมเหตุสมผลอาจกล่าวได้ว่าเกิด ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล A ขณะถูกดูดซับกับจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ดังนั้น

$$-r = k_s \theta_A (1 - \xi \theta) \quad (2.21)$$

รวมสมการ (2.16), (2.20), (2.21) เข้าด้วยกันจะได้

$$-r = k_s K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2 \quad (2.22)$$

กรณีมีสารเฉื่อย x และสามารถถูกดูดซับได้ด้วย จะปรากฏเทอม $K_x P_x$ ในส่วนหารของสมการ (2.22) กลายเป็น

$$-r = k_s K_A P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_x P_x)^2 \quad (2.23)$$

ค. ปฏิกิริยาโมเลกุลคู่



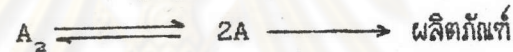
ใช้สมมติฐานอันเดียวกันกับข้อ ข. ยกเว้นสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาให้แปรตรงกับผลคูณของความเข้มข้นของสาร A และ B ขณะถูกดูดซับ สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาจะกลายเป็น

$$-r = k_s \theta_A \theta_B \quad (2.24)$$

รวมสมการ (2.16), (2.17), (2.20) และ (2.24) ได้ว่า

$$-r = k_s K_A K_B P_A P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2 \quad (2.25)$$

ง. ปฏิกิริยาการดูดซับ และการคาย ประกอบกับมีการสลายตัวของโมเลกุลสารตั้งต้นขณะถูกดูดซับ



สมมติว่า A แยกตัวเป็นอะตอมขณะถูกดูดซับ และรวมกันกลายเป็นโมเลกุลคายออกไปปรากฏการณ์เกิดขึ้นในลักษณะนี้ได้ จะต้องสมมติว่าโมเลกุลของแก๊ส ต้องถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี 2 จุดว่างไว้ในการทำงานปฏิกิริยาอยู่ติดกัน เมื่อสัดส่วนการดูดซับสูงพอสมควร จำนวนคู่จุดที่ว่างไว้ในการทำงานปฏิกิริยาติดกัน จะแปรโดยตรงกับกำลังสองของ จำนวนจุดที่ว่างไว้ในการทำงานปฏิกิริยา 1 จุด

อัตราการดูดซับ มีค่า

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{ads} = k P_A (1 - \theta_A)^2 \quad (2.26)$$

สมมติว่าการคายเกิดขึ้นจากการใช้อะตอมที่ถูกดูดซับ 2 อะตอมใกล้เคียงกัน

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{des} = k'_A \theta_A^2 \quad (2.27)$$

ณ สภาวะสมดุล, $k_A P_A (1 - \theta_A)^2 = k'_A \theta_A^2$ และ



$$\theta_A = (K_A P_A)^{1/2} / \{1 + (K_A P_A)^{1/2}\} \quad (2.28)$$

สมการ (2.28) สามารถใช้ได้ทั้งกรณีอะตอมถูกดูดซับเคลื่อนที่บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทุก ๆ สัดส่วนการดูดซับ (11) และกรณีที่อะตอมไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ ที่ค่าสัดส่วนการดูดซับ, θ_A , น้อย ๆ ที่ค่า θ_A สูง ๆ อาจมีบางจุดที่ไม่ถูกดูดซับและไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ สมการการดูดซับแต่ละแบบจะขึ้นอยู่กับว่าอะตอมเคลื่อนที่ได้หรือไม่ และการดูดซับมากหรือน้อย

อัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจเป็นลำดับที่ 1 หรือ 2 เมื่อเทียบกับการแตกตัวของสารขึ้นอยู่กับสถานะแวดล้อมขณะนั้น

$$\text{ถ้า } -r = k_S \theta_A \text{ แทนค่า } \theta_A \text{ จากสมการ (2.28)}$$

$$-r = k_S (K_A P_A)^{1/2} / \{1 + (K_A P_A)^{1/2}\} \quad (2.29)$$

ในทางกลับกัน ถ้า

$$-r = k_S \theta^2 = k_S K_A P_A / (1 + \sqrt{K_A P_A})^2 \quad (2.30)$$

ถ้า 2 อะตอมของ A ทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องกับ B และถือว่าผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับน้อยมาก แล้ว

$$-r = k_S \theta_A^2 \cdot \theta_B = k_S K_A K_B P_A P_B / (1 + \sqrt{K_A P_A} + K_B P_B)^2 \quad (2.31)$$

ตัวอย่างการดูดซับแล้วแตกตัวกลายเป็นอะตอม ได้แก่ การดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ด้วยโลหะเกือบทุกชนิด อย่างไรก็ตามในปฏิกิริยาไฮโดรเจนเช่น เรานพบว่าลำดับปฏิกิริยาจะประมาณเท่ากับ 1 เทียบกับแก๊สไฮโดรเจนมากกว่าลำดับเศษส่วน สมการ (2.32) แสดงให้เห็นว่า ถ้าแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัวสลายกลายเป็นอะตอม ปฏิกิริยาจะเป็นลำดับที่ 1 เทียบกับแก๊สไฮโดรเจน (เมื่อให้ A คือแก๊สไฮโดรเจน) ถ้าสาร A ถูกดูดซับน้อยกว่าสารมาก ๆ

จ. ปฏิกิริยาการดูดซับแก๊ส 2 ชนิดบนจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาต่างจุดกัน



กรณีนี้ สาร A และ B ถูกดูดซับอย่างอิสระแก่กันบนจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาต่างจุดกัน และการดูดซับของ A และ B ยังเป็นไปตามสมการแลงเมียร์

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A) \quad (2.32)$$

$$\theta_B = K_B P_B / (1 + K_B P_B) \quad (2.33)$$

ถ้าอัตราเร็วปฏิกิริยาแปรตรงกับผลคูณระหว่างโมเลกุลสาร A และสาร B ที่ถูกดูดซับ และจุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยากระจายแบบปกติแล้ว

$$-r = k_s K_A P_A K_B P_B / (1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B) \quad (2.34)$$

ลักษณะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้ มีน้อยกว่ากรณีเกิดการแข่งขันการดูดซับ ณ จุดที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาอันเดียวกัน แต่ก็มีบางปฏิกิริยาแสดงลักษณะว่าเกิดการดูดซับทั้งสองลักษณะพร้อม ๆ กัน

2.5.2.2 แบบจำลองกลไกของรีเดียม (Rideal model)

ปี 1939 รีเดียมได้เสนอกลไกปฏิกิริยาว่า ปฏิกิริยาบางชนิดอาจเกิดขึ้นได้ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่อยู่ในแก๊สเฟส กับอะตอมหรือโมเลกุลของอีกสารตั้งต้นหนึ่ง หรือชนิดเดียวกัน ขณะถูกดูดซับทำปฏิกิริยากัน โมเลกุลจากแก๊สเฟสอาจเข้าทำปฏิกิริยา โดยการชนหรือถูกดูดซับด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่มีกลไกลักษณะนี้บางครั้งอาจเรียกว่าเป็นแบบแลงเมียร์-รีเดียม (Langmuir-Rideal), รีเดียม (Rideal) หรือรีเดียม-ไอลด์ (Rideal-Eldy) มีปฏิกิริยาเพียงไม่กี่ชนิดที่มี กลไกลักษณะดังกล่าว ได้แก่ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอธิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเงิน ปฏิกิริยาไฮโดรเจเนชัน เอธิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (11)

ตามกลไกของรีเดียลที่สมมติฐานอย่างอื่น ยังคงเป็นไปตามสมมติฐานของ แลงเมียร์-ไฮเซนวูด พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล B ที่ถูกดูดซับกับโมเลกุล A ที่อยู่ในแก๊สเฟส สมการอัตราเร็วจะเป็น

$$-r = k_s \theta_B \cdot P_A \quad (2.35)$$

ในที่นี้ให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นสาร C และทั้ง A, B, C ถูกดูดซับได้หมดดังนั้นจะได้ว่า θ_B มีค่าตามสมการ (2.17) สมการ (2.35) จะกลายเป็น

$$-r = k_s K_B P_B P_A / (1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C) \quad (2.36)$$

2.5.2.3 แบบจำลองกลไกที่ปฏิกิริยาถูกควบคุมเป็นปฏิกิริยาควบคุม (adsorption control)

กรณีปฏิกิริยาถูกควบคุม ด้วยปฏิกิริยาการดูดซับสารตั้งต้น อัตราเร็วปฏิกิริยารวมจะมีค่าเท่ากับอัตราการดูดซับสารตั้งต้น สมการที่นิยมใช้อธิบายอัตราการดูดซับแบบเคมี คือสมการอีโลวิช (Elovich equation) ดังสมการ

$$dn_s/dt = a \exp(-\alpha \theta/RT) \quad (2.37)$$

เมื่อ a เป็นค่าคงที่ α เป็นเทอม แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกระตุ้นกับสัดส่วนการดูดซับสารบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ตามสมการ

$$E_s = (E_s)_0 + \alpha \theta$$

2.5.2.4 พลังงานกระตุ้นปรากฏ (Apparent Activation Energies)

เป็นที่เข้าใจกันดีว่า พลังงานกระตุ้นหาได้จากการหาค่าความชัน จากกราฟความสัมพันธ์แบบลอเรนเนียงส คือกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟังก์ชันลอการิทึมของอัตราเร็วปฏิกิริยา กับส่วนกลับของอุณหภูมิ ถ้าสมการอัตราเร็วปฏิกิริยามีความยุ่งยากดังสมการ (2.22) และสมการ (2.25) พลังงานกระตุ้นที่หาได้จะไม่ใช่ค่าพลังงาน

กระตุ้นของค่าคงที่สมการอัตราเร็วปฏิกิริยา แต่จะเป็นผลรวมค่าพลังงานกระตุ้น ที่มาจากค่าคงที่อื่นในสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาด้วยพลังงานกระตุ้นเช่นนี้เรียกว่า "พลังงานกระตุ้นปรากฏ" ตัวอย่างเช่น กรณีเช่น ก. ในหัวข้อ 2.5 ที่สัดส่วนการดูดซับน้อย ๆ สมการอัตราเร็วจะกลายเป็น

$$-r = k_s K_A P_A \quad (2.38)$$

ดังนั้น ค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะกลายเป็น $k_{exp} = K_s K_A$ เมื่อ k_s เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งถือว่าเป็นไปตามความสัมพันธ์แบบอาเรเนเนียส K_A คือค่าคงที่สมดุล ของการดูดซับซึ่งจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตามตัวคูณ $\exp(-\lambda / RT)$ เมื่อ λ คือความร้อนของการดูดซับ และถือว่าไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ (การดูดซับเช่นปฏิกิริยาคายความร้อน λ จะมีค่าเป็นบวก) ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่ของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่สังเกตได้จะกลายเป็น

$$k_{exp} = A e^{-(E_s - \lambda) / RT} \quad (2.39)$$

พลังงานกระตุ้นปรากฏ E_a ก็จะมีค่าเท่ากับ $E_s - \lambda$ เพราะ E_s และ λ ปกติจะมีค่าเป็นบวกเสมอ ดังนั้น E_a ก็จะมีค่าน้อยกว่า E_s ซึ่งคือค่าพลังงานกระตุ้นแท้จริงของสมการอัตราเร็ว

กรณีข้อ ข. ในหัวข้อ 2.6 ถ้าสาร C ถูกดูดซับอย่างมากเพียงสารเดียว สมการอัตราเร็วปฏิกิริยา ตามรูปสมการ (2.22) จะลดรูปกลายเป็น

$$-r = k_s K_A P_A / (K_C P_C)^2 \quad (2.40)$$

และค่าพลังงานกระตุ้นปรากฏ E จะมีค่า

$$-E_a = -E_s + \lambda_A - 2\lambda_C \quad (2.41)$$

เมื่อ λ_A , λ_C คือ ความร้อนของการดูดซับแบบเคมีของสาร A และ C ตามลำดับ ปกติจะมีค่าเป็นบวก

พิจารณาปฏิกิริยาโมเลกุลคู่ ในหัวข้อ 2.6 ข้อ ค. เมื่อ
ผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับน้อยมาก สมการอัตราเร็วปฏิกิริยากลายเป็น

$$-r = k_s K_A K_B P_A P_B / (1 + K_A P_A + K_B P_B)^2 \quad (2.42)$$

พิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นปรากฏ, E_a . แต่ละกรณีย่อยดังนี้

- ถ้า A และ B ถูกดูดซับน้อยมาก สมการ (2.42) กลายเป็น

$$-r = k_s K_A K_B P_A P_B \quad (2.43)$$

$$-E_a = E_s + \lambda_A + \lambda_B \quad (2.44)$$

- ถ้า A ถูกดูดซับน้อยมาก, B ถูกดูดซับอย่างมาก

$$-r = k_s K_A P_A / K_B P_B \quad (2.45)$$

$$-E_a = E_s + \lambda_A - \lambda_B \quad (2.46)$$

- ถ้า A และ B ถูกดูดซับน้อย และมีสาร X ถูกดูดซับอย่างมาก

$$-r = k_s K_A K_B P_A P_B / (K_X P_X)^2 \quad (2.47)$$

$$-E_a = -E_s + \lambda_A + \lambda_B + 2 \lambda_X \quad (2.48)$$

จากกรณีย่อยสุดท้าย จะพบว่าถ้าในระบบมีสาร X อยู่ด้วย
และสามารถถูกดูดซับได้อย่างดี ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ค่าพลังงานกระตุ้นปรากฏจะมีค่า
เพิ่มขึ้น และถ้าเราย้อนกลับไปพิจารณาสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่มีความยุ่งยากมาก และไม่
สามารถจะลดรูปของสมการ ให้อยู่ในรูปของสมการยกกำลังได้แล้ว ค่าพลังงานกระตุ้นที่
ปรากฏย่อมจะเปลี่ยนไปตามค่า E_s และ λ ตามลักษณะของสมการ และยอมเปลี่ยนแปลง
ไปตามองค์ประกอบของแก๊สด้วย

จากแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ดังได้กล่าวมาแล้ว จะ
พบว่าสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาสามารถเขียนให้อยู่ในรูปทั่ว ๆ ไปได้ดังสมการ

$$-r = \frac{(\text{เทอมทางจลนพลศาสตร์})(\text{เทอมความต่างศักย์})}{(\text{เทอมการดูดซับ})} \quad (2.49)$$

เมื่อ n คือค่าคงที่ ผู้เสนอแนวความคิดดังแสดงในสมการ (2.49) นี้คือ Yang และ Hougen (20) ตามแบบจำลองกลไกของแลงเมียร์-ไฮเซนวูด แล้ว เทอมการดูดซับอยู่ในรูปทั่ว ๆ ไปเป็น

$$[1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + \dots + K_i P_i]^{-n}$$

บางครั้งสมการอัตราเร็วรูปเดียวกันอาจมาจากกลไกที่แตกต่างกัน ค่าคงที่ในสมการก็จะมีค่าความหมายแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับข้อสมมติฐานของแต่ละกลไก การเปรียบเทียบสมการอัตราเร็ว กับผลการทดลองกระทำได้หลายวิธีการ ขึ้นอยู่กับรูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา และข้อมูลที่น่าเสนอ การเลือกกลไกหรือสมการอัตราเร็วที่เป็นไปได้จะเริ่มต้นด้วยวิธีการหาว่า สารไหนอาจเป็นสารตั้งต้น หรือสารผลิตภัณฑ์มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นสารนั้น ๆ เปลี่ยนแปลง

จากความเป็นจริงที่ว่า มีแบบจำลองกลไกที่เสนอขึ้นมา มีหลาย ๆ แบบ แต่ละแบบอาจให้รูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยามากกว่าหนึ่งสมการ ที่สามารถนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้ ผู้ทำการทดลองอาจสรุปว่ากลไกที่แท้จริงของปฏิกิริยา คือกลไกที่แบบจำลองคณิตศาสตร์ให้ผลใกล้เคียงกับข้อมูลการทดลองมากที่สุด การสรุปเช่นนี้อาจมีความผิดพลาดเกิดขึ้นได้ บางกลไกที่มีความยุ่งยากเช่นปฏิกิริยาผันกลับได้จะทำให้ได้รูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่มีค่าคงที่ปรับค่าได้ (11) การปรับค่าคงที่อาจจะทำให้สมการเปลี่ยนแปลงให้ผลเปรียบเทียบกับข้อมูลการทดลองได้ดีซึ่งกลไกที่ได้ อาจจะไม่ใช่กลไกที่แท้จริง

การนำสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่ได้จากห้องปฏิบัติการ ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต้องกระทำด้วยความระมัดระวัง แม้ว่าสถานะของปฏิกิริยาเหมือนกัน รูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอาจเปลี่ยนแปลงตามคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น คุณสมบัติการดูดซับสารต่าง ๆ เปลี่ยนแปลงไป และบางครั้งการทดสอบปฏิกิริยาในสถานะการใช้งานในอุตสาหกรรมที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมาก อาจทำให้มีความผิดพลาดในข้อมูลการทดลอง ส่งผลให้มีความผิดพลาดในรูปสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติดี และใช้ในปฏิกิริยาอย่างง่าย ๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนซับพอร์ตที่ใช้ในปฏิกิริยา

ไฮโดรเจนชั้นแบบจำลองคณิตศาสตร์ทางจลนพลศาสตร์ที่มีการจดลิขสิทธิ์ไว้ มีประโยชน์อย่างมากในการเริ่มค้นหาแบบจำลองใหม่

ในแบบจำลองของแลงเมียร์-ไฮเซนวูด ซึ่งมีค่าคงที่ของการดูดซับ อาจเป็นไปได้ที่จะทำนายลักษณะทางจลนพลศาสตร์ โดยใช้ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ ที่ได้จากกรณีไม่มีปฏิกิริยา เพราะในสภาวะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น โมเลกุลจะถูกดูดซับบางส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา ด้วยสามัญสำนึกพื้นฐาน โมเลกุลที่ถูกดูดซับอย่างมาก ความแข็งแรงของพันธะการดูดซับอาจจะมากจนโมเลกุลหรืออะตอมนั้นไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ และกลายเป็นว่าเป็นการทำลายความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา กรณีมีความยุ่งยากมากมาย การเสนอความสัมพันธ์อย่างง่ายตามแบบแลงเมียร์-ไฮเซนวูด ก็มีประโยชน์ในการจัดเก็บข้อมูล และอาจให้ข้อเสนอแนะทางกายภาพ ซึ่งสามารถชี้แนะการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Preparation of Heterogeneous Catalyst) (11), (22), (23), (24), (25), (26), (27)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถือว่าเป็นส่วนที่สำคัญมากในการศึกษาเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา มีความอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ สิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสิ้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีก็เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละอย่างไป วิธีที่สำคัญคือ

2.6.1 การซึบ (Impregnation) เป็นวิธีที่ง่ายและใช้มากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

1. การซึบชนิดเปียก (Wet Impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือ โลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ รู้ได้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลัง ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลัง เป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ

2. การซบซนแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation to Incipient Wetness) เป็นวิธีที่สะดวกในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

2.6.2 การตกตะกอน (precipitation) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมรองลงมาจากวิธีการซบ แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่าจะสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีเจนวนร้อยละของโลหะสูงได้ ซึ่งวิธีการซบทำไม่ได้ การตกตะกอนมีอยู่ด้วยกัน 2 วิธี คือ

1. การตกตะกอนธรรมดา เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์อย่างเดียว วิธีการทำได้โดยเติมสารละลายที่เป็นโลหะเกลือลงในสารละลายพวกอัลคาไลไฮดรอกไซด์ (Alkaline Hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) ได้โลหะไฮดรอกไซด์หรือโลหะคาร์บอเนต ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ได้โดยทำให้ร้อนขึ้น

2. การตกตะกอนร่วม เช่นเดียวกันกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เพียงโลหะเกลือชนิดเดียว ต้องใช้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst Precursor)

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนคือ การควบคุมสภาวะในระหว่างเตรียม เช่น pH , อัตราการผสม , อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

ข้อได้เปรียบและเสียเปรียบของการเตรียมทั้ง 2 วิธี แสดงในตารางที่ 2.2

ในอุตสาหกรรมนิยมเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งวิธีการซบและการตกตะกอน ส่วนวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอื่น เช่น การหลอมตัวด้วยความร้อน (Thermal Fusion), ปฏิกิริยาเคมี , การระเหยของไอโลหะ เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะกับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น



ตารางที่ 2.2 แสดงข้อได้เปรียบและเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิบัติการแบบซึบกับแบบตกตะกอน

แบบซึบ	แบบตกตะกอน
1. เตรียมง่าย สะดวก สามารถควบคุมสถานะการทดลองง่าย	1. เตรียมยากกว่า การควบคุมสถานะการทดลองก็ยากกว่า
2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้จำกัด ขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ	2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้ตามต้องการ
3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมด้วยคุณสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวดักรองรับ	3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ อยู่ที่สภาวะระหว่างการเตรียม

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ลำดับต่อไปคือ

1. การล้าง เพื่อกำจัดสิ่งเจือปน ซึ่งไม่จำเป็นนักสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับ
2. การทำให้แห้ง สามารถทำได้ทั้งในเตาอบ หรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากมักนิยมทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว
3. การจัดรูป ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งาน แต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับ การจัดรูปอาจทำในช่วงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่ไม่ต้องการในตัวเร่งปฏิกิริยา และเป็นการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ต้องสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวด้วยความร้อนของผลึกมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้ว จะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งเกิดปฏิกิริยาลดลง
5. การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to Metal) เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์เคมี หรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะหลังการรีดักชันว่า โลหะนั้นว่องไวเพียงใด ถ้ารีดักชันแล้วตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูง สามารถลุกติดไฟเองได้ ควรทำการรีดักชันในเครื่องปฏิกรณ์เคมี

การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยผ่านแก๊สไฮโดรเจนหรือผ่านแก๊สไนโตรเจนตามไปด้วย นอกจากนี้อาจผ่านสารอื่นลงไปด้วยอีกแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของแก๊สที่ผ่านโลหะออกไซด์ต้องเร็วพอที่จะพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปได้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของการรีดักชัน

2.7 ตัวรองรับ (Support) (6), (28)

เนื่องจากปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว, ความพรุน

ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นผิว. ความสามารถในการต้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียว อาจจะไม่มีการจับยึดเหล่านี้ครบถ้วนในปฏิกิริยาบางชนิด ดังนั้นจึงมีการนำเอาสารที่เรียกว่า ตัวรองรับ มาใช้

คุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับ แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของตัวรองรับ (28)

1. Economic
 - (a) To reduce cost by extending an expensive catalyst
2. Mechanical
 - (a) To give mechanical strength
 - (b) To optimize bulk density
 - (c) To provide a heat sink or a heat source
 - (d) To dilute an overactive phase
3. Geometric
 - (a) To increase the surface area of a catalyst
 - (b) To optimize the porosity of a catalyst
 - (c) To optimize crystal and particle size
 - (d) To allow the catalyst particles to adopt the most favourable configuration
4. Chemical
 - (a) To react with the catalyst either to improve specific activity or to minimize sintering
 - (b) To accept or donate chemical entities possible via a spillover mechanism
5. Deactivation
 - (a) To stabilise the catalyst against sintering
 - (b) To minimize poisoning

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้ ต้องมีคุณสมบัติตามตารางที่ 2.3 มากหรือน้อยนั้น แล้วแต่ชนิดของตัวรองรับ ดังนั้นขึ้นอยู่กับผู้เลือกใช้ว่าจะยอมรับตัวรองรับชนิดใดในปฏิกิริยา

2.8 โพรโมเตอร์ (Promoter) (11)

โพรโมเตอร์เป็นสารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปริมาณที่ค่อนข้างน้อย แต่ช่วยเพิ่มความว่องไวของปฏิกิริยา , ทางเลือกของปฏิกิริยาและความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โพรโมเตอร์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

2.8.1. **เทกเจอร์ล โพรโมเตอร์ (Textural Promotor)** เป็นสารเนื้อเยื่อ ต้องมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับผลึกขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถกระจายไปทั่วตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างดี ไม่ทำปฏิกิริยาหรือเกิดสารละลายกับตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง ใส เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อป้องกันผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยารวมตัวกันเนื่องจากความร้อน ซึ่งนอกจากนี้แล้วเทกเจอร์ล โพรโมเตอร์มีผลทางด้านกายภาพต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

2.8.2. **สตรักเจอร์ล โพรโมเตอร์ (Structural Promoter)** จะเปลี่ยนแปลงประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีผลทางด้านเคมี คือ

- 1 อาจเปลี่ยนอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่แท้จริง
- 2 อาจเปลี่ยนพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา
- 3 อาจเปลี่ยนอันดับของปฏิกิริยา
- 4 อาจเปลี่ยนไอโซเทอร์มของการดูดซับ

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย