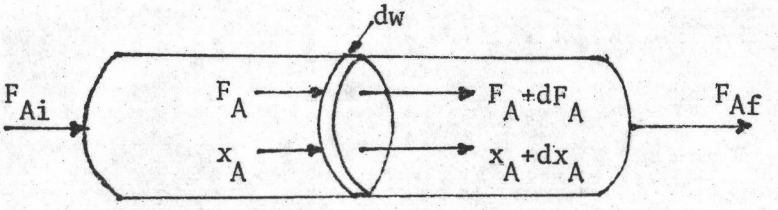
หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะที่สำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาคือความว่องไวในขบวนการคะตะไลติก การเลือกวิธีในการศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาโดยเฉพาะเงื่อนไขต่าง ๆ ที่ใช้ในขบวนการนั้น (13)

4.1 การวัดค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาจากการทดลอง (2,7,14)



รูปที่ 4.1 แสดงเตาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดหยุดนิ่งที่มีการไหลเป็นแบบปลัก (plug flow)

พิจารณาในส่วนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย ๆ ,dw ในรูปที่ 4.1 มีการเปลี่ยนแปลงการไหลของสาร A เป็น dF_A เนื่องจากการทำปฏิกิริยามีค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารเปลี่ยนแปลงไป dx_A จากการทำสมดุลย์มวลสารของสาร A รอบ dw ที่สภาวะไม่ขึ้นกับเวลา (steady state) จะได้ว่า

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_w)dw \qquad (4.1)$$

เมื่อ F_A = อัตราการไหลเข้าเชิงมวลของสาร ในส่วนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

r_w = อัตราเร็วปฏิกิริยาของสารต่อ หน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

จากนิยามสัดส่วนการเปลี่ยนรูป

$$x_A = \frac{F_{Ai} - F_A}{F_{Ai}} \qquad (4.2)$$

หรือ $$F_A = F_{Ai} - F_{Ai}x_A \quad (4.3)$$

$$dF_A = d\left[F_{Ai}(1-x_A)\right] \quad (4.4)$$

แทนค่าสมการ (4.4) ในสมการ (4.1) ได้ว่า

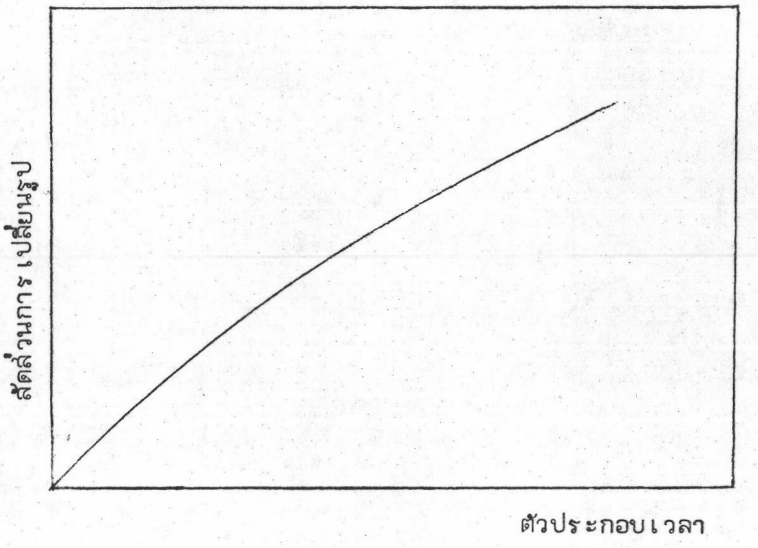
$$F_{ai}\, dx_A = (-r_w)\, dw$$

หรือ $$(-r_w) = F_{Ai}\frac{dx_A}{dw} \quad (4.5)$$

เนื่องจาก F_{Ai} คงที่ ดังนั้นสมการ (4.5) เขียนใหม่ได้ว่า

$$(-r_w) = \frac{dx_A}{d\, w/F_{Ai}} \quad (4.6)$$

สมการ (4.6) แสดงให้เห็นว่า ถ้ามีความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับค่าตัวประกอบเวลา $(^{W}/_{F_{Ai}})$ ค่าความชันของความสัมพันธ์นี้ก็คืออัตราเร็วปฏิกิริยา ดังนั้นในการทดลองข้อมูลที่ต้องการคือ ค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารที่สนใจ กับค่าตัวประกอบเวลา เทียบกับสารที่สนใจนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูป และค่าตัวประกอบเวลา แสดงตัวอย่างในรูปที่ 4.2 (2, 7) ถ้าค่าตัวประกอบเวลาเท่ากับศูนย์หรืออัตราการไหลของสารมาก ๆ แล้วสัดส่วนการเปลี่ยนรูปจะมีค่าเท่ากับศูนย์หรือเข้าใกล้ศูนย์



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับค่าตัวประกอบเวลา

4.2 การกำจัดผลของการถ่ายเทมวลสารและความร้อนในการทดลอง (15)

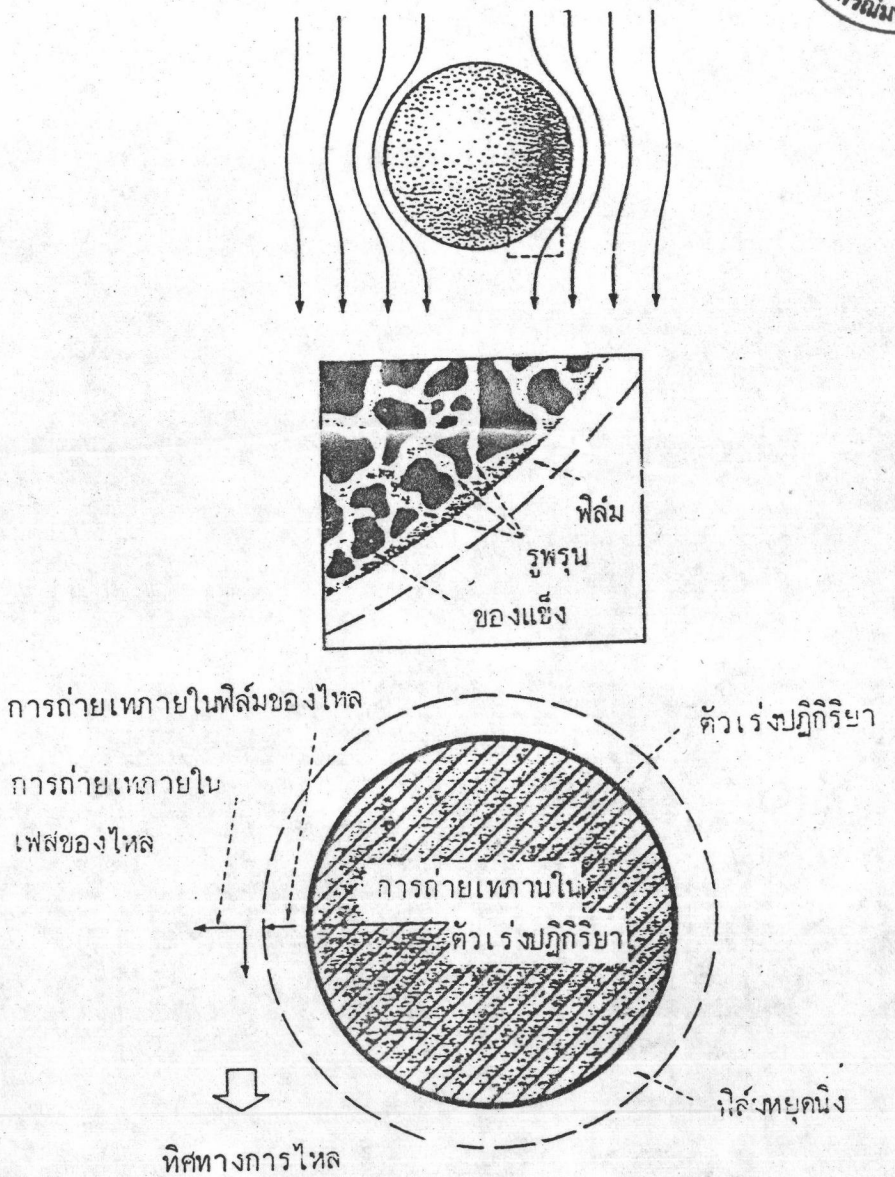
ในการทดลองหาค่าอัตราเร็วปฏิกิริยา ถ้าผลของการถ่ายเทมวลสารและความร้อนเกี่ยวข้อง ส่มการอัตราเร็วปฏิกิริยาจะมีความผิดพลาด ดังนั้นการทดลองต้องกระทำในสภาวะไม่มีผลของการถ่ายเทมวลสาร และความร้อนเกี่ยวข้อง

ปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในเตาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาขณะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ได้แก่ การถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา (intrapaticle or intrapellet transport) การถ่ายเทผ่านกาซฟิล์มระหว่างเฟสของไหลไปยังผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา (interphase transport) และการถ่ายเทภายในเฟสของไหลเอง (intrareactor transport) ปรากฏกรณ์สองชนิดหลังอาจเรียกว่า ปรากฏการณ์การถ่ายเทภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้ามีความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร (concentration gradients) และอุณหภูมิ (tempurature gradient) ระหว่างเฟสของไหลขาเข้าและขาออกจากเตาปฏิกรณ์เคมี ลักษณะเช่นนี้เป็นความแตกต่างในแนวแกนเตาปฏิกรณ์ (axial gradients) และถ้าความแตกต่างเหล่านี้เป็นผลเนื่องมาจากทำให้เกิดการถ่ายเทมวลสาร และความร้อนแบบการพาหรือการแพร่ ปรากฏการณ์นี้เป็นปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในเฟสของไหล

จากความคิดที่ถือกันว่าที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราการไหลมีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้นจะเกิดฟิล์มบาง ๆ รอบตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความแตกต่างระหว่างความเข้มข้น หรืออุณหภูมิเกิดขึ้นระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของไหลภายในฟิล์มบาง ๆ นั้น ปรากฏการณ์นี้เป็นปรากฏการณ์การถ่ายเทผ่านฟิล์ม

เป็นที่ทราบกันว่า ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีรูพรุนหรือช่องทางมากมายให้ของไหล ไหลผ่านหรือแพร่เข้าไปได้ เมื่อมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะโครงสร้างเหล่านี้จะมีส่วนต้านทานการไหลของของไหล ดังนั้นอาจจะทำให้เกิดความแตกต่างความเข้มข้นและอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นปรากฏการณ์ถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.3 แสดงปรากฏการณ์ถ่ายเทที่เกิดขึ้น ภายในเครื่องปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น (26)

4.3 การหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลต่อการถ่ายเทมวล และ ความร้อนเกี่ยวข้อง โดยวิธีทำการทดลอง (4), (17)

อาศัยหลักการที่ว่า ถ้าการถ่ายเทมวลและความร้อนไม่มีผลเกี่ยวข้องต่อสภาวะการทดลองแล้ว เมื่อเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time) เท่ากันแล้ว สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้นหรืออัตราเร็วปฏิกิริยาของสารตั้งต้นย่อมมีค่าเท่ากัน เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาอาจใช้ค่าตัวประกอบเวลาแทนได้ เพราะเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างปริมาตรเตาปฏิกรณ์เคมีต่ออัตราการไหลเชิงปริมาตร ซึ่งความสัมพันธ์กับค่าตัวประกอบเวลามีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของกาซเชิงมวล (7)

ความสัมพันธ์อีกประการหนึ่งที่สามารถบ่งชี้สภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลสาร และความร้อนเกี่ยวข้องคือ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเร็วเชิงเส้น (linear velocity) กับสัดส่วนการเปลี่ยนรูปคือ เมื่อค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน การถ่ายเทมวลสารและความร้อนไม่มีผลเกี่ยวข้อง ถ้าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารเท่ากันไม่ว่าค่าความเร็วเชิงเส้นจะมีค่าเท่าใด

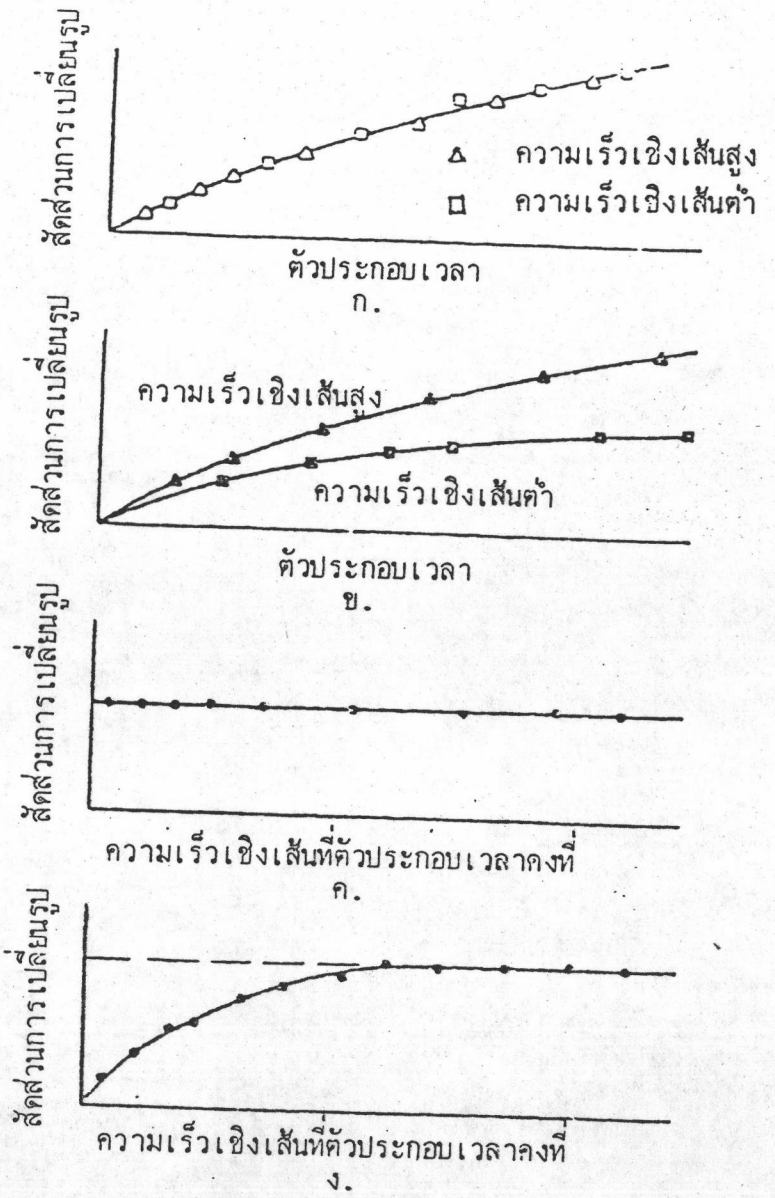
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูป และค่าตัวประกอบเวลาที่ค่าความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่าง ๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน

4.4 การหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง โดยวิธีคำนวณจากสมการยีดจำกัด (7), (16)

สมการยีดจำกัดที่จะกล่าวถึงในที่นี้ สามารถใช้ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดเดียว หรือเตาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดหยุดนิ่ง จะกล่าวถึงสมการยีดจำกัดของแต่ละปรากฏการณ์เรียงลำดับดังนี้

4.4.1 สมการยีดจำกัดสำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา ถือว่ามีอุณหภูมิคงที่ ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาที่วัดได้ จะแตกต่างจากค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาแท้จริง กรณีไม่มีความแตกต่างความเข้มข้นในภายในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิน 5 เปอร์เซนต์



รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและค่าตัวประกอบเวลาที่ค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน (17)

ก. อาจจะไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้อง

ข. มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง

ค. อาจจะไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

ง. มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้องที่ความเร็วเชิงเส้นต่ำ ๆ

$$\phi = \frac{(-r)\, r_p^2}{DeC_s} < \frac{1}{n} \qquad (4.7)$$

โดยที่ $(-r)$ = อัตราเร็วปฏิกิริยาที่สังเกตได้ต่อหน่วยปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา

r_p = รัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา

De = สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (effective diffusivity)

C_s = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

n = ลำดับรวมของปฏิกิริยา

และความแตกต่างของอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลทำให้ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาจากการทดลอง แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาแท้จริง กรณีอุณหภูมิคงที่ตลอดตัวเร่งปฏิกิริยาเกิน 5 เปอร์เซ็นต์ เมื่อ

$$\frac{\Delta H(-r) r_p^2}{\lambda_b T_s} < \frac{T_s R}{E_s} \qquad (4.8)$$

โดยที่ ΔH = ค่าความเร็วของปฏิกิริยา

R = ค่าคงที่ของกาซ

E_s = พลังงานกระตุ้นแท้จริงของปฏิกิริยา

T_s = อุณหภูมิที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

λ_b = ค่าความนำความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.2 ส่วนการยึดจำกัด สำหรับปรากฏการณ์ถ่ายเทผ่านฟิล์มระหว่างเฟสของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้ผิดพลาดไม่เกิน 5 เปอร์เซ็นต์จากค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาแท้จริง เมื่อ

$$\frac{\Delta H(-r) r_p}{hT_b} < \frac{0.15\, RT_b}{E_s} \qquad (4.9)$$

h = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนแบบการพา

T_b = อุณหภูมิของเฟสของไหล

ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารตั้งต้น ระหว่างเฟสของไหลกับผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาไม่คำนึงถึงได้ ถ้า

$$\frac{(-r)\, r_p}{C_b k_c} < \frac{0.15}{n} \qquad (4.10)$$

k_c = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล

C_b = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเฟสของไหล

4.4.3 สมการยึดจำกัดสำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทในเฟสของไหล

ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยามีความผิดพลาดไม่เกิน 5 เปอร์เซนต์ จากกรณีอุณหภูมิคงที่ เมื่อการไหลแบบปลัก และไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้นและอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา และระหว่างเฟสของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยาสมการยึดจำกัด เป็น

$$\frac{\Delta H(-r)_b R_o^2}{\lambda_e T_w} < \frac{0.4\, R\, T_w}{E} \qquad (4.11)$$

เมื่อ $(-r)_b$ = อัตราเร็วปฏิกิริยาต่อหน่วยปริมาตรของเบด

T_w = อุณหภูมิที่ผนังเตาปฏิกรณ์เคมี

λ_e = ความนำความร้อนประสิทธิผล (effective thermal conductivity)

R_o = รัศมีของเตาปฏิกรณ์เคมี

และสภาวะการไหลจะเป็นแบบปลัก หรือไม่มีการกระจายมวลสาร ในแนวแกนเตาปฏิกรณ์เคมี เมื่อ

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20\, n}{P_{e_a}} \ln \frac{C_i}{C_f} \qquad (4.12)$$

โดยที่ L = ความสูงของเบด

d_p = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา

C_i = ความเข้มข้นขาเข้าของสารตั้งต้น

C_f = ความเข้มข้นขาออกของสารตั้งต้น

P_{e_a} = ตัวเลขเพกเลต (Pleclet number)

$= \bar{U} d_p / D_a$

D_a = สัมประสิทธิ์การกระจายในแนวแกนเตาปฏิกรณ์เคมี

$\bar{U}$ = ความเร็วเฉลี่ยของของไหล

ตามปกติแล้วไม่นิยมใช้สมการจีดจำกัดคำนวณหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนโดยตรง นิยมใช้สำหรับทดสอบสภาวะการทดลองนั้น ๆ ว่ามีผลของการถ่ายเทมวลสาร และความร้อนเกี่ยวข้องด้วยหรือไม่ เพราะการกระทำในลักษณะหลังสะดวกกว่า