

บทที่ 4

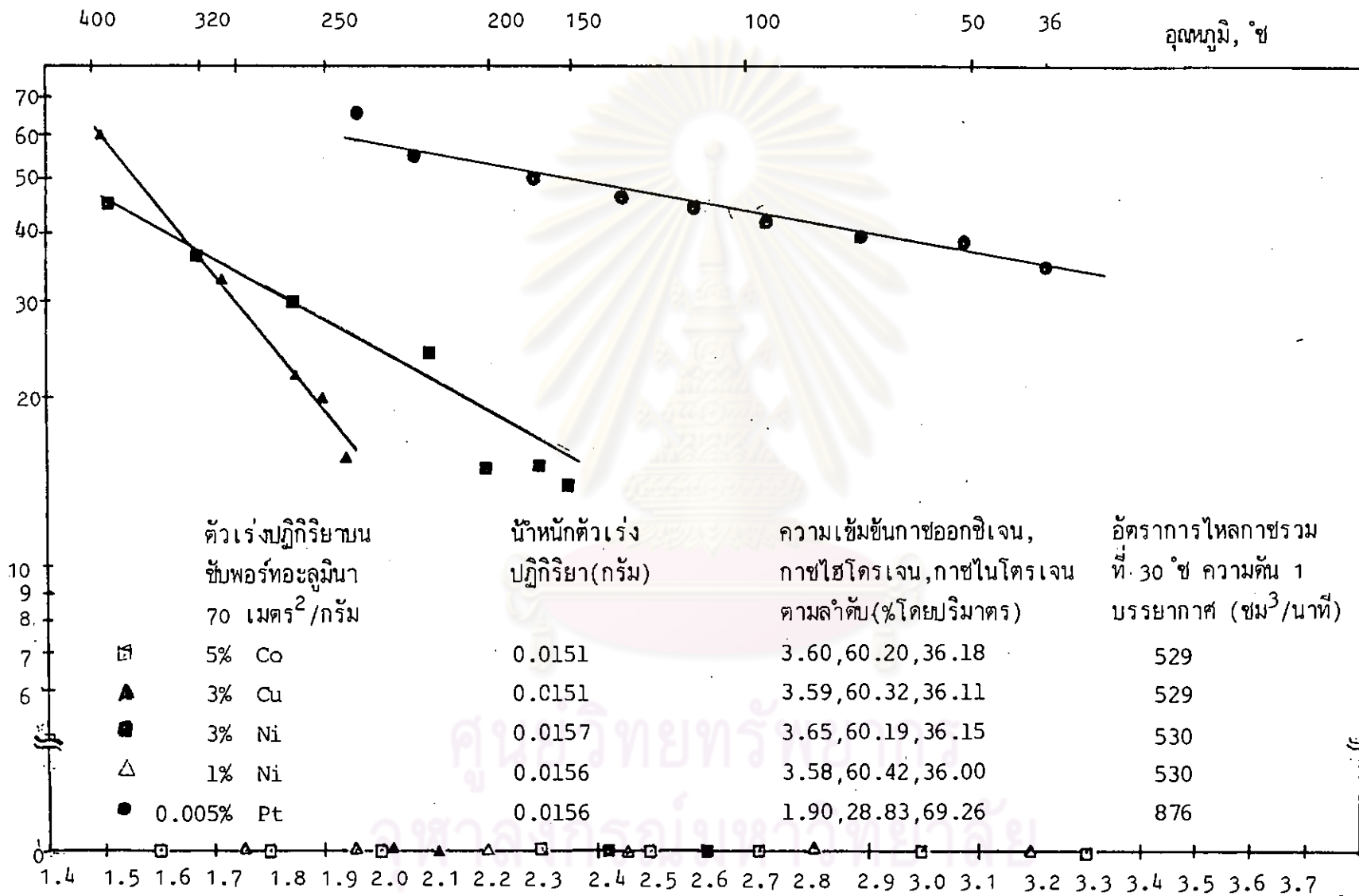
ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันลอการิทึมของค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของกาซออกซิเจนกับส่วนกลับของอุณหภูมิ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ และสภาวะการทดลองกล่าวคือน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการไหลของกาซและองค์ประกอบของกาซรวมเหมือนกัน ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ทองแดง และโคบอลต์ ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัม กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกแรก เราใช้ความเข้มข้นกาซออกซิเจน กาซไฮโดรเจน กาซไนโตรเจน ความเข้มข้น 3.60, 60.20, 36.20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรตามลำดับ อัตราการไหลของกาซรวมเข้าประมาณ 530 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา 150-200 เมช ตามระบบ Tyler น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.0155 กรัมเท่ากัน แสดงว่าสภาวะการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง นิกเกิล โคบอลต์ อยู่ในสภาวะเดียวกัน กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัม ความเข้มข้นของกาซออกซิเจน กาซไฮโดรเจน กาซไนโตรเจน 1.90, 28.83, 69.26 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรตามลำดับ อัตราการไหลกาซรวม 876 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที แสดงว่าค่าตัวประกอบเวลาหรือเวลาที่กาซสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่ากรณีแรก

พิจารณาจากกราฟรูปที่ 4.1 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพลาตินัมบนชั้นฟอรัทอะลูมินาช่วงอุณหภูมิที่ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นคือตั้งแต่ 36°C ขึ้นไป เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ทองแดง, โคบอลต์ ช่วงอุณหภูมิที่ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นคือ 150°C ขึ้นไป, 230°C ขึ้นไป ตามลำดับ และกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ไม่สังเกตเห็นการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมिन้อยกว่า 350°C จากผลการทดลองอันนี้เราสามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัม มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด ให้ผลทางด้านความปลอดภัยมากที่สุด และใช้พลังงานเกี่ยวข้องในช่วงเริ่มต้นน้อยสุดหรือเกือบไม่จำเป็นต้องใช้เลย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตรึงลงมาได้แก่ นิกเกิล, ทองแดงและสุดท้ายคือโคบอลต์ ตามลำดับ สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้คือ $\text{Pt} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co}$

พิจารณาผลทางด้านเศรษฐกิจ ดังได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 3.3 เราจะพิจารณาเพียงผลทางด้านราคาสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น เพราะถือว่าการเตรียมเป็นวิธี

สัดส่วนการเปลี่ยนรูปกาซออกซิเจน (%)



รูปที่ 4.1 แสดงสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกาซออกซิเจนที่อุณหภูมิต่างๆขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา 150-200 เมช

(1) × 10⁻³, K⁻¹

การเดียวกันแม้มีข้อปล้กย้อยต่างกันแต่ก็มีผลเปรียบเทียบทางเศรษฐกิจน้อยกว่าราคาของสารมาก ตามตารางที่ 4.1 เราพบว่า ราคาของสารที่ใช้เตรียมพลาตินัม นิเกิล, ทองแดง โดยเราจะไม่ พิจารณากรณีโคบอลต์ 10.50, 1.05, 0.18 บาท ต่อกรัม ตามลำดับ (ที่มา บริษัท เบคไทย กรุงเทพมหานครเคมีภัณฑ์ จำกัด เมื่อวันที่ 15 ธันวาคม 2528) จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัม ให้ผลทางด้านเศรษฐกิจราคาแพงที่สุด รองลงไปคือ นิเกิล และทองแดง เมื่อรวมผลทางด้าน เศรษฐกิจเข้าด้วย เราจะพบว่า เกิดการแข่งขันถึงความเหมาะสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัม และนิเกิล ส่วนทองแดงเราไม่พิจารณาถึงได้เลย เพราะเมื่อพิจารณาผลรวมทั้งหมดแล้ว ตัวเร่ง ปฏิกิริยานิเกิลดีกว่าเหมาะสมกว่าตัว เร่งปฏิกิริยาทองแดง

ตารางที่ 4.1 แสดงเปรียบเทียบราคาของสารเคมีที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่าง ๆ

สารเคมี	ราคา บาทต่อกรัม	ราคาเปรียบเทียบเมื่อให้ราคา สารเคมี $\text{CuSO}_4 = 1$ บาทต่อกรัม
CuSO_4	0.18	1.00
$\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.05	5.83
H_2PtCl_6	1050.00	5833.33

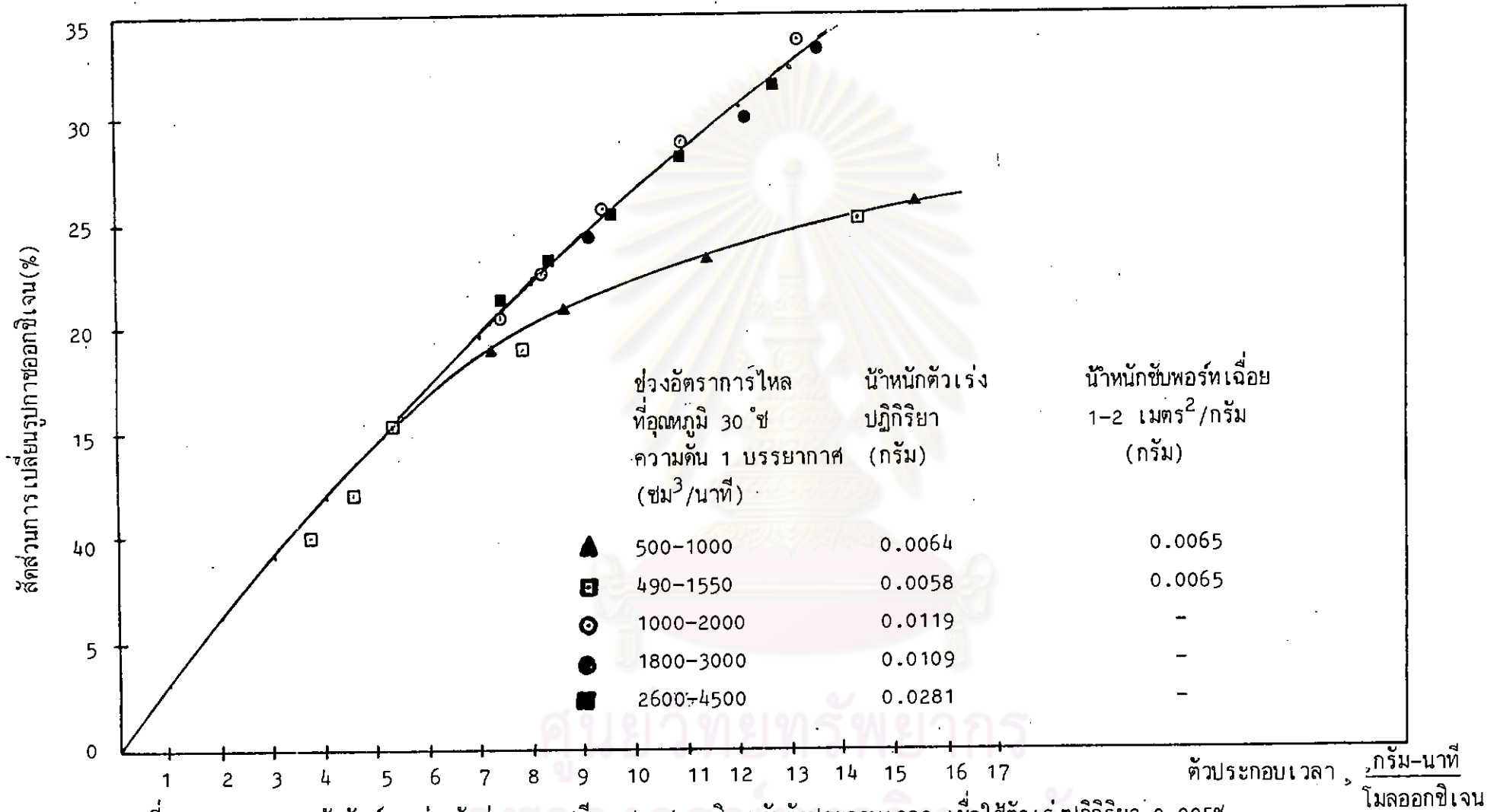
แม้จะพบว่าราคาสารเคมี $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มากกว่า CuSO_4 ถึง 5.83 เท่า ส่วนพลาตินัมกับ นิเกิล ราคาสารเคมีที่ใช้เตรียม มีค่ามากกว่าถึง 1000 เท่า เมื่อเปรียบเทียบผลทั้งหมดเข้า ด้วยกันแล้วจึงเกิดการแข่งขันกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัมและนิเกิลว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใด เหมาะสมที่สุด ตามหลักการที่เราวางเอาไว้ การจะตัดสินใจปัญหานี้เราต้องย้อนกลับไปดู กราฟ รูปที่ 4.1 เราจะพบว่าความเข้มข้นของนิเกิลบนซับพอร์ทอะลูมินาค่าสุดที่สามารถทำให้ปฏิกิริยา นี้เกิดขึ้นได้ คือ 3 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ความเข้มข้นของโลหะพลาตินัมบนซับพอร์ทอะลูมินาใช้เพียง 0.005 เปอร์เซ็นต์ เท่ากันก็สามารถทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ นั่นหมายความว่าปริมาณสารเคมี ที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัมใช้ในปริมาณเพียง 1 : 600 เท่า ของปริมาณสารเคมีที่ใช้ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัมมากกว่าของนิเกิลเพียง 1000 : 600 = 1.66 เท่า เท่านั้น เมื่อพิจารณาถึงด้านความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ความปลอดภัยในแง่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ที่ อุณหภูมิค่า และพลังงานที่เกี่ยวข้องในช่วงแรก จะพบว่า การกำจัดกาซออกซิเจนออกไปจาก บรรยากาศของกาซไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิค่าตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัมเหมาะสมที่สุด เพราะสามารถ

กำจัดกาซออกซิเจนออกไปจากบรรยากาศภายใต้ไฮโดรเจนได้ แม้ที่อุณหภูมิห้อง อันหมายถึงความว่องไวในการทำปฏิกิริยาดีกว่า พลังงานที่เกี่ยวข้องในช่วงแรกน้อยกว่า โอกาสความปลอดภัยมีมากกว่า และเป็นช่วงอุณหภูมิที่สนใจ เมื่อพิจารณาทางด้านราคาสารที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัมก็แพงกว่านิกเกิลเล็กน้อยเท่านั้น

ขั้นตอนต่อไปคือ หาปริมาณความเข้มข้นของโลหะพลาตินัมที่เหมาะสมบนขั้วพอร์ทและให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากโลหะพลาตินัมมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงอย่างมาก แม้ใช้ในปริมาณเพียงเล็กน้อย ถ้าเราใช้ปริมาณโลหะพลาตินัมมากขึ้นเรื่อยๆ ความร้อนที่คายออกมาจากปฏิกิริยานี้ก็จะมีมากตามไปด้วย การควบคุมอุณหภูมิภายในเบคกิ้งทำได้วิธีเดียวเท่านั้นคือการเพิ่มปริมาณกาซให้มากขึ้น เนื่องจากเตาปฏิกรณ์เคมีไม่มีระบบระบายความร้อนอื่นช่วย การกระทำเช่นนี้จะสิ้นเปลืองกาซโดยไม่จำเป็น และอัตราการไหลของกาซอาจเกินความสามารถของเครื่องมือวัดอัตราการไหลของกาซแบบมาโนมิเตอร์ที่สร้างขึ้นอีกประการหนึ่ง โลหะพลาตินัมมีราคาแพงมาก การใช้ในปริมาณมากๆ จะสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมาก ดังนั้นในที่นี้เราจะไม่ทำการทดลองในขั้นตอนนี้ และทำการทดลองหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะพลาตินัม โดยใช้ความเข้มข้นของโลหะพลาตินัม 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักรวม บนขั้วพอร์ทอะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 70 เมตร²/กรัม

ก่อนทำการทดลองหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ เราต้องทำการทดลองหาสภาวะการทดลองว่าสภาวะใดที่ไม่มีผลของการถ่ายเทความร้อน และมวลเข้ามาเกี่ยวข้องแล้วทำการทดลองเก็บข้อมูลที่สภาวะการทดลองนั้นๆ ซึ่งในการทดลองจริงๆ แล้ว เรากระทำการทดลองควบคู่ไปด้วยกัน แล้วใช้ข้อมูลในช่วงสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลการถ่ายเทความร้อนและมวลเกี่ยวข้องทำการวิเคราะห์หาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ต่อไป

พิจารณารูปที่ 4.2 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของกาซออกซิเจนกับค่าตัวประกอบเวลา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัม 0.005 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักรวมบนอะลูมินาขั้วพอร์ท ทุกสภาวะการทดลอง กระทำที่อุณหภูมิ 53 °ซ และอัตราส่วนความเข้มข้นของกาซเท่า ๆ กัน กล่าวคือ ความเข้มข้นของกาซออกซิเจน, กาซไฮโดรเจน, กาซไนโตรเจน เท่ากับ 2.08, 27.93, 69.99 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร นอกจากนี้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เท่ากันคือ 200-250 เมช ตามระบบ Tyler ต่างกันที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา-



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกาซออกซิเจนกับตัวประกอบเวลา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.005% Pt/Al₂O₃ 70 เมตร²/กรัม ขนาด 200-250 เมช ที่อุณหภูมิ 53 °ซ ความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นกาซออกซิเจน, กาซไฮโดรเจน, กาซไนโตรเจน 2.08, 27.93, 69.99 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร

ที่ใช้ และอัตราการไหลของกาซรวม ที่สภาวะการทดลอง 1 ใช้สัญลักษณ์ 0 แทนข้อมูล น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0.0058 กรัม รวมกับซับพอร์ตเฉื่อย ที่มีพื้นที่ผิวทั้งหมด 1-2 เมตร²/กรัม ขนาดเท่ากัน 0.0065 กรัม สภาวะการทดลองที่ 2 ใช้สัญลักษณ์ Δ แทนข้อมูล น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0064 กรัม รวมกับซับพอร์ตเฉื่อยชนิดเดียวกับสภาวะการทดลองที่ 1 0.0065 กรัม ทั้งสภาวะ การทดลอง 1 และ 2 ใช้อัตราการไหลของกาซรวม อยู่ในช่วง 490-1500 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที สภาวะการทดลองที่ 3,4,5 ใช้ น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0119, 0.0209, 0.0281 กรัม และอัตราการไหลของกาซรวมอยู่ในช่วง 1000-2000, 1800-3000, 2600-4500 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีตามลำดับ จากผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.2 นี้ จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงช่วงอัตราการไหลของกาซตั้งแต่ 490-4500 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาตามไปด้วย ทั้งนี้เพื่อต้องการทดสอบอัตราการไหลของกาซว่าช่วงใดบ้างที่ผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนไม่เกี่ยวข้อง การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาตามไปด้วยเพื่อให้ค่าตัวประกอบเวลาอยู่ในช่วงที่เราสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ หรืออยู่ในช่วงเดียวกัน จากผลการทดลอง เราพบว่าในช่วงอัตราการไหลของกาซรวมประมาณ 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาทีขึ้นไป ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยามาเกี่ยวข้อง เพราะว่าในช่วงนี้ที่ค่าตัวประกอบเท่ากันหรือเวลาที่กาซสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันแล้ว สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของกาซออกซิเจนเท่ากัน และในช่วงอัตราการไหลของกาซรวมต่ำกว่านั้น มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง เพราะว่าที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของกาซออกซิเจนไม่เท่ากัน โดยที่ช่วงอัตราการไหลของกาซรวมต่ำกว่า 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจนต่ำกว่า ในที่นี้เราจะต้องไม่ลืมว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาพลาสติกนั้นมันมีขนาดคงที่คือ 200-250 เมช ตามระบบ Tyler แสดงว่า การถ่ายเทมวลและความร้อนในที่นี้เป็นการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้นที่เราถือว่าไม่มีผลเข้ามาเกี่ยวข้อง

จากผลการทดลองดังกล่าวเราจะใช้ข้อมูลการทดลองในช่วงอัตราการไหลมากกว่า 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที มาทำการวิเคราะห์หาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์อย่างง่ายในรูปของสมการอัตราเร็วดังนี้

$$-r_{O_2} = k P_{O_2}^n \quad (4.1)$$

โดยหาค่า k และ n สำหรับสมการอัตราเร็วนี้ สำหรับค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ค่าความดันย่อยของกาซออกซิเจนต่างๆ หาได้จาก การตีฟเฟอเรนเชียลของสมการ

$$x_{O_2} = 5.042644 \times 10^{-4} + 0.031795(T.F.) - 5.21458 \times 10^{-4}(T.F.)^2 \quad (4.2)$$

สมการที่ 4.2 เป็นสมการแทนความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงของกาซออกซิเจน (x_{O_2}) กับค่าตัวประกอบเวลา (T.F.) ได้มาจากกระบวนการทางสถิติ และใช้เครื่องคำนวณคอมพิวเตอร์เข้าช่วย รายละเอียดแสดงไว้ในภาคผนวก ข

สมการที่ 4.2 เมื่อตีฟเฟอเรนเชียลแล้วจะได้

$$\frac{dx_{O_2}}{d(T.F.)} = 0.031795 - 10.42916 \times 10^{-4}(T.F.) \quad (4.3)$$

ซึ่งได้อธิบายเอาไว้ในหัวข้อ 3.3.1 แล้วว่า

$$\text{อัตราเร็วปฏิกิริยา} = \frac{dx_{O_2}}{d(T.F.)} \quad (4.4)$$

ด้วยการแทนค่า (T.F.) ต่างๆ ก็จะทราบค่า อัตราเร็วของปฏิกิริยา และจากผลการทดลองที่ T.F. ต่างๆ เราก็ทราบค่าความดันย่อยของกาซออกซิเจน นำค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ ที่ความดันย่อยของกาซออกซิเจนต่างๆ นี้ไปหาค่า k และ n ตามสมการ 4.1 ด้วยวิธีการทางสถิติ ผลการวิเคราะห์ แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 เป็นความสัมพันธ์ระหว่าง พังชันลอการิทึมของอัตราการเกิดปฏิกิริยา และพังชันลอการิทึมของความดันย่อยกาซออกซิเจน ค่าความชันก็คือค่า n และค่าจุดตัดแกนพังชันลอการิทึมของอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือค่าลอการิทึมของค่า k สำหรับรายละเอียดการวิเคราะห์ทางสถิติ แสดงไว้ในภาคผนวก ข ผลการวิเคราะห์เราได้ว่า

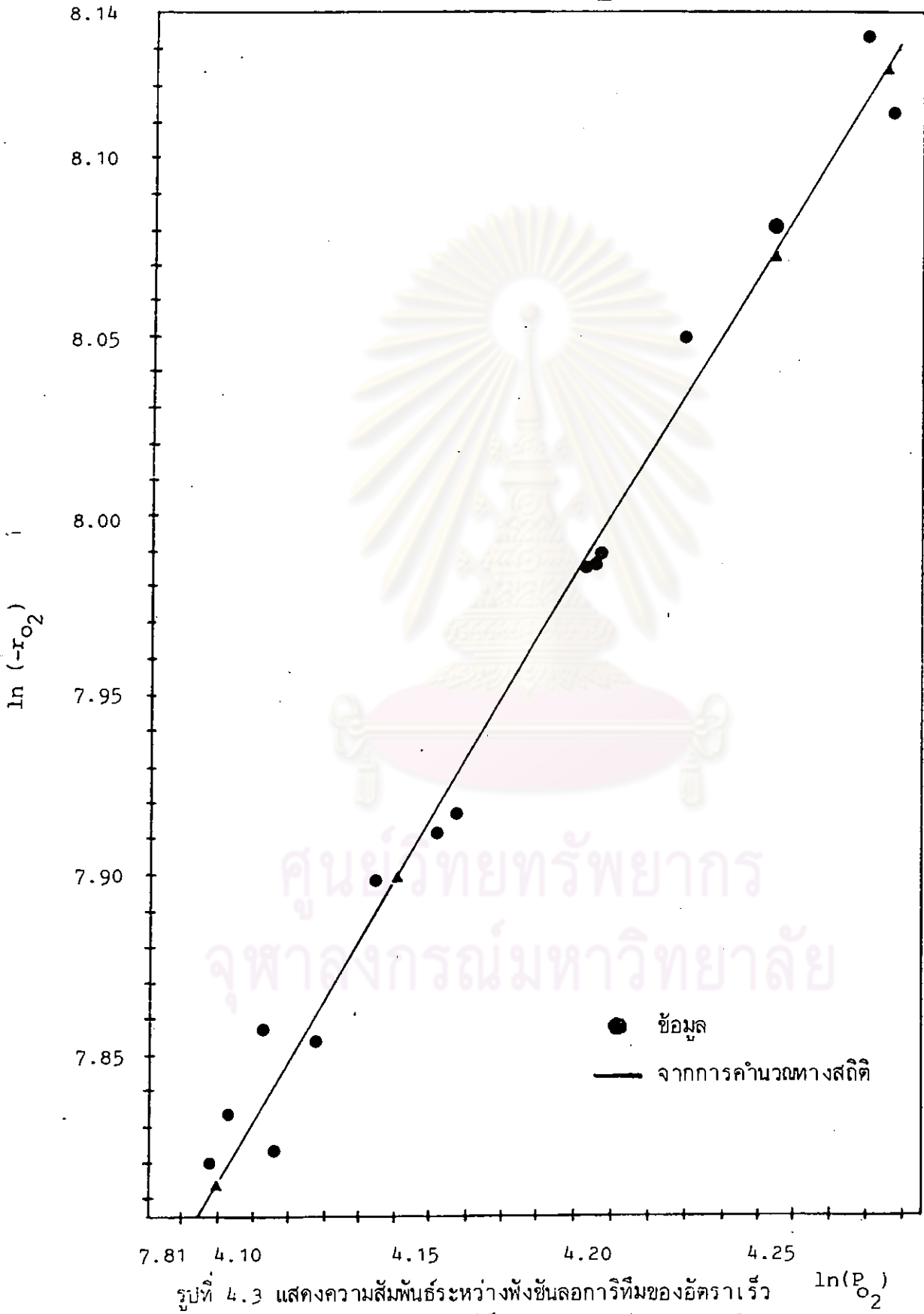
$$n = 1.7269 \quad (4.5)$$

$$k = 0.4803$$

$$\text{ค่าสถิติ} \quad F = 137.7130$$

ขั้นตอนต่อไป หาค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) และค่าคงที่ตามสมการอาเรเนียส ซึ่งมีรูปสมการเป็น

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (4.6)$$



รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันลอการิทึมของอัตราเร็ว
ปฏิบัติกับฟังก์ชันลอการิทึมของความดันย่อยกาซออกซิเจน

โดยการคำนวณค่า พลังงานกระตุ้น ได้โดยตรงจากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟังก์ชันลอการิทึม ของค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจนและส่วนกลับของอุณหภูมิ ในหน่วยของศาเคลวิน โดยเราต้องตั้งสมมติฐานว่า ค่า n ในสมการ 4.1 ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ผลการทดลองแสดงไว้ในรูปที่ 4.4 โดยทำการทดลองสองสภาวะการทดลอง สภาวะแรก ใช้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0142 กรัม ความเข้มข้นของกาซออกซิเจน, กาซไฮโดรเจน, กาซไนโตรเจน เท่ากับ 1.67, 20.58, 77.75 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรตามลำดับ อัตราการไหลของกาซรวม 2016 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ช่วงอุณหภูมิ 29-222 °ซ สภาวะการทดลองที่สอง ใช้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0190 กรัม อัตราการไหลของกาซรวม 2066 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ความเข้มข้นของกาซออกซิเจน, กาซไฮโดรเจน, กาซไนโตรเจน 1.87, 20.99, 77.14 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตร ตามลำดับ ช่วงอุณหภูมิ 33-100 °ซ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา 200-250 เมช

จากกราฟรูปที่ 4.4 เราจะได้ว่า

$$\text{ค่าความชันของกราฟ} = 597 = \frac{E_a}{R}$$

ดังนั้นขนาดของ $E_a = 1187$ คาลอรี/กรัมโมล

นำกลับไปแทนค่าในสมการ 4.6 เราจะได้

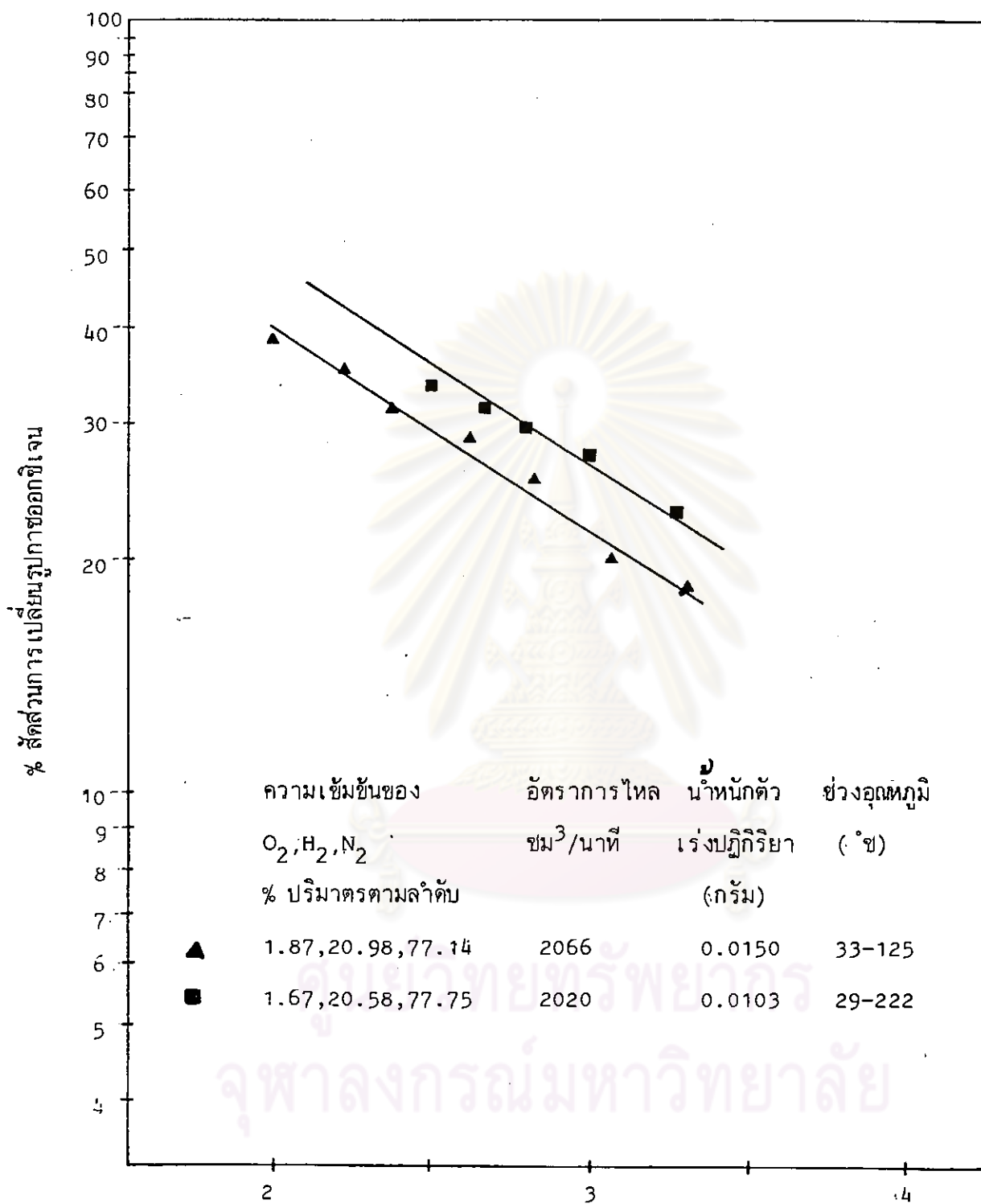
$$0.4803 = A \exp(-1187 / RT) \quad (4.7)$$

เนื่องจากค่า k ที่เราทำได้ เป็นค่า k ที่อุณหภูมิ 53 °ซ ดังนั้น เราจะหาค่า A ในสมการ 4.7 ได้

$$A = 2.9979$$

ดังนั้นรูปแบบของสมการอัตราเร็ว ตามสมการ 4.1 ที่สมบูรณ์สำหรับการทดลองในที่นี้คือ

$$-r_{O_2} = 2.9979 \exp(-1187/RT) P_{O_2}^{1.7269} \quad (4.8)$$



รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันลอการิทึมของเปอร์เซ็นต์สัดส่วน $\frac{1}{T} \times 10^3, K^{-1}$
การเปลี่ยนรูปกาซออกซิเจนกับส่วนกลับของอุณหภูมิเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
0.305% Pt/Al₂O₃ 70 เมตร²/กรัม ขนาด 200-250 เมช