

บทที่ 2

ทฤษฎี

การเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (15, 16)

ในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งที่ต้องนำมาพิจารณา ประกอบด้วย 3 ส่วน คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สิ่งที่จะต้องนำมาพิจารณาในการเลือก เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity) การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity) และคุณสมบัติอื่นๆ ที่ค่านั้น ได้แก่

1.1. ธรรมชาติขององค์ประกอบทางเคมี

องค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย องค์ประกอบหลัก (Major Component) และองค์ประกอบรอง (Minor Component) ซึ่งธรรมชาติขององค์ประกอบหลักที่จะต้องพิจารณา ได้แก่ รูปแบบของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Activity Patterns) ค่าความร้อนของการดูดซับ (Heat of Adsorptions) รูปทรงทางเรขาคณิตของพื้นผิว (Geometry) ธรรมชาติของการดูดซับทางเคมี (Nature of Chemisorption Complexes) เป็นต้น และองค์ประกอบรองจะพิจารณาจากกลไกของการเกิดปฏิกิริยา หรือการลองผิดลองถูก เป็นต้น

1.2. ผลกระทบของตัวเติมแต่ง

ตัวเติมแต่งที่เกี่ยวข้องในส่วนนี้ ได้แก่ ตัวขัดขวาง (Inhibitor) และ ตัวช่วยเสริม (Promoter) เป็นต้น

ตัวช่วยเสริม ; เป็นการเติมสารปริมาณน้อยๆ ลงไปในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มคุณสมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ความเสถียร เป็นต้น ตัวช่วยเสริมแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ Textural Promoters และ Structural Promoters สำหรับ Textural Promoters เป็นสารเติมแต่งที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เป็นสารที่ช่วยยับยั้งการเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering) ตัวอย่างเช่น การเติมสารอลูมินาปริมาณเล็กน้อยลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก สำหรับ

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนีย หรือการเติมซิงค์โครไมท์ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์บนโครเมียม สำหรับการสังเคราะห์เมทานอล เป็นต้น

1.3. ความเสถียร

ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ความคงทนต่ออุณหภูมิ (Thermal Stability) ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical Strength) อายุการใช้งาน (Life-time) ความต้านทานการเกาะของสารพิษ (Poisoning Resistance) เป็นต้น

ความคงทนต่ออุณหภูมิ ; ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีความคงทนต่ออุณหภูมิสูงได้ ไม่เสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อกระทำที่อุณหภูมิสูง

ความแข็งแรงเชิงกล ; เป็นคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทนทานต่อการกระแทก การขัดสี การชน ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา ; ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องมีอายุการใช้งานนาน ไม่เสื่อมสภาพง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ (Regenerate) ได้ง่าย

ความต้านทานการเกาะของสารพิษ ; เป็นคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกข้อหนึ่งที่ต้องพิจารณา ทั้งนี้เนื่องจากการเกาะของสารพิษบนตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนไป เช่น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไม่เป็นไปตามแนวทางที่ต้องการ เป็นต้น ซึ่งการเกิดการเกาะของสารพิษในแต่ละลักษณะได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 2.2.6

2. ตัวรองรับ

สามารถแยกการพิจารณาออกได้เป็น 2 แนวทาง คือ

2.1. ผลกระทบที่มีต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี (Chemical Activity) ซึ่งผลกระทบที่เกิดขึ้นในส่วนนี้ อาจเกิดมาจากอิทธิพลของ

2.1.1. ค่าความพรุน (Porosity)

ค่าความพรุน ; ซึ่งรวมถึงขนาดเฉลี่ยของรูพรุนและการกระจายขนาดของรูพรุน จะมีผลต่อคุณสมบัติของตัวรองรับ ได้แก่ พื้นที่ผิว ซึ่งจะส่งผลไปถึงคุณสมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เช่น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ เป็นต้น ซึ่งตัวรองรับแต่ละชนิดจะมีค่าความพรุนแตกต่างกัน นอกจากนี้ขนาดเฉลี่ยของรูพรุนของตัวรองรับ

รับ ยังมีผลต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคั่ว โดยพบว่าขนาดของรูพรุนที่เล็กกว่า 5 นาโนเมตร มักจะเกิดการอุดตันขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะกรณีที่เป็นกรเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นสูงๆ

2.1.2. พื้นที่ผิว (Surface Area)

พื้นที่ผิว ; ตัวรองรับจะต้องมีพื้นที่ผิวที่สูงพอ เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติที่ดี ซึ่งพื้นที่ผิวจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรองรับ เช่น อลูมินา มีพื้นที่ผิวประมาณ 250 ถึง 350 m^2/g ซิลิกาเจล มีพื้นที่ผิวประมาณ 750 m^2/g แอคติเวตเตดคาร์บอน มีพื้นที่ผิวประมาณ 1200 m^2/g เป็นต้น

2.1.3. ความเสถียร (Stability)

ความเสถียร ; ตัวรองรับที่ดีจะต้องมีความเสถียรต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ การต้านทานการรวมตัวเนื่องจากความร้อน ความแข็งแรงเชิงกล เป็นต้น ทั้งนี้ตัวรองรับที่ดีจะต้องมีจุดหลอมเหลวที่สูง ซึ่งจะต้องสูงกว่าอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา เช่น แอลฟา-อลูมินา มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 2015 องศาเซลเซียส เป็นต้น

2.2. ผลกระทบที่มีต่อกลไกของการเกิดปฏิกิริยา (Mechanical Properties) ซึ่งผลกระทบในส่วนนี้สิ่งที่ต้องพิจารณา ได้แก่

2.2.1. รูปร่างที่เหมาะสม (Optimum Shape)

รูปร่างที่เหมาะสม ; รูปร่างลักษณะของตัวรองรับจะมีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาหลายประการ เช่น พื้นที่ผิว ค่าความพรุน ขนาดของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ความแข็งแรง เป็นต้น ซึ่งคุณสมบัติต่างๆ เหล่านี้จะมีผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาและทิศทางการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสิ้น ซึ่งรูปร่างของตัวรองรับส่วนมากจะเป็น เม็ดเล็กๆ (Granules) ทรงกลม (Spheres) เป็นต้น

2.2.2. ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical Strength)

ความแข็งแรงเชิงกล ; ตัวรองรับที่ดีจะต้องมีความทนทานต่อการขัดสี การกระแทก การชน เป็นต้น ทั้งนี้เพราะความแข็งแรงเชิงกลของตัวรองรับจะมีความสัมพันธ์

กับ พื้นที่ผิวและค่าความพรุนของตัวรองรับนั้น ซึ่งจะส่งผลต่อไปถึง ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วย

2.2.3. การถ่ายเทมวลและความร้อน (Heat and Mass Transfer)

การถ่ายเทมวลและความร้อน ; เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดขึ้นภายในเม็ดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นการถ่ายเทมวลและความร้อนในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมีอิทธิพลที่จะทำให้เกิดผลกระทบต่อระบบปฏิกิริยาได้เป็นอย่างมาก ผลกระทบของการถ่ายเทมวลและความร้อน จะเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

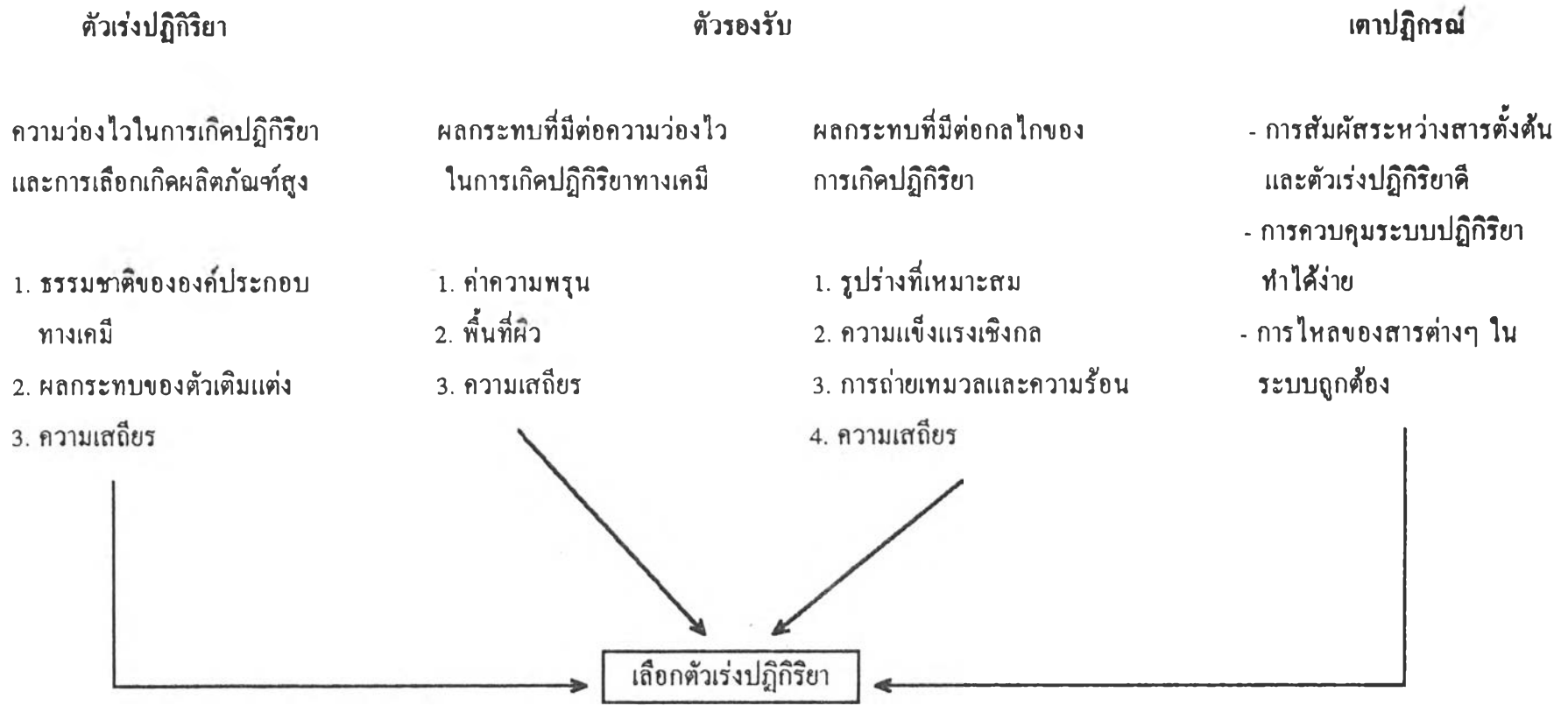
2.2.4. ความเสถียร (Stability)

ความเสถียร ; ความเสถียรของตัวรองรับได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 2.1.3 ซึ่งคุณสมบัติต่างๆ ของตัวรองรับดังกล่าวจะส่งผลต่อพื้นที่ผิวและค่าความพรุนของตัวรองรับนั้นๆ ซึ่งจะส่งผลไปถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วย

3. เตาปฏิกรณ์เคมี

สำหรับส่วนที่ต้องพิจารณาเกี่ยวกับเตาปฏิกรณ์เคมีต่อการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ส่วนที่เกี่ยวกับพฤติกรรมเชิงปรากฏการณ์ของระบบปฏิกิริยา อันได้แก่ การสัมผัสระหว่างสารตั้งต้น (Reactant) กับตัวเร่งปฏิกิริยา ดีหรือไม่ การควบคุมระบบปฏิกิริยาทำได้ยากง่ายและดีอย่างไร การไหลของสารต่างๆ ในระบบเตาปฏิกรณ์เคมี เป็นไปอย่างไร ถูกต้องตามแนวทางที่ต้องการหรือไม่ เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ได้สรุปรวบรวมสิ่งที่ต้องพิจารณาในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา



ตารางที่ 2.1 สิ่งที่ต้องพิจารณาในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา (15)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (16, 17, 18,19)

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกจำแนกได้ 3 ชนิด โดยพิจารณาจากสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยากับสถานะของสารตั้งต้น ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst)
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)
3. เอนไซม์ (Enzyme)

เนื่องจากเอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางชีวเคมี ดังนั้นจะไม่นำมากล่าวในที่นี้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ สามารถแสดงความแตกต่างได้ดังในตารางที่ 2.2 และจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ยังสามารถแบ่งออกตามสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นได้ดังแสดงในตารางที่ 2.3 และสำหรับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งยังสามารถแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาตามชนิดหรือกลุ่มของสารที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยแสดงไว้ในตารางที่ 2.4 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์สามารถแบ่งการเกิดปฏิกิริยาได้ 2 ประเภท ดังแสดงในตารางที่ 2.5

และเนื่องจากการวิจัยนี้ เป็นการศึกษาปฏิกิริยาของไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจน ซึ่งมีสถานะเป็นก๊าซ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนอลูมินาซึ่งอยู่ในรูปของแข็ง จึงขอกล่าวเฉพาะวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เท่านั้น

ตารางที่ 2.2

ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (17)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน	1. ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นต่างสถานะและอยู่แยกกัน โดยมีชั้นระหว่างสถานะแบ่ง
2. ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายสม่ำเสมอทั่วทั้งระบบ และสภาพการเคลื่อนที่ จะเหมือนกับสารอื่นๆในระบบ	2. ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายไม่สม่ำเสมอ และสภาพการเคลื่อนที่ จะต่างจากสารอื่นๆในระบบ
3. ตัวเร่งปฏิกิริยากระทำการด้วยมวลสารของตัวเองและอัตราการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	3. ตัวเร่งปฏิกิริยากระทำการโดยอาศัยพื้นที่ผิวและอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับพื้นที่ผิวและความเข้มข้นของตัวเร่งที่ถูกดูดซับ

ตารางที่ 2.3

การแบ่งชนิดของปฏิกิริยาโดยสถานะของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา (18)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารตั้งต้น	ตัวอย่าง
ของเหลว	ก๊าซ	ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน (Polymerization) ของอัลคีน (Alkene) โดยมีกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	ก๊าซ	การสังเคราะห์ก๊าซแอมโมเนีย โดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	ของเหลว	การสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide) โดยใช้ทองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ของแข็ง	ของเหลว+ก๊าซ	ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ของสารประกอบไนโตรเบนซีน (Nitrobenzene) เพื่อให้เกิดสารประกอบอะนิลีน (Aniline) โดยมีพาลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.4
การแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็ง
ตามหน้าที่จากความสำคัญมากไปน้อย (18)

กลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยา	การเกิดปฏิกิริยา	ตัวอย่าง
โลหะ	ไฮโดรจีเนชัน	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
	ดีไฮโดรจีเนชัน	
ออกไซด์และซัลไฟด์ ของสารกึ่งตัวนำ	ไฮโดรจีโนไลซิส	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂
	ออกซิเดชัน	
	ออกซิเดชัน	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
ออกไซด์ของสาร ฉนวนไฟฟ้า	ดีไฮโดรจีเนชัน	
	ดีไฮโดรจีเนชัน	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ ,
กรด	โพลีเมอไรเซชัน	
	ไอโซเมอไรเซชัน	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolites
	แคตกลิง	
	อัลคิลเลชัน	



ตารางที่ 2.5

ประเภทของการเกิดปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (19)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารตั้งต้น	ตัวอย่าง
ก๊าซ	ก๊าซ	ไนโตรเจนออกไซด์ (Nitrogen Oxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้เกิดการออกซิเดชันของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulphur Dioxide)
ของเหลว	ของเหลว	การใช้กรดและเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการมิวตาโรเตชัน (Mutarotation) ของน้ำตาลกลูโคส (Glucose)

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (15, 16, 20)

สิ่งจำเป็นพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานั้น ต้องมีคุณสมบัติ 2 ประการ คือ ประการที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาให้สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาต้องสูงเพียงพอที่ยอมรับได้ ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิและความดันขณะทำการทดลอง และประการที่สอง ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องคงทนต่อปฏิกิริยาสามารถใช้ได้ในช่วงของเวลาที่ยาวนาน ในอดีตการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีลักษณะเป็นศิลปะและวิทยาศาสตร์ กล่าวคือในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ด้วยวิธีการเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ผลที่ได้อาจไม่เหมือนกัน ทั้งนี้เพราะไม่สามารถควบคุมสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมือนกันได้ทุกครั้ง แต่ในปัจจุบันวิทยาการเจริญขึ้นมากจึงสามารถควบคุมสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ตลอดจนมีเครื่องมือสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทำให้ลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปในทางวิทยาศาสตร์มากขึ้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมมีหลายวิธี ขึ้นอยู่กับความจำเพาะของวิธีการ สารเคมีที่เกี่ยวข้อง หรือคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ เป็นต้น ซึ่งวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญ ได้แก่

1. การซั้บ (Impregnation)
2. การตกตะกอน (Precipitation)
3. การเกิดเป็นเจล (Gel Formation)
4. การตกผลึก (Crystallization)
5. การหลอมด้วยความร้อน (Thermal Fusion)



1. การซั้บ (Impregnation)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เรียบง่ายและใช้กันแพร่หลายที่สุด ทั้งนี้เพราะเป็นวิธีการเตรียมที่มีขั้นตอนและใช้เครื่องมือน้อย สามารถแบ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการซั้บได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. การซั้บชนิดเปียก (Wet Impregnation)

วิธีการนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือ โลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ คั้งนั้นจะทราบปริมาณของเกลือ โลหะที่เกาะบนตัวรองรับได้ เมื่อทราบปริมาณของเกลือ โลหะก่อน และหลังเตรียม ผลต่างของเกลือ โลหะก่อนและหลังการเตรียมคือปริมาณของเกลือ โลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกในการเตรียมในห้องปฏิบัติการ

2. การซั้บชนิดแห้ง (Dry Impregnation หรือ Impregnation to Incipient Wetness)

วิธีการนี้จะเติมสารละลายของเกลือ โลหะลงบนตัวรองรับ เป็นวิธีที่สะดวกที่สุด ในการเตรียมในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือ โลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีซัพ มีขั้นตอนและหลักการดังนี้

1. การคูดซับของสารละลายเกลือโลหะบนตัวรองรับโดยวิธีซัพ

ลักษณะของการคูดซับของสารละลายเกลือโลหะ เข้าไปภายในรูพรุนของตัวรองรับ มีผลต่อปริมาณและการกระจายของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในตัวรองรับ ซึ่งทำให้คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีผลขึ้นกับลักษณะของการคูดซับด้วย

ในขั้นตอนนี้ได้ตั้งสมมติฐานว่าสารละลายเกลือโลหะจะมีอัตราการทะลุทะลวง (Rate of Penetration) และอัตราการแพร่กระจายของตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนช้าเมื่อเทียบกับอัตราการคูดซับ เกลือโลหะทั้งหมดในตัวทำละลายที่เข้าไปในรูพรุนจะถูกคูดซับที่ผนังโดยทันทีที่เข้าไปในรูพรุน ตัวทำละลายยังคงผ่านเข้าไปในรูพรุนได้โดยไม่มีตัวถูกละลาย ซึ่งการคูดซับตัวทำละลายให้ออกจากรูพรุนทำได้โดยการอบแห้ง แต่ตัวถูกละลายยังคงอยู่เฉพาะบริเวณปลายรูพรุนของตัวรองรับเป็นส่วนใหญ่

ต่อมาเมื่ออัตราการคายตัวสูงกว่าอัตราการคูดซับ ดังนั้นขณะที่ตัวถูกละลายถูกคูดซับจะเกิดการคายตัวทันทีที่เกิดการเคลื่อนที่ของตัวทำละลายโดยวิธีการแพร่ ทำให้เกิดการกระจายของเกลือโลหะเป็นไปในลักษณะเดียวกัน ซึ่งเป็นการกระจายที่ดี

สำหรับการทะลุทะลวงของของเหลว (Liquid Penetration) เกิดจากการที่ของเหลวมีแรงขับ (Driving Force for Penetration) แรงขับนี้คือแรงคันทาพิลารี (Capillary Force) เป็นแรงตึงผิวต่อ 1 หน่วยพื้นที่หน้าตัด แรงนี้มีค่ามาก เช่น ตัวรองรับชนิด ซิลิกา-อลูมินา ที่มี 10% อลูมินา มีแรงตึงผิว 350 ดายน์ต่อเซนติเมตร ความคันทาพิลารี 640 บรรยากาศ เป็นต้น ซึ่งการคำนวณหาค่าความคันทาพิลารีของรูพรุนสามารถแสดงได้ดังนี้

$$\text{ความคันทาพิลารี} = \frac{\text{แรงคันทาพิลารี}}{\text{พื้นที่หน้าตัดของรูพรุน}}$$

$$= \frac{2\pi r\sigma}{\pi r^2}$$

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

$$\sigma = \text{แรงตึงผิว}$$

ส่วนรัศมีของรูพรุน

$$r = 2PV / SA$$

เมื่อ $PV =$ ปริมาตรของรูพรุน
 $SA =$ พื้นที่ผิวของตัวรองรับ

ส่วนเวลาที่ใช้ในการทะลุทะลวง ซึ่งเป็นเวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงเข้าไปในรูพรุนอันเนื่องมาจากมีแรงหนืดมาต้าน

$$t = 2\mu X_L^2 / r$$

เมื่อ $\mu =$ สัมประสิทธิ์ของความหนืด
 $X_L =$ เวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงในเวลา t

2. การดูดซับของตัวถูกละลาย

หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุน การกระจายของโลหะในชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นเมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ แล้วปล่อยให้แห้งในภาชนะปิดที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การกระจายของเกลือโลหะจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ แต่การกระจายของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัดเนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่การดูดซับเริ่มแรก ปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวความเข้มข้นของสารละลายก็จะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป

3. การอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยา

หลังจากที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้ว ขั้นตอนต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบแห้งเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะอาจจะทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกัน เมื่อทำการระเหยจะทำให้สารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าหายไปและความดันคาพิลลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า ดังนั้นในการอบแห้งปริมาณความ

ร้อนที่ให้อาจเป็นไปอย่างช้าๆ โดยอุณหภูมิค่อยๆเพิ่มขึ้น 3 ถึง 5 องศาต่อนาที การระเหยก็จะเป็นไปอย่างช้าๆ

2. การตกตะกอน (Precipitation)

วิธีนี้มักนิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาพวกองค์ประกอบเดี่ยว (Single Component) หรือหลายองค์ประกอบ (Multiple Component) เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมรองลงมาจากวิธีซัพ แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่าสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์ของโลหะสูงได้ ซึ่งวิธีการซัพทำไม่ได้ การตกตะกอนมี 2 วิธี คือ

2.1. การตกตะกอนธรรมดา (Precipitation)

เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้องค์ประกอบเดี่ยว โดยทั่วไปการตกตะกอนจะทำให้อยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ ซัลไฟด์ คาร์บอเนต ฟอสเฟต ไนเตรท เป็นต้น วิธีการปฏิบัติโดยทั่วไป จะทำการเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน เช่น อัลคาไลไฮดรอกไซด์ (Alkaline Hydroxide) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide) หรือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) ลงไปในสารละลายขององค์ประกอบทางเคมีที่ต้องการ ได้แก่ สารละลายเกลือโลหะ ปัญหาที่มักเกิดขึ้นกับวิธีนี้ก็คือความบริสุทธิ์ของตะกอนที่ได้ อันอาจเนื่องมาจากสารปนเปื้อนต่างๆ ที่มีติดมา ซึ่งการลดระดับของปัญหาดังกล่าวทำได้โดยการใช้สารละลายเกลือโลหะที่เจือจาง

2.2. การตกตะกอนร่วม (Co-precipitation)

เช่นเดียวกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เกลือโลหะชนิดเดียว ต้องใช้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst Precursor) และถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอลูมินา ตัวเร่งพรีเคอร์เซอร์ คือ $Me_6^{2+} Al_2^{3+} (OH)_{16} CH_3 \cdot 4H_2O$ เมื่อ Me คือชนิดของโลหะบนตัวรองรับ ส่วนตัวรองรับอื่นๆ สูตรของตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ก็มีลักษณะแตกต่างกันออกไป ข้อที่ควรระวังของวิธีนี้ก็คือ การทำให้อยู่ในสภาพของความเป็นเนื้อเอกพันธ์ของตะกอนที่ได้ (Homogeneity) ซึ่งจุดนี้เป็นเรื่องที่ยากยิ่ง ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการละลายของผลิตภัณฑ์ (Solubility Product) ของตะกอนแต่ละตัวอาจจะมีค่าแตกต่างกันมาก ดังนั้นเงื่อนไขของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งสำคัญต่อคุณภาพของตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้

3. การเกิดเป็นเจล (Gel Formation)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้ เป็นวิธีที่ค่อนข้างจะมีความจำเพาะสำหรับ ตะกอนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการ ตะกอนที่ทำให้ตกลงมากจะอยู่ในรูปของไฮดรอกไซด์ (Hydroxides) จากผลของการศึกษาพบว่า ถึงแม้ลักษณะของตะกอนนี้จะไม่ผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความว่องไว (Activity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงก็ตาม แต่มักจะส่งผลที่ค้ำต่อคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บ่อยๆ และนอกจากนี้ ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลายองค์ประกอบ (Multiple Component) สภาพของความเป็นเนื้อเอกพันธ์สูงสุด (Maximum Homogeneity) ของตะกอนจะได้รับจากวิธีการนี้

4. การตกผลึก (Crystallization)

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวจะอยู่ในรูปแบบที่เป็นผลึก ดังนั้นการเตรียมจึงต้องใช้วิธีการของการทำให้เกิดผลึก ในการทำให้เกิดผลึกนั้น ทำได้หลายลักษณะ ตั้งแต่การตกผลึกแบบธรรมดาเรียบง่าย ไปจนถึงการสังเคราะห์ผลึกที่มีขั้นตอนที่สลับซับซ้อน

5. การหลอมด้วยความร้อน (Thermal Fusion)

วิธีการนี้ใช้สำหรับกรณีที่ส่วนที่ว่องไวเชิงปฏิกิริยา (Active Component) ของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาพของก้อนเนื้อโลหะหรือโลหะออกไซด์ ซึ่งทำได้โดยการนำผงโลหะต่างๆ ที่จะใช้มาผสมกันในสัดส่วนที่ต้องการ แล้วนำไปเผาให้หลอมเหลว ซึ่งจะได้โลหะหล่อ จากนั้นจึงนำไปดำเนินการในขั้นตอนของการปรับแต่งให้มีสภาพและคุณสมบัติตามที่ต้องการ

3. ข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจับและแบบตกตะกอน (20)

เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 3 วิธีหลัง เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น ดังนั้นจึงไม่ขอกล่าวถึงข้อดีและข้อเสียของ 3 วิธีดังกล่าว แต่จะเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจับและตกตะกอน ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันแพร่หลาย โดยที่การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจับและการตกตะกอนมีข้อดีและข้อเสียต่างกัน ขึ้นอยู่กับความต้องการและความเหมาะสมของการเตรียม และการนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไปใช้งาน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6

ข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจับและแบบตกตะกอน (20)

แบบจับ	แบบตกตะกอน
1. เตรียมง่าย สะดวก สามารถควบคุมสถานะของการทดลองได้ง่าย 2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้จำกัด ขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ 3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมากถูกควบคุมด้วยคุณสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิว ฯลฯ	1. เตรียมยากกว่า การควบคุมสถานะของการทดลองก็ยากกว่า 2. เตรียมปริมาณโลหะได้ตามต้องการ 3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ อยู่ที่สถานะการควบคุมระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4. กรรมวิธีหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (20)

4.1. การกรอง

เพื่อแยกเอาตะกอนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ออกจากสารละลาย ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ไม่จำเป็นสำหรับการเตรียมโดยวิธีการคูดจับ

4.2. การล้าง

เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่อาจติดมาได้ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ไม่จำเป็นสำหรับการเตรียมโดยวิธีการคูดจับ

4.3. การทำให้แห้ง

สามารถทำได้ทั้งในเตาอบ หรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

4.4. การจัดรูป

การจัดรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น โครงสร้างของตัวรองรับ ความแข็งแรง ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา วัตถุประสงค์ของการใช้งาน แต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจับการจัดรูปอาจทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับ รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ดเล็กๆ (Granules) ทรงกลม (Spheres) เม็ดแบน (Tabletting) เป็นต้น

4.5. การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

วัตถุประสงค์ของการเผาที่อุณหภูมิสูงคือ เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนที่ไม่ต้องการมีในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป เช่น ประจุบวกหรือลบที่ไม่เสถียรระเหยง่าย เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยา แต่เหตุผลที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอ เพื่อให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้วจะลดความว่องไวต่อปฏิกิริยา อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุในการจำกัดการแพร่กระจาย (Diffusion Limitation) อันเนื่องมาจากขนาดของรูพรุนเล็กลง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิไม่เกิน 600 องศาเซลเซียส เป็นต้น

ปัญหาที่พบระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คืออาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ ได้แก่ โลหะออกไซด์กับอลูมินาได้โลหะอลูมินेट (MeAl_2O_4) ซึ่งไม่มี ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เช่น โมลิบดีนัมออกไซด์กับอลูมินา ได้เป็น $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ทังสแตนออกไซด์กับอลูมินา ได้เป็น $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ หรือวานาเดียมออกไซด์กับอลูมินา ได้เป็น AlVO_4 เป็นต้น อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวอลูมินามีความสำคัญต่อการเกิดเป็นโลหะอลูมินेट เพราะถ้าอัตราส่วนมีค่าต่ำ จะมีโอกาสเกิดอลูมินेटได้ง่ายกว่าอัตราส่วนที่มีค่าสูง

4.6. การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to Metal)

เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเตาปฏิกรณ์หรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสถานะหลังการรีดักชันว่าโลหะนั้นว่องไวแค่ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการรีดักชันมีความว่องไวสูง สามารถถูกติดไฟได้เอง ควรทำรีดักชันในเตาปฏิกรณ์เคมี แต่ถ้าทำไม่ได้ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการรีดักชันเป็นอย่างมาก

การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นก๊าซไฮโดรเจนอย่าง เดียว หรือพ่นก๊าซผสมระหว่างไนโตรเจนกับไฮโดรเจน เพื่อเหตุผลในแง่ของความปลอดภัย นอก จากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีก แล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่าน ชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอ เพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำจะ เป็นตัวเร่งการเกิดการรวมตัวด้วยความร้อนของออกไซด์และเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของการรีดักชัน โดยการเกิดไฮดรอกซิเลตที่ผิว

จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิในช่วง 570 ถึง 770 องศาเซลเซียส การรีดักชันโลหะออกไซด์ไปเป็นโลหะจะเกิดได้สำหรับธาตุในกลุ่ม 8 ของตารางปรีออดิก รวมทั้ง ทองแดง เงิน ทอง ริเนียม โคโรเนียม วานาเดียม แทนทาลัม ทิตาเนียม แมงกานีส ทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันต้องต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ ในการเกิดปฏิกิริยา

5. ตัวรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ (อลูมินา) (20, 21, 22)

ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความพรุน ลักษณะทาง เรขาคณิตของพื้นที่ผิว ความสามารถในการด้านการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ฯลฯ ปัจจัย เหล่านี้ในปฏิกิริยาบางชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียวอาจไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดี ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกสารเหล่านี้ว่า ตัว รองรับ ซึ่งทำหน้าที่รองรับสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาและเพิ่มคุณสมบัติต่างๆ ได้แก่ การเพิ่มพื้นที่ผิว หรือทำให้ลักษณะของพื้นที่ผิวเหมาะสมต่อปฏิกิริยาที่ใช้ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติที่ ดีตามที่ต้องการได้

สำหรับการเลือกตัวรองรับเพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จำเป็นต้องพิจารณาถึงสมบัติ ต่างๆให้เหมาะสม ซึ่งมีดังนี้

1. ทางกลศาสตร์
 - มีความแข็งแรง ทนทาน
 - ให้ความหนาแน่นสูง
2. ทางเรขาคณิต
 - เพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก
 - ให้ค่าความพรุนสูง
 - ให้รูปร่าง ขนาดของผลึก ที่เหมาะสม



- | | |
|-------------------|---|
| 3. ทางเคมี | - ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดผลึกเป็นธรรมชาติมากที่สุด
- ถ้าเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาก็เพียงเพื่อที่จะเพิ่มความสามารถในการกระตุ้นปฏิกิริยา |
| 4. ทางเศรษฐศาสตร์ | - ราคาถูกแต่มีคุณภาพสูง |
| 5. อื่นๆ | - เป็นพิษน้อยที่สุด
- มีความเสถียร |

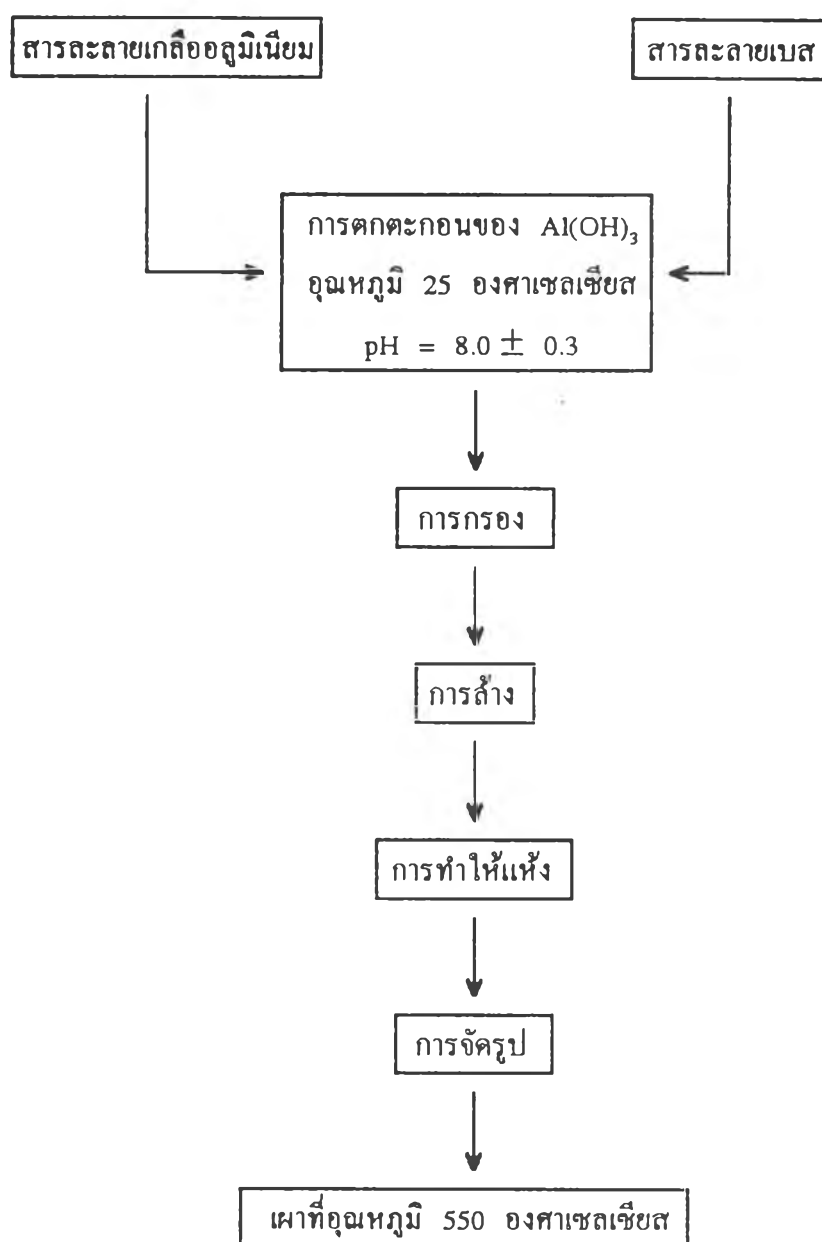
ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้งาน ต้องมีคุณสมบัติดังได้แสดงไว้ในข้างต้น ซึ่งการเลือกตัวรองรับมาใช้งาน จะขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของตัวรองรับแต่ละชนิดในปฏิกิริยานั้น ตัวรองรับที่นิยมใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ อลูมินา ซิลิกา และแอททิเวทคาร์บอน

สำหรับการทดลองนี้เลือกอลูมินาชนิด แกมมา-อลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) เป็นตัวรองรับ เนื่องจากอลูมินามีคุณสมบัติในการเป็นตัวรองรับที่เหมาะสมในการทดลองหลายๆ ด้าน เช่น มีพื้นที่ผิวที่มากเพียงพอ มีความแข็งแรงสูง ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารป้อนและผลิตผลในปฏิกิริยา และมีราคาถูก โดยใช้สารละลายคอปเปอร์ไนเตรทเป็นสารที่ให้โลหะคอปเปอร์ และใช้วิธีการเตรียมโดยวิธีการจับแบบแห้ง เนื่องจากเกิดความสะดวกในการเตรียมเพื่อนำไปศึกษาปฏิกิริยาที่ทดลอง ดังนั้นจึงกล่าวเฉพาะรายละเอียดของตัวรองรับอลูมินาเท่านั้น

ตัวรองรับ แกมมา-อลูมินา สามารถเตรียมได้จากการเผาอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส ซึ่งวิธีการเตรียม แกมมา-อลูมินา มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น

1. การตกตะกอนของอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ จากปฏิกิริยาระหว่างเกลืออลูมิเนียม ได้แก่ ซัลเฟต ไนเตรท คลอไรด์ เป็นต้น กับสารละลายเบส ได้แก่ แอมโมเนีย แอมโมเนียมคาร์บอเนต เป็นต้น การเตรียมวิธีนี้จะได้ แกมมา-อลูมินา ละลายอยู่ในกรดไนตริก ซึ่งขั้นตอนในการเตรียม แสดงไว้ในรูปที่ 2.1

2. การตกตะกอนของอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ จากปฏิกิริยาระหว่างอลูมินेट เช่น โซเดียมอลูมินेट กับกรด เช่น กรดซัลฟูริก กรดซัลฟูรัส กรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น หรือสารละลายเกลือ เช่น อลูมิเนียมซัลเฟต $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ โดยการตกตะกอนจะเกิดที่ $\text{pH} = 9.3 - 9.5$ ซึ่งการเตรียมโดยวิธีนี้จะได้ แกมมา-อลูมินา ละลายอยู่ในโซเดียมไฮดรอกไซด์ สำหรับขั้นตอนตั้งแต่การกรองไปจนถึงการเผาที่อุณหภูมิสูง เหมือนกับรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1

ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับแกมมา-อลูมินา (22)

การเตรียมตัวรองรับเป็น แกมมา-อลูมินา ที่ได้ มีคุณสมบัติที่ดีคือมีพื้นที่ผิวมาก ประมาณ 180 ถึง 200 ตารางเมตรต่อกรัม และสามารถทนต่อสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิสูงได้คือนอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มความคงทนความร้อนให้มากขึ้นได้ โดยการเติมสาร ประกอบของซิลิกาในปริมาณเพียง 1 ถึง 4 % โดยน้ำหนักในกระบวนการเตรียมอลูมินา เป็นการ เพิ่ม Acid Strength ให้กับอลูมินา และป้องกันการเกิดการรวมตัวเป็นก้อนผลึกของตัวเร่ง ปฏิกิริยา ซึ่งผลจากการเติมสารประกอบของซิลิกาสามารถแสดงได้ดังในตารางที่ 2.5 หรืออาจ เติมสารประเภท Divalent Ions เช่น แคลเซียม แมกนีเซียม หรือ แบเรียม แทนซิลิกาก็ได้ เพื่อทำให้เกิดช่องว่างในโครงสร้างของอลูมินาในรูปแบบของ Tetrahedral ซึ่งทำให้ไอออนของอลู มิเนียมแพร่กระจายได้ช้าลง

ตารางที่ 2.7

อิทธิพลของการเติมซิลิกอนออกไซด์ต่อการเกิดก้อนผลึกของ แกมมา-อลูมินา (22)

ปริมาณของ ซิลิกอนออกไซด์ (%)	ขนาดก้อนผลึกของ แกมมา-อลูมินา ที่อุณหภูมิต่างๆ (อังสตรอม)				
	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	500	600	700	800	900
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

6. การเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (15, 16, 20)

สิ่งสำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดได้แก่ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา การ เลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ ซึ่งคุณสมบัติต่างๆเหล่านี้ อาจ เปลี่ยนไปหรือลดลงได้เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สาเหตุอาจเกิดได้จากหลายทาง เช่น การเกาะ ของสารพิษ (Poisoning) หรือการเกิดโค้ก (Coking) บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดการรวม ตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อน (Sintering or Migration) และการสูญเสียชนิดของความ ว่องไวเชิงปฏิกิริยา (Loss of Active Species)

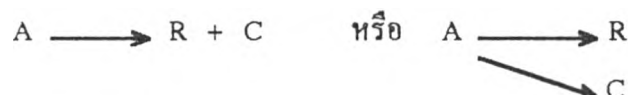
1. การเกาะของสารพิษ (Poisoning) หรือการเกิดโค้ก (Coking)

โค้กจะเกิดขึ้นได้เฉพาะในปฏิกิริยาที่มีสารไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbons) เกี่ยวข้องด้วยเท่านั้น โดยเป็นปรากฏการณ์ที่มีการเกาะของสารประกอบของคาร์บอน (Carbonaceous Species) ลงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา สารพวกนี้มีองค์ประกอบต่างๆ กันได้มากมายตั้งแต่เป็นอะตอมของคาร์บอนไปจนถึงระบบของอะโรมาติกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatics) หรือสารโพลิเมอร์ (High-Molecular-Weight Polymers)

1.1. ลักษณะของการเกิดโค้ก

โดยทั่วไป การเกิดโค้กสามารถแบ่งได้เป็น 3 ลักษณะ คือ

1.1.1. ปฏิกิริยาการเกิดโค้กเกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาหลัก (Parallel Coking Formation)



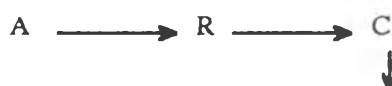
A = สารเข้าทำปฏิกิริยา

R = ผลิตภัณฑ์

C = โค้กที่เกิดขึ้น

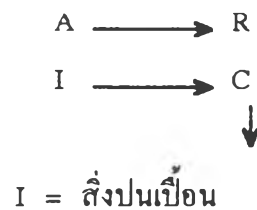


1.1.2. ปฏิกิริยาการเกิดโค้กเกิดเป็นอนุกรมกับปฏิกิริยาหลัก (Series Coking Formation)



1.1.3. ปฏิกิริยาการเกิดโค้กไม่เกี่ยวข้องข้างกับปฏิกิริยาหลัก (Side by Side Coking Formation)

หมายถึง โค้กเกิดจากสิ่งปนเปื้อน (Impurities) ที่ปะปนอยู่ในสารเข้าทำปฏิกิริยา



โค้กที่เกิดขึ้นอาจมีลักษณะใดลักษณะหนึ่งใน 3 ข้อนี้ หรือมีลักษณะปนกันของทั้ง 3 ข้อนี้

1.2. ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดโค้ก

การเกิดโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายสาเหตุ เช่น ชนิดของปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน (Dehydrogenation) ปฏิกิริยาดีไฮโดรไอโซเมอไรเซชันและไอโซเมอไรเซชัน (Dehydroisomerization and Isomerization) ปฏิกิริยาดีไฮโดรไซคลิกเซชัน (Dehydrocyclization) เป็นต้น อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ความดันของไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอนที่มีในปฏิกิริยา ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การกระจายตัว (Dispersion) การมีคลอรีนปนอยู่ ธรรมชาติของตัวรองรับ เป็นต้น

2. การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering or Migration)

การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนเป็นกระบวนการทางกายภาพที่ทำให้เกิดความสูญเสียพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยานั้นถูกกระทำที่อุณหภูมิที่สูงกว่าช่วงอุณหภูมิปกติ หรืออาจกล่าวได้ว่า กระบวนการการรวมตัวเนื่องจากความร้อนเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการสูญเสียของพื้นที่ทั้งหมดของตัวรองรับ หรืออาจเป็นสาเหตุของการสูญเสียของการกระจาย (Dispersion) ของผลึกโลหะ (Metal Crystallites) บนตัวรองรับ นอกจากนี้การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนยังเป็นตัวการสำคัญในการลดองค์ประกอบที่เป็นโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย

การรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

2.1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพวกที่มีตัวรองรับที่มีพื้นที่สูงอยู่แล้ว เช่น ซิลิกา (SiO_2) หรือฟอร์มต่างๆของอลูมินา (Al_2O_3) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อลูมินาที่ใช้ในกระบวนการแตกตัว (Silica-Alumina Cracking Catalyst) การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะเป็นสาเหตุของการสูญเสียพื้นที่จำเพาะ (Specific Surface) ซึ่งจะ ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างของรูพรุน (Pore) อันเป็นการส่งผลให้เกิดการสูญเสียพื้นที่ที่ว่องไวเชิงปฏิกิริยา

2.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนที่ว่องไวเชิงปฏิกิริยาเป็นโลหะซึ่งอยู่บนตัวรองรับที่มีพื้นที่เป็นพวกออกไซด์สูง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและแพลตตินัมบนตัวรองรับอลูมินาหรือซิลิกา การรวมตัวเนื่องจากความร้อนสามารถเกิดขึ้นไม่เพียงแต่การลดลงของพื้นที่ของตัวรองรับเท่านั้น แต่จะเกิดการสูญเสียคุณสมบัติการกระจายของผลึกของโลหะด้วย

การสูญเสียพื้นที่ที่มีความว่องไวเชิงปฏิกิริยา จะเป็นสาเหตุทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างกะทันหัน ซึ่งส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว

อย่างไรก็ตาม กลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นโดยมากสามารถจะแบ่งได้ 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกจะเกิดการเติบโตของอนุภาคเล็กๆรวมตัวกันเกิดเป็นฟอร์มที่เรียกว่า Necks การเกิดนี้จะตามด้วยขั้นตอนที่เป็นอินเทอร์มีเดียต (Intermediate) ซึ่งจะเป็นการรวมตัวของ Necks แล้วปิดรูพรุน (Pore) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนสุดท้ายซึ่งจะต้องใช้เวลาที่นานพอ รูพรุนที่ปิดนี้อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างถาวร

3. การสูญเสียชนิดของความว่องไวเชิงปฏิกิริยา (Loss of Active Species)

ชนิดของความว่องไวเชิงปฏิกิริยา (Active Species) สามารถที่จะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปอื่นที่ให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาหรือการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์น้อยลง เช่น กรณีที่เกิดสารประกอบของโลหะออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาพาร์เชียลออกซิเดชัน (Partial Oxidation) ผลึกของสารประกอบของโลหะออกไซด์อาจจะเกิดการแยกไปเป็นสารประกอบชนิดอื่น และบางสาเหตุเกิดจากการสูญเสียของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการระเหยของสารประกอบ บางครั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูปร่างไม่แน่นอน (Amorphous Catalyst) อาจกลายเป็นผลึกหรือสารประกอบที่ว่องไวน้อยกว่าเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับอาจถูกลดความว่องไวเชิงปฏิกิริยาหรือการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์โดยการกลายเป็นอัลลอยด์ (Alloy) ซึ่งเกิดจากสิ่งเจือปนในโลหะ หรือโดยการเกิดปฏิกิริยากับตัวรองรับ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอลูมินาอาจเปลี่ยนไปเป็นนิกเกิลอลูมิเนตได้

จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบของแข็ง

1. เตาปฏิกรณ์เคมีสำหรับการทดลองในห้องปฏิบัติการ (15, 23, 24)

คุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเกิดปฏิกิริยา โดยเฉพาะเงื่อนไขของสถานะต่างๆ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานั้น การวัดความว่องไวของปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ในรูปของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of Reaction) และเป็นค่าที่หาได้จากการทดลอง โดยให้เกิดปฏิกิริยาที่สนใจในเตาปฏิกรณ์เคมีซึ่งมีหลายแบบ แต่การเลือกใช้ในห้องปฏิบัติการ จำเป็นต้องพิจารณาถึงความเหมาะสมและข้อจำกัดเฉพาะตัวต่างๆของเตาปฏิกรณ์เคมีแต่ละแบบ ซึ่งโดยทั่วไปสมบัติและข้อจำกัดในการเลือกเตาปฏิกรณ์เคมีในห้องปฏิบัติการมีดังนี้

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

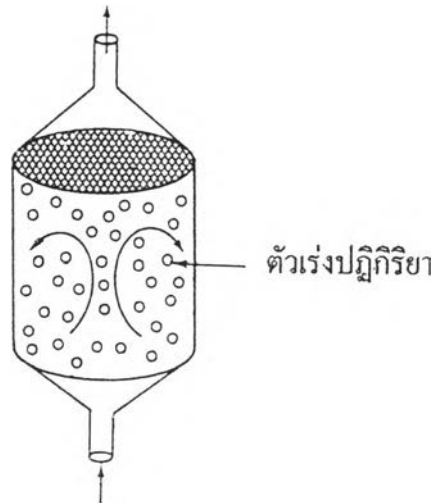
สำหรับเตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ ในปัจจุบันมีหลายแบบ ตารางที่ 2.8 แสดงการจำแนกประเภทของเตาปฏิกรณ์เคมีตามรูปแบบโครงสร้างของเตาปฏิกรณ์ จากตารางเป็นการกล่าวสรุปในส่วนที่เกี่ยวกับการประยุกต์ใช้งานของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ ตลอดจนมีการเปรียบเทียบถึงข้อดีและข้อเสียของเตาปฏิกรณ์เคมีแต่ละชนิด

รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ และตารางที่ 2.9 สรุปตัวอย่างสมรรถนะด้านต่างๆ ตลอดจนปัญหาการก่อสร้างของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่างๆ

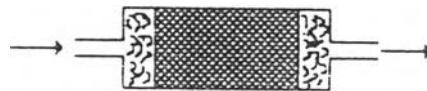
ตารางที่ 2.8 การจำแนกประเภทของเตาปฏิกรณ์เคมีตามรูปแบบโครงสร้าง (15)

รูปแบบของโครงสร้าง	การประยุกต์ใช้งาน	ข้อดี	ข้อเสีย
1. แบบถังกวน (ชนิดวางนอน, ชนิดวางตั้ง)	ปฏิกิริยาเอกพันธุ์ในของเหลว ปฏิกิริยา วิวิธพันธุ์ในของเหลว ปฏิกิริยาที่ใช้ของเหลว และผองอากาศของแข็งโดยสารทำปฏิกิริยา หรือผลิตภัณฑ์อย่างใดอย่างหนึ่งเป็นก๊าซ	เครื่องปฏิกรณ์มีขอบเขตการใช้งานกว้างขวาง มากและสามารถเปลี่ยนเงื่อนไขของการทำ ปฏิกิริยาได้อย่างกว้างขวาง ควบคุมอุณหภูมิ และปริมาณการเกิดปฏิกิริยาให้เป็นไปตาม ต้องการได้แม่นยำสม่ำเสมอ	ถ้าต้องการผลผลิต (Yield) สูงๆ จะต้องใช้ ปริมาตรของถังขนาดใหญ่
2. แบบฟลูอิโดไคซ์เบด (ชนิดความเข้มข้น สูง, ชนิดความเข้มข้น เจือจาง)	กรณีการทำปฏิกิริยาของเฟสก๊าซโดยใช้ตัว เร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ปฏิกิริยาที่ตัวเร่งมีอายุใช้งานสั้น ปฏิกิริยา ระหว่างก๊าซกับของแข็งหรือระหว่างของ เหลวกับของแข็ง	อุณหภูมิภายในเบดมีค่าสม่ำเสมอ การเปลี่ยน ใส่และฟื้นฟูสภาพ (Regenerate) ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้ง่าย	มีการผสมในทิศทางการไหลมาก ค่าก่อสร้าง แพง เงื่อนไขในการเดินเครื่องและเวลาใน การสัมผัสค่อนข้างแคบ
3. แบบถังหมุน (Rotary Tank) (Mill, Kiln)	กรณีของของเหลวที่มีความหนืดสูง, วัสดุผง, ปฏิกิริยาระหว่างเฟสของก๊าซ-ของแข็ง, ระหว่างของเหลว-ของแข็ง	การผสมกันของอนุภาคของแข็งในทิศทางการ ไหลเกิดน้อย	ในแง่ของพื้นที่ผิวสัมผัส และการถ่ายเทความร้อน สู่แบบแพคเบด (Packed Bed) ไม่ได้ ต้อง ใช้ปริมาตรของเครื่องโตกว่าของแบบแพคเบด
4. แบบแท่งของเหลว (Liquid Column)	ปฏิกิริยาก๊าซ-ของเหลว ในบางกรณีอาจมี การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นผงในลักษณะ แขวนลอย (Suspension)	เกิดการผสมน้อยในทิศทางการไหลของก๊าซ การควบคุมอุณหภูมิทำได้ค่อนข้างง่าย	เกิดการผสมกลับ (Back Mixing) ของของ เหลวมาก ความดันตก (Pressure Drop) ของ ก๊าซมีมาก ความจำกัดในเรื่องของความเร็ว ของก๊าซค่อนข้างจะเข้มงวด
5. แบบเบดเคลื่อนที่ (Moving Bed)	คล้ายกับกรณีของแบบฟลูอิโดไคซ์เบด	ยกเว้นเรื่องอุณหภูมิแล้ว เหนือกว่าฟลูอิโดไคซ์ เบดในจุดต่างๆ	การทำอุณหภูมิภายในทั้งหมดให้เท่ากัน และ การควบคุมอุณหภูมิทำได้ลำบาก

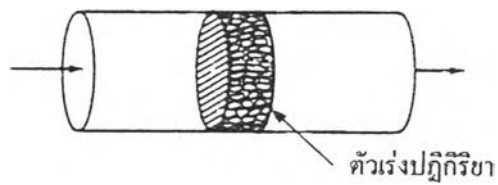
รูปแบบของโครงสร้าง	การประยุกต์ใช้งาน	ข้อดี	ข้อเสีย
6. แบบคอลัมน์น้ำใต้ถาด (Bubble-Cap, Multi-tray Column)	ปฏิกิริยาที่ก๊าซและของเหลวไหลขนานกัน หรือไหลสวนทางกัน โดยเฉพาะการกลั่น หรือการดูดกลืนที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นด้วย ปฏิกิริยาก๊าซ-ของเหลว ที่ใช้ตัวเร่งของแข็ง ปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคของแข็งกับก๊าซ	เหมือนถัง กรณีของหอดูดกลืนก๊าซ (Gas Absorber) และหอกลั่น (Distillation Tower)	เหมือนกับกรณีของหอดูดกลืนก๊าซ และหอกลั่น
7. แบบเบดอยู่กับที่ (Fixed-Bed)	ปฏิกิริยาในเฟสก๊าซ, ในเฟสของเหลว หรือ เฟสก๊าซ-ของเหลว แพคเกจที่ไม่มีทั้งกรณีที่ เพียงช่วยการผสมและการถ่ายเทความร้อน กับทั้งกรณีที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	ได้ผลผลิต (Yield) สูง ค่าก่อสร้างถูก สามารถเพิ่มเวลาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (Residence Time) ได้นานกว่าเมื่อเทียบกับ เครื่องแบบท่อยาว ปริมาณการเกิดปฏิกิริยาต่อ ความดันลคมสูงกว่าเครื่องแบบแท่งของเหลว	บางครั้งเกิดข่านในเบดที่อุณหภูมิไม่สม่ำเสมอ การเปลี่ยนใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ลำบาก มี ขีดจำกัดที่แน่นอนต่อความเร็วของของไหล
8. แบบคอลัมน์ผนังเปียก (Wetted-Wall Column)	ปฏิกิริยาก๊าซ-ของเหลวโดยเฉพาะกรณีที่ ต้องจำกัดเวลาที่อยู่ในเครื่องอย่างเข้มงวด ในบางครั้งอาจใช้ผนังของท่อเป็นตัวเร่ง	โครงสร้างง่ายๆ การปรับควบคุมอุณหภูมิ และเวลาที่อยู่ในเครื่องทำได้ง่าย	ปริมาณที่เตาปฏิกรณ์รับได้มีน้อย (Low Handling Capacity)
9. แบบเจ็ต (เปลวไฟ, สเปรย์ Flash)	กรณีปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-Catalytic) ในเฟสก๊าซ เฟสของเหลว หรือของแข็ง ซึ่งฉีดพ่นออกมาในห้องทำ ปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่ง กรณีที่อัตราเร็ว ของปฏิกิริยาสูงมาก	การแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ออก และการทำให้เย็น ตัวอย่างรวดเร็ว ทำได้ง่าย	เงื่อนไขในการเดินเครื่องมีขีดจำกัดที่เข้มงวด เนื่องจากความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วของ ปฏิกิริยากับความเร็วของสารฉีดพ่น
10. แบบท่อกลาง	กรณีปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่มีอัตราเร็วปฏิกิริยา ก่อนข้างสูง และต้องการพื้นที่การถ่ายเท ความร้อนที่โตมากเกินไป	ได้รับผลผลิต (Yield) สูง โดยไม่เกิดการ ผสมในทิศทางกการไหล สามารถทำพื้นที่ถ่าย เทความร้อนให้โตมากได้	ในกรณีที่ต้องการเวลาที่ทำปฏิกิริยานาน เครื่อง จะมึขนาดใหญ่มาก และความดันลคมจะเพิ่ม มากขึ้นด้วย



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Fluidized Bed



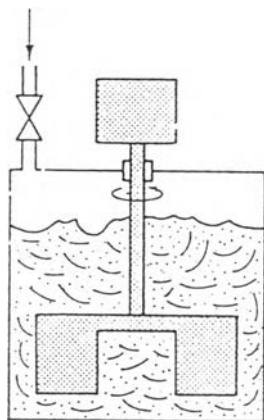
เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Intergral



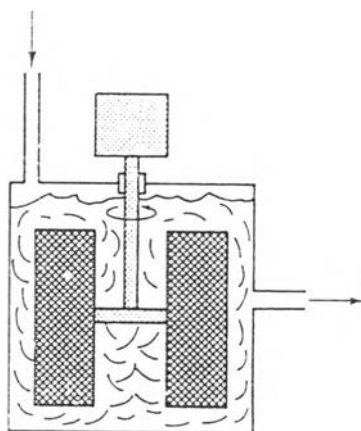
เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Differential

รูปที่ 2.2

ตัวอย่างเตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

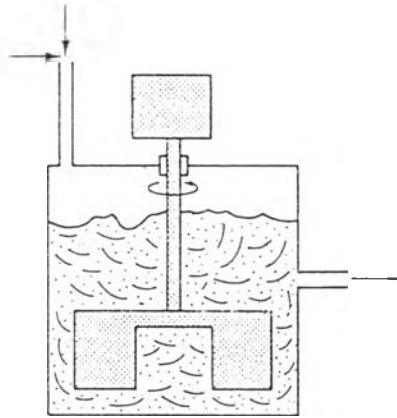


เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Stirred Batch



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Stirred Contained Solid

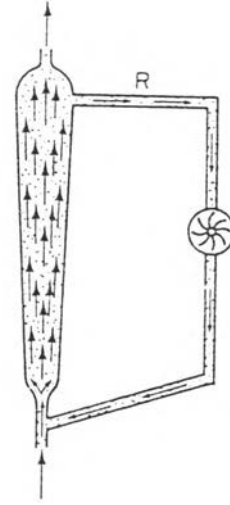
รูปที่ 2.2 (ต่อ)



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Continuous-Stirred Tank



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Straigh-Through Transport



เตาปฏิกรณ์เคมีแบบ Recirculation Transport

รูปที่ 2.2 (ต่อ)

ตารางที่ 2.9

สรุปสมรรถนะด้านต่างๆ ตลอดจนปัญหาการก่อสร้างของเตาปฏิกรณ์เคมีแต่ละแบบ (24)

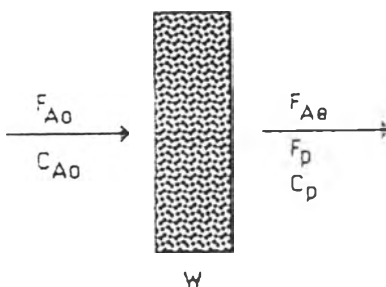
ชนิดของเตาปฏิกรณ์เคมี	การติดตั้งอย่าง และ วิเคราะห์	การควบคุม อุณหภูมิให้ คงที่	การสัมผัสของ ของไหลกับตัว เร่งปฏิกิริยา	การเสื่อมสภาพ ของตัวเร่ง ปฏิกิริยา	การออกแบบ และการก่อสร้าง
Differential	ปานกลาง-ไม่ดี	ดี-ปานกลาง	ปานกลาง	ไม่ดี	ดี
Fixed Bed	ดี	ปานกลาง-ไม่ดี	ปานกลาง	ไม่ดี	ดี
Stirred Batch	ปานกลาง	ดี	ดี	ไม่ดี	ดี
Stirred-Contained Solids	ดี	ดี	ดี-ปานกลาง	ไม่ดี	ดี-ปานกลาง
Containing-Stirred Tank	ปานกลาง	ดี	ดี-ปานกลาง	ดี	ไม่ดี-ปานกลาง
Straight-Through Transport	ดี-ปานกลาง	ปานกลาง-ไม่ดี	ดี-ปานกลาง	ดี	ดี-ปานกลาง
Recirculation Transport	ดี-ปานกลาง	ดี	ดี	ดี	ไม่ดี-ปานกลาง
Pulse	ดี	ดี-ปานกลาง	ไม่ดี	ดี	ดี

ข้อมูลต่างๆ จากตารางที่ 2.8 และ 2.9 จะนำมาเป็นตัวประกอบร่วมในการพิจารณาเลือกเตาปฏิกรณ์เคมี ที่จะให้มีความสัมพันธ์กับตัวเร่งปฏิกิริยาและเงื่อนไขอื่นๆ อันจะนำไปสู่ความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยา

สำหรับการทดลองนี้ เลือกใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบคิฟเฟอร์เร็นเซียล (Differential Reactor) เนื่องจากมีราคาถูกและง่ายต่อการสร้าง อีกทั้งปฏิกิริยาที่สนใจทำที่สภาวะอุณหภูมิสูงและคงที่ ซึ่งเหมาะสมสำหรับเตาปฏิกรณ์แบบคิฟเฟอร์เร็นเซียล

2. การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลอง

พิจารณาในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กๆ ซึ่งมีน้ำหนัก W ในรูปที่ 2.3 สารตั้งต้น A ไหลเข้าและออกจากเตาปฏิกรณ์เคมีในอัตราการไหลเป็น F_{A0} และ F_{Ac} ตามลำดับจากการทำสมดุลมวลสารของสาร A รอบส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กๆ ที่สภาวะคงที่ไม่ขึ้นกับเวลา (Steady State) สามารถแสดงการคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of Reaction) ได้ดังสมการที่ 2.1



รูปที่ 2.3

แบบจำลองของตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก W
ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบคิฟเฟอร์เชิล (24)

อัตราการไหลเข้า - อัตราการไหลออก + อัตราการเกิดของ = อัตราการสะสม
ของสารตั้งต้น ของสารตั้งต้น สารผลิตภัณฑ์ ของสารตั้งต้น

$$F_{A0} - F_{Ac} + \frac{\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา}} \times \text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} = 0$$

$$F_{A0} - F_{Ac} + (+r_A)(W) = 0$$

$$-r_A = \frac{F_{A0} - F_{Ac}}{W} \quad \text{----- (2.1)}$$

- เมื่อ $-r_A$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate of Reaction) ของสาร A ต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา
- F_{A_0} = อัตราการไหลเข้าเชิงมวลของสาร A
- F_{A_c} = อัตราการไหลออกเชิงมวลของสาร A
- W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา



และจากนิยามสัดส่วนการเปลี่ยนรูป

$$X_A = \frac{F_{A_0} - F_{A_c}}{F_{A_0}} \quad \text{----- (2.2)}$$

เมื่อ X_A = สัดส่วนการเปลี่ยนรูป (Conversion) ของสาร A

ดังนั้นจากสมการที่ (2.1) จะได้

$$-r_A = \frac{F_{A_0} X_A}{W} = \frac{F_p}{W} \quad \text{----- (2.3)}$$

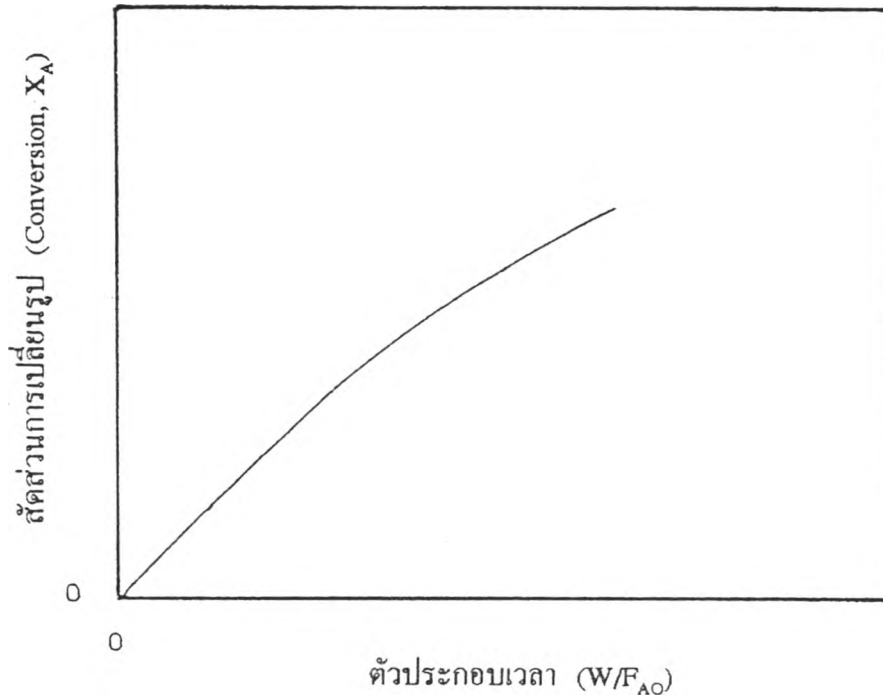
ซึ่งแสดงในรูปของสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสาร A หรือในรูปของอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์

$$\text{หรือ} \quad -r_A = \frac{X_A}{W/F_{A_0}} \quad \text{----- (2.4)}$$

เมื่อ F_p = อัตราการไหลของสารผลิตภัณฑ์ = $F_{A_0} X_A$

จากสมการ (2.4) เห็นว่า มีความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับตัวประกอบเวลา (W/F_{A_0}) โดยความชันของความสัมพันธ์นี้คืออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในการทดลองข้อมูลที่ต้องการ คือ สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารที่สนใจกับค่าตัวประกอบเวลาเทียบกับสารที่สนใจนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและตัวประกอบเวลา แสดงตัวอย่างใน

รูปที่ 2.4 และถ้าตัวประกอบเวลาเท่ากับศูนย์หรืออัตราการไหลของสารตั้งต้นมากๆ แล้ว สัดส่วนการเปลี่ยนรูปจะมีค่าเท่ากับศูนย์หรือเข้าใกล้ศูนย์



รูปที่ 2.4

ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและตัวประกอบเวลา

3. ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา

ในปฏิกิริยาเคมีที่พิจารณา จะใช้ปริมาณสาร A ซึ่งเป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่งที่เปลี่ยนไปเป็นหลักในการวิเคราะห์ผลของปฏิกิริยา โดยอัตราการเปลี่ยนแปลงของสาร A เป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยา ($-r_A$) ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิและสัดส่วนองค์ประกอบของสาร สำหรับปฏิกิริยาส่วนใหญ่สามารถแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ในรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา ดังสมการที่ (2.5)

$$-r_A = [k(T)] [f_n(C_A, C_B, \dots)] \quad \text{----- (2.5)}$$

เมื่อ $k(T)$ = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Rate Constant หรือ Specific Reaction Rate Constant)
 C_A, C_B = ความเข้มข้นของสาร A และ B

สมการที่ (2.5) เป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสาร ซึ่งเป็นสมการที่สำคัญในการศึกษาทางจลนศาสตร์ เรียกว่า กฎของอัตรา (Rate Law)

สำหรับค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) ไม่เป็นค่าคงที่แท้จริง ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารต่างๆ ในปฏิกิริยา แต่จะขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมาก สำหรับปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นก๊าซ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและความดันรวมของระบบ ส่วนในระบบที่เป็นของเหลว ค่าคงที่จะขึ้นกับความดันรวมของระบบและตัวแปรอื่นๆ เช่น ความเข้มของแรงระหว่างไอออน (Ionic Strength) และชนิดของตัวทำละลาย แต่ตัวแปรต่างๆเหล่านี้มีผลต่อค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยมากเมื่อเทียบกับผลที่เกิดจากอุณหภูมิ จึงตั้งสมมติฐานให้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันกับเฉพาะอุณหภูมิเท่านั้น

อาร์เรเนียส (Arrhenius) นักวิทยาศาสตร์ชาวสวีเดน ได้เสนอความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิ ดังสมการที่ (2.6)

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad \text{----- (2.6)}$$

เมื่อ A = แฟกเตอร์แห่งความถี่ (Preexponential Factor หรือ Frequency Factor)
 E = พลังงานกระตุ้น (Activation Energy) , J/mol หรือ cal/mol
 R = ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas Constant)
 = 8.314 J/mol.K
 = 1.987 cal/mol.K
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute Temperature) , K

สมการที่ (2.6) เรียกว่าสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) หาได้จากการทดลอง ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิตั้งใจ และสำหรับพลังงานกระตุ้นเป็นพลังงานที่ต่ำสุด เพื่อให้โมเลกุลของสารตั้งต้นพร้อมที่

จะเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ สมการอาร์เรเนียสเป็นสมการเริ่มต้นที่สำคัญเพื่อศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีมาตั้งแต่ศตวรรษที่แล้วจนถึงปัจจุบัน และสำหรับการทดลองเพื่อหาพลังงานกระตุ้น สามารถทำได้ง่ายขึ้นเมื่อแปลงรูปของสมการที่ (2.6) ให้อยู่ในรูปของค่าลอการิทึม ดังในสมการที่ (2.7) ดังนี้

$$\ln k = \ln A - (E/R)(1/T) \quad \text{----- (2.7)}$$

จะเห็นว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ จะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเป็นสัดส่วนของพลังงานกระตุ้นกับค่าคงที่ของก๊าซ

4. อันดับของปฏิกิริยา (Reaction Order) (24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31)

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยา กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ละชนิดสามารถหาได้จากการทดลอง ถึงแม้ว่าจะสามารถทำนายได้จากทฤษฎีก็ตาม แต่ก็ยังมีความจำเป็นที่จะต้องหาค่าจากการทดลองมาสนับสนุนด้วย ความสัมพันธ์ดังกล่าวมักแสดงในรูปของสมการยกกำลัง ดังแสดงในสมการที่ (2.8)

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

โดยที่ $\alpha =$ อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสาร A
 $\beta =$ อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสาร B

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

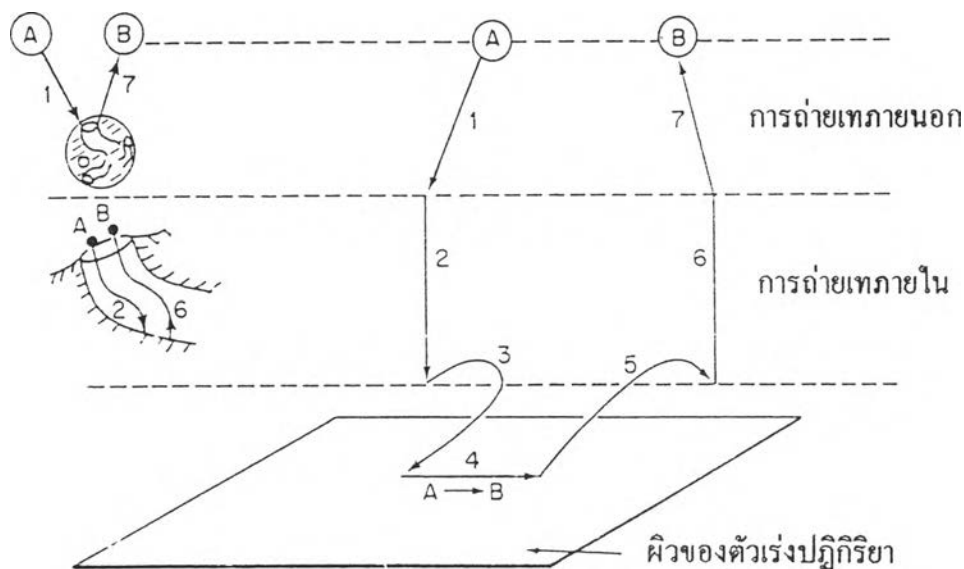
$$n = \alpha + \beta \quad \text{----- (2.9)}$$

เมื่อ $n =$ อันดับรวมของปฏิกิริยา (Overall Order)

5. ขั้นตอนและปรากฏการณ์การเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (24, 27)

ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่สารตั้งต้นมีสถานะเป็นก๊าซ และตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเป็นของแข็ง มีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่สารตั้งต้นเข้ามาในบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาจนกระทั่งเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ โดยสามารถแสดงให้เห็นได้ในรูปที่ 2.5 โดยพิจารณาเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

1. เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นจากบรรยากาศของสารตั้งต้น ไปยังผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นจากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ผ่านเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เกิดการดูดซับสารตั้งต้นที่ตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุน
4. เกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับกับสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับตัวอื่นหรือกับสารตั้งต้นที่อยู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ไม่ได้ถูกดูดซับไว้ เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ถูกดูดซับบนตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี
5. เกิดการถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์จากตำแหน่งที่ถูกดูดซับไปยังผิวภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. เกิดการถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์ จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนไปสู่ภายนอกรูพรุนที่ผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. เกิดการถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์ จากผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยาไปสู่บรรยากาศของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยา



รูปที่ 2.5

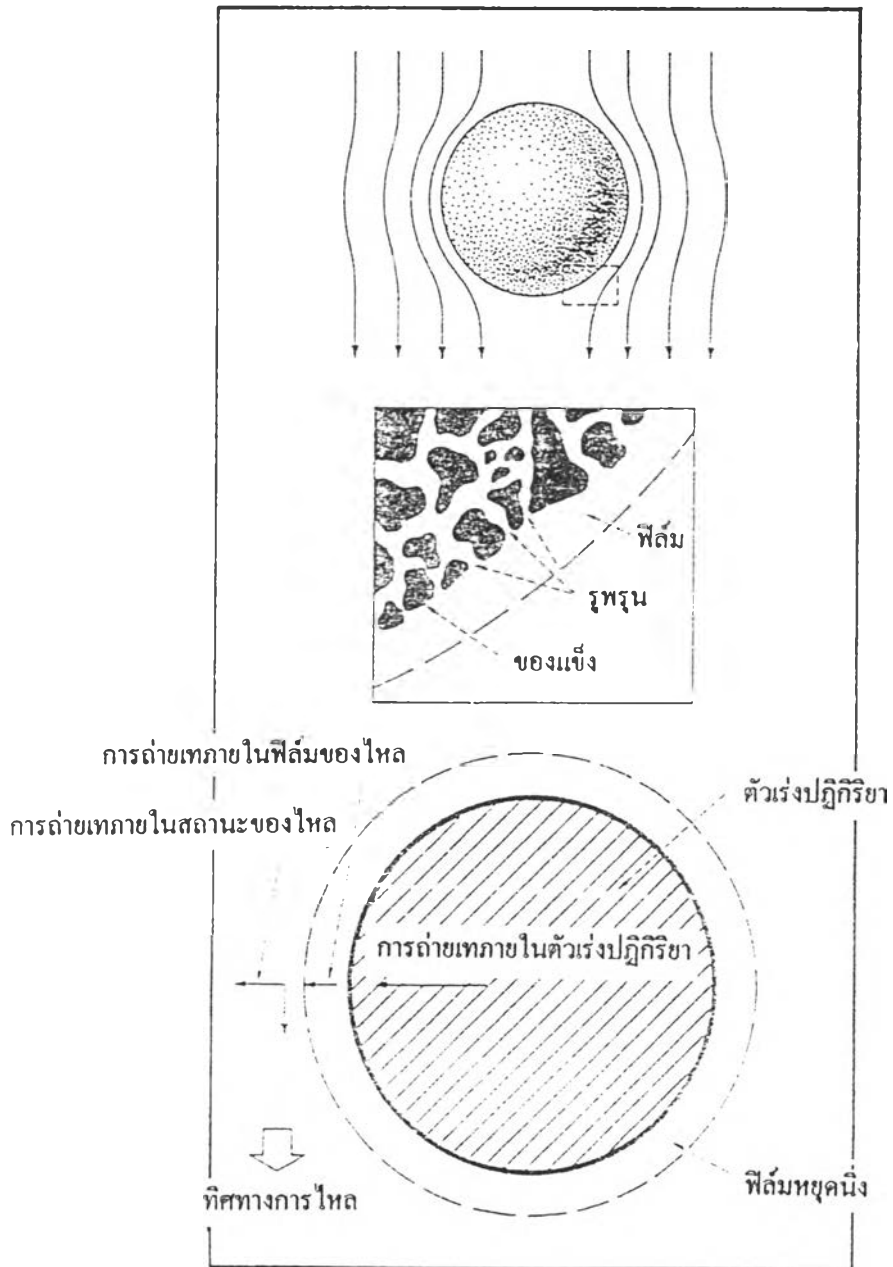
ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

1. การถ่ายเทมวลของสารตั้งต้น (เช่น สาร A) จากบรรยากาศของสารตั้งต้น ไปสู่ผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นจากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ผ่านเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. การดูดซับสารตั้งต้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุน
4. เกิดปฏิกิริยาเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (เช่น สาร A ไปเป็นสาร B)
5. การถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์ (เช่น สาร B) ไปยังผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุน
6. การถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์จากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ไปสู่ผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การถ่ายเทมวลของสารผลิตภัณฑ์จากผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ไปสู่บรรยากาศของไหล

ขั้นตอนต่างๆ ดังกล่าวข้างต้น หากขั้นตอนใดมีอัตราการเกิดช้าที่สุด ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับอัตราการเกิดขั้นตอนนั้น เรียกขั้นตอนนั้นเป็น Rate Limiting Step สำหรับขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 ได้รับความกระทบจากสมบัติการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ผิวค่านอกและในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเร็วการไหลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา ขนาดและรูปร่างของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะภายในรูพรุน ซึ่งสมบัติต่างๆ ดังกล่าวจะมีผลต่อการเพิ่มของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล และทำให้มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อยๆ แต่ขั้นตอนดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ และจะมีผลกระทบมากขึ้นเมื่อระบบมีอุณหภูมิสูงขึ้น

สำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลสารและความร้อนภายในเตาปฏิกรณ์เคมีในระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 อย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ดังนี้

1. การถ่ายเทภายในเฟสของของไหลเอง
(Intrareactor Transport)
2. การถ่ายเทผ่านฟิล์มของก๊าซไปยังผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
(Interphase Transport)
3. การถ่ายเทภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
(Intraparticle or Intrapellet Transport)



รูปที่ 2.6

ลักษณะของการเกิดปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลและความร้อน
ของการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ปรากฏการณ์ของการถ่ายเท 2 ชนิดแรก เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์การถ่ายเทภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเกิดจากความแตกต่างของความเข้มข้นและอุณหภูมิระหว่างของไหลที่เข้าและออกจากเตาปฏิกรณ์เคมี (Concentration and Temperature Gradient) ซึ่งลักษณะเช่นนี้เป็นความแตกต่างในแนวแกนของเตาปฏิกรณ์ (Axial Gradients) แต่สามารถเกิดความแตกต่างระหว่างศูนย์กลางของเตาปฏิกรณ์กับผนังหรือความแตกต่างในแนวรัศมีของเตาปฏิกรณ์ได้ (Radial Gradients) โดยปรากฏการณ์ที่ทำให้เกิดการถ่ายเทมวลสารและความร้อนแบบการพาหรือการแพร่นี้ เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในเฟสของของไหล

และจากความคิดที่ว่าอัตราการไหลของของไหลที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับศูนย์กลางนั้นจะเกิดเป็นฟิล์มบางๆ รอบตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นหรืออุณหภูมิเกิดขึ้น ระหว่างผิวตัวเร่งปฏิกิริยากับของไหลที่ไหลเข้าและออกจากเตาปฏิกรณ์ เรียกปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลและความร้อนกรณีนี้ว่าเป็นปรากฏการณ์การถ่ายเทผ่านฟิล์ม

ส่วนภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีรูพรุนหรือช่องทางมากมาย โดยของไหลสามารถไหลผ่านหรือแพร่เข้าไปได้ เมื่อมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะโครงสร้างเหล่านี้จะมีส่วนต้านทานการไหลของของไหล ดังนั้นอาจจะทำให้เกิดความแตกต่างของความเข้มข้นและอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลและความร้อนกรณีนี้ว่าเป็นปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

6. การขจัดผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนในการทดลอง (28, 33)

ในการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาถ้าผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง จะทำให้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยามีความผิดพลาดได้ ดังนั้นการทดลองต้องกระทำในสภาวะขจัดผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนมาเกี่ยวข้อง ซึ่งสามารถแบ่งพิจารณาได้ดังนี้

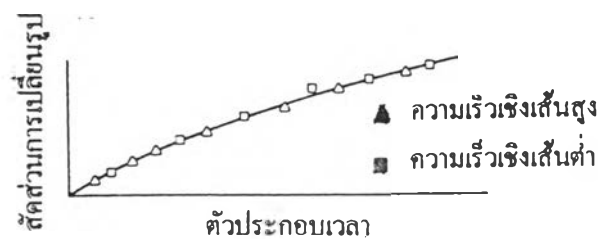
1. ความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนที่เกิดขึ้น ระหว่างบรรยากาศของของไหลกับผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเกิดจากปรากฏการณ์การถ่ายเทผ่านฟิล์ม โดยอาศัยหลักการที่ว่า ถ้าการถ่ายเทมวลและความร้อนไม่มีผลเกี่ยวข้องต่อสภาวะการทดลองแล้ว เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา (Contact Time) เท่ากัน ดังนั้นสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้นหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาย่อมมีค่าเท่ากัน เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ตัวประกอบเวลาแทนได้ เพราะเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างปริมาตรเตา

ปฏิกรณ์เคมีต่ออัตราการไหลเชิงปริมาตร ส่วนตัวประกอบเวลามีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่าง
นำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลเชิงมวลของก๊าซ

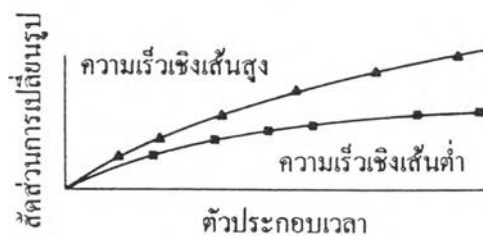
ความสัมพันธ์อีกประการหนึ่งที่สามารถแสดงถึงสภาวะการทดลองที่ขจัดผลของการ
ถ่ายเทมวลสารและความร้อนเกี่ยวข้อง คือ ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วเชิงเส้น (Linear
Velocity) กับสัดส่วนการเปลี่ยนรูป คือตัวประกอบเวลาเท่ากัน ถ้าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสาร
เท่ากันไม่ว่าค่าความเร็วเชิงเส้นจะมีค่าเท่าใด แสดงว่าเป็นการทดลองที่สภาวะขจัดผลของการถ่าย
เทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง โดยรูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูป
และตัวประกอบเวลาที่ความเร็วเชิงเส้นต่างกัน หรือกับความเร็วเชิงเส้นต่างๆ ที่ตัวประกอบเวลา
คงที่

สำหรับการทดลองที่เหมาะสมจะใช้วิธีการแรก คือทำการทดลองเป็น 2 ชุด โดยชุด
แรกเป็นการทดลองที่เปลี่ยนแปลงอัตราการไหลของสารตั้งต้น แต่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีน้ำหนักคงที่
จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป และทำการทดลองชุดที่ 2 โดยให้ตัวเร่ง
ปฏิกิริยาและอัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่าแตกต่างจากชุดแรก จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของ
สารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป และทำการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับ
ตัวประกอบเวลา จะได้เส้นโค้งที่ทับกันทั้ง 2 ชุด แสดงว่าที่ตัวประกอบเวลาเท่ากันหรือเวลาสัมผัส
ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันจะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปที่เท่ากัน จึงเป็นสภาวะที่ขจัดผลของการถ่ายเท
มวลและความร้อนผ่านบรรยากาศของของไหลกับผิวค้ำานอกตัวเร่งปฏิกิริยา

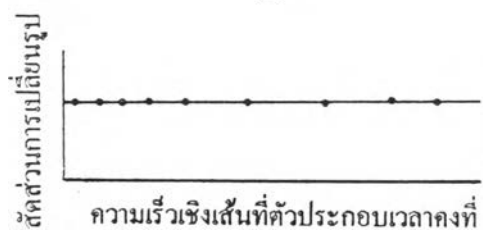
2. ความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนของของไหลเมื่อผ่านรูพรุนของตัวเร่ง
ปฏิกิริยา เกิดจากปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยหลักการที่ว่า
เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กทำให้มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสมากขึ้น อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวค้ำาน
นอกและค้ำานในรูพรุนมีค่าน้อยลง ทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นค้ำานนอกและในรูพรุนของตัว
เร่งปฏิกิริยามีความแตกต่างน้อยลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กเพียงพอ จะทำให้เกิดสภาวะ
การขจัดผลของความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำ
การทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดต่างๆ กัน ทำให้ได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
ขนาดนั้นๆเมื่อสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการเกิดปฏิกิริยา
พบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีขนาดใหญ่ และจะไม่มี
ผลกระทบเมื่อมีขนาดเล็กเพียงพอ



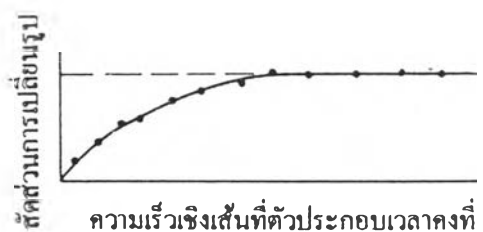
(1)



(2)



(3)



(4)

รูปที่ 2.7

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงรูปและค่าตัวประกอบเวลาที่ค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ
หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน

1. อาจจะไม่มียผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้อง
2. มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง
3. อาจจะไม่มียผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้อง
4. มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้องที่ความเร็วเชิงเส้นต่างๆ

7. การหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้องโดยวิธีการ
คำนวณจากสมการขีดจำกัด (20, 24, 28, 29, 34)

สมการขีดจำกัดที่จะกล่าวถึงในที่นี้ สามารถใช้ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดเดี่ยวหรือเตา
ปฏิกรณ์เคมีแบบเบดหยุดหนึ่ง โดยกล่าวถึงสมการขีดจำกัดของแต่ละปรากฏการณ์เรียงลำดับ ดังนี้

1. สมการขีดจำกัดสำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลและความร้อนภายในตัวเร่ง
ปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาระบบที่มีอุณหภูมิคงที่ ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารภายใน
ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ โดยต่างจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริง
ไม่เกิน 5 % โดยขจัดผลของปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลภายในตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องทำให้ความ
สัมพันธ์ต่อไปนี้เป็นจริง

$$\frac{(-r) r_p^2}{D_{eff} C_s} < \frac{1}{|n|}$$

โดย $(-r)$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา
 r_p = รัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา
 D_{eff} = สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (Effective Diffusivity)
 C_s = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา
 n = อันดับของปฏิกิริยา ($n = 0, n > 0$)

และความแตกต่างของอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่มีผลทำให้อัตราการเกิด
ปฏิกิริยาจากการทดลองแตกต่างจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริงเกิน 5 % เมื่อ

$$\frac{|\Delta H| (-r) r_p^2}{\lambda T_s} < \frac{T_s R}{E}$$

โดย	ΔH	=	ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction)
	R	=	ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas Constant)
	E	=	พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)
	T_s	=	อุณหภูมิที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
	λ	=	ความนำความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. สมการชี้คจำกัดสำหรับปรากฏการณ์ถ่ายเทมวลและความร้อนผ่านฟิล์มระหว่างเฟสของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ ผิดพลาดจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริงไม่เกิน 5 % โดยขจัดผลของความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างบรรยากาศของของไหลกับผิวค้ำานนอกตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อความสัมพันธ์ต่อไปนี้เป็นจริง

$$\frac{(-\Delta H) (-r) r_p}{h T_s} < \frac{0.15 R T_b}{E}$$

เมื่อ	h	=	สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนแบบการพา
	T_b	=	อุณหภูมิของเฟสของไหล

และภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิกึ่งที่ สามารถละเลยความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเฟสของไหลกับพื้นที่ผิวค้ำานอกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ถ้าความสัมพันธ์ต่อไปนี้เป็นจริง

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

เมื่อ	k_c	=	สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล
	C_b	=	ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเฟสของไหล

3. สมการชี้ค้ำกักสำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลและความร้อนในเฟสของไหล

ในระบบที่อุณหภูมิคงที่ โดยมีการไหลแบบปล้กและไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้นของสารและอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา หรือความแตกต่างระหว่างของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อความสัมพันธ์ต่อไปนี้เป็นจริง จะทำให้ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยามีความผิดพลาดจากอัตราเร็วปฏิกิริยาที่แท้จริงไม่เกิน 5 % สมการชี้ค้ำกักจะเป็นดังนี้

$$\frac{|\Delta H| (-r)_B r_R^2}{\lambda_c T_w} < \frac{0.4 R T_w}{E}$$



- โดย
- $(-r)_B$ = อัตราเร็วปฏิกิริยาต่อหน่วยปริมาตรของเบด
 - T_w = อุณหภูมิที่ผนังเตาปฏิกรณ์เคมี
 - λ_c = ค่าความนำความร้อนประสิทธิผล (Effective Thermal Conductivity)
 - r_R = รัศมีของเตาปฏิกรณ์เคมี

และสภาวะการไหลจะเป็นแบบปล้กหรือไม่มีการกระจายมวลสารในแนวแกนของเตาปฏิกรณ์เคมี เมื่อ

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20 n \ln C_i}{Pe C_r}$$

- เมื่อ
- L = ความสูงของเบด
 - d_p = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกลางของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - C_i = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ไหลเข้าเตาปฏิกรณ์เคมี
 - C_r = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ไหลออกจากเตาปฏิกรณ์เคมี
 - Pe = ตัวเลขเพกเลต (Peclet Number)
 - = $U d_p / D_a$
 - D_a = สัมประสิทธิ์การกระจายในแนวแกนเตาปฏิกรณ์เคมี
 - U = ความเร็วเฉลี่ยของของไหล

โดยทั่วไปไม่นิยมใช้สมการเชิงจำกัดโดยการคำนวณเพื่อหาสถานะของการทดลองที่จัดผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนโดยตรง เนื่องจากสมการเชิงจำกัดได้จากแบบจำลองที่มีเงื่อนไขเฉพาะ แต่จะนิยมใช้สำหรับทดสอบการทดลองนั้นๆ ว่ามีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้องด้วยหรือไม่ เพราะการกระทำในลักษณะหลังสะดวกกว่าและให้ความมั่นใจในผลการทดลองมากกว่าผลจากการคำนวณแต่อย่างเดียว

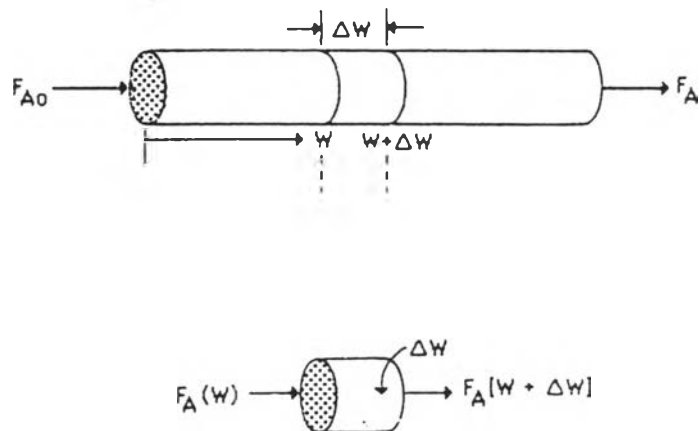
การออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว

1. สมการการออกแบบ (Design Equations) (24)

เตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว (Tubular Reactor) เป็นเตาปฏิกรณ์เคมีที่นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม ประกอบด้วยท่อทรงกระบอกขนาดยาวตามกำหนด โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ภายในตลอดความยาวท่อ สภาพะปฏิบัติงานจะกระทำที่สภาวะคงที่ (Steady State) และขณะเกิดปฏิกิริยาเคมีภายในท่อจะเกิดสภาวะสมดุลของปฏิกิริยา ในกรณีนี้จะพิจารณาระบบที่มีการไหลแบบปั่นป่วน (Turbulent Flow) และมีลักษณะการไหลแบบปลั๊ก (Plug Flow) ดังนั้นจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารในแนวรัศมีของเตาปฏิกรณ์เคมี

ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาวนั้น สารตั้งต้นจะถูกป้อนเข้ามาอย่างต่อเนื่องและมีความเข้มข้นลดลงเมื่อผ่านเตาปฏิกรณ์เคมีในระยะทางที่มากขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารผลิตภัณฑ์อย่างต่อเนื่อง ดังนั้นความเข้มข้นของสารป้อนจะขึ้นกับระยะทางของการไหลภายในเตาปฏิกรณ์เคมี และสำหรับปฏิกิริยาที่มีอันดับมากกว่าศูนย์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร ในการศึกษาถึงสมการการออกแบบของเตาปฏิกรณ์เคมี จะพิจารณาเฉพาะบริเวณเล็กๆ ภายในเตาปฏิกรณ์เคมี ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก ΔW ดังแสดงในรูป 2.8 โดยให้อัตราการไหลเข้าส่วนเล็กๆ ของสารตั้งต้นเป็น $F_A(W)$ และอัตราการไหลออกเป็น $F_A(W+\Delta W)$ ดังนั้นสามารถสร้างสมการสมดุลมวลสารของสาร A ได้ ดังนี้

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



รูปที่ 2.8
แบบจำลองเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว

$$F_A(W) - F_A(W+\Delta W) + \frac{\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา}} \times \text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} = 0$$

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

จะได้

$$(r_A) \Delta W \equiv \frac{\text{โมลของสาร A}}{(\text{เวลา})(\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา})} \times \text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} \equiv \frac{\text{โมลของสาร A}}{\text{เวลา}}$$

คูณด้วย (-1) แล้วหารด้วย ΔW และ take limit ให้ $\Delta W \rightarrow 0$ จะได้

$$-\frac{dF_A}{dW} = -r_A \quad \text{----- (2.11)}$$

แทนค่า F_A ในเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและอัตราการไหลเข้าเตาปฏิกรณ์เคมีของสารตั้งต้น จะได้

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r_A \quad \text{----- (2.12)}$$

และเมื่อละเลยค่าความดันสูญเสียเมื่อสารไหลผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี และการเสื่อมสลายของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Decaying) สามารถจัดรูปสมการที่ (2.12) ได้ดังนี้

$$W = F_{Ai} \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad \text{----- (2.13)}$$

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

$F_A(W)$ = อัตราการไหลของสาร A เข้าสู่ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กๆ

$F_A(W+\Delta W)$ = อัตราการไหลของสาร A ออกจากส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กๆ

ΔW = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในบริเวณส่วนเล็กๆที่พิจารณา

X = สัดส่วนการเปลี่ยนรูป (Conversion) ของสาร A

W = น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุภายในเตาปฏิกรณ์เคมี

สมการที่ (2.13) เป็นสมการการออกแบบ (Design Equation) สำหรับออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว มีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุไว้ภายในตลอดความยาวท่อ (Packed Bed Reactor) และมีลักษณะการไหลของสารเป็นแบบปลั๊กและไหลปั่นป่วน ซึ่งสามารถนำไปใช้สำหรับออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีต่อไปได้



2. ความดันสูญเสียในเตาปฏิกรณ์เคมี (24)

ในปฏิกิริยาสถานะก๊าซ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ละชนิดจะมีผลต่อค่าความดันรวมภายในระบบ ซึ่งจะมีผลต่อค่าความดันสูญเสียที่เกิดขึ้นด้วย และค่าความดันสูญเสียที่เกิดขึ้นนี้สามารถเป็นตัวแปรสำคัญที่จะทำให้ปฏิกิริยาสำเร็จหรือล้มเหลวได้

2.1. ความดันสูญเสียจากตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเตาปฏิกรณ์เคมี

สำหรับปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์สถานะเป็นก๊าซ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะเป็นของแข็งบรรจุอยู่ในเตาปฏิกรณ์เคมี เมื่อก๊าซไหลผ่านเตาปฏิกรณ์เคมีจะเกิดความดันสูญเสียขึ้น ซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นไปตามสมการของเออเกิง (Ergun Equation) ดังในสมการที่ (2.14) ดังนี้

$$\frac{dP}{dL} = - \frac{G}{\rho g_c D_p} \frac{(1-\phi)}{\phi^3} \left[\frac{150 (1-\phi) \mu}{D_p} + 1.75 G \right] \quad \text{----- (2.14)}$$

เมื่อ P = ความดันในเตาปฏิกรณ์เคมี , lb/ft²

ϕ = ค่าความพรุน (Porosity)

g_c = 32.174 lb_mft/sec² lb_f (Conversion Factor)
= 4.17x10³ lb_mft/h² lb_f

D_p = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกลางตัวเร่งปฏิกิริยา , ft

μ = ความหนืดของก๊าซที่ไหลผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี , lb_m/ft.h

l = ความยาวของเตาปฏิกรณ์เคมี , ft

G = ความเร็วการไหลเชิงมวลของก๊าซ = ρu , g/cm³.s หรือ lb_m/ft².h

ρ = ความหนาแน่นของก๊าซ , lb/ft³

u = ความเร็วการไหลของก๊าซ , ft/hr

สำหรับเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาวนิยมใช้ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและน้ำหนักตัวเร่งปฏิริยามากกว่าความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของเตาปฏิกรณ์เคมีโดยปริมาตรของเตาปฏิกรณ์เคมีและน้ำหนักตัวเร่งปฏิริยามีความสัมพันธ์กัน ซึ่งสามารถแสดงได้ในสมการที่ (2.15)

น้ำหนักตัวเร่งปฏิริยา = ปริมาตรของตัวเร่งปฏิริยา x ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิริยา

$$W = (1-\phi) V \times \rho_c \text{ ----- (2.15)}$$

ในการคำนวณค่าความดันสูญเสียด้วยสมการของเออเกิง จะพิจารณาที่ตัวแปรด้านขวาในสมการที่ (2.14) ได้แก่ความหนาแน่นของก๊าซซึ่งแปรผันตามความดันภายในเตาปฏิกรณ์เคมี ดังนั้นจึงแบ่งพิจารณาออกเป็น 2 กรณี ดังนี้

2.1.1. กรณีความหนาแน่นของก๊าซคงที่

กำหนดให้ความหนาแน่นของก๊าซมีค่าคงที่ที่ค่าเฉลี่ย (ρ) สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันภายในเตาปฏิกรณ์เคมีและน้ำหนักตัวเร่งปฏิริยา ด้วยสมการของเออเกิงได้ ดังสมการที่ (2.16) ดังนี้

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{\bar{\beta}}{A_c P_0 (1-\phi) \rho_c} \quad W = 1 - \bar{\alpha} W \text{ ----- (2.16)}$$

เมื่อ
$$\bar{\alpha} = \frac{\bar{\beta}}{A_c P_0 (1-\phi) \rho_c}$$

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

P_0 = ความดันระบบที่ระยะความยาวท่อ $L = 0$

A_c = พื้นที่หน้าตัดท่อ

2.1.2. กรณีความหนาแน่นของก๊าซไม่คงที่

สำหรับกรณีที่ก๊าซมีความหนาแน่นไม่คงที่สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ไหลผ่านตลอดความยาวของเตาปฏิกรณ์เคมีได้ ดังในสมการที่ (2.17) ดังนี้

$$\frac{P}{P_0} = (1-\alpha W)^{1/2} = [1-\alpha V(1-\phi)\rho_c]^{1/2} \quad \text{----- (2.17)}$$

$$\text{เมื่อ} \quad \alpha = \frac{2 \beta_0}{A_c P_0 (1-\phi) \rho_c}$$

$$\beta_0 = \frac{G (1-\phi)}{\rho_0 g_c D_p \phi^3} \left[\frac{150 (1-\phi) \mu}{D_p} + 1.75 G \right]$$

2.2. ความดันสูญเสียภายในท่อของเตาปฏิกรณ์เคมี

เมื่อก๊าซไหลผ่านท่อที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ภายใน ก็สามารถเกิดความดันสูญเสียขึ้นได้แม้ว่าจะมีผลเพียงเล็กน้อยจนอาจละเลยได้ แต่อย่างไรก็ตามความดันสูญเสียนี้จะมีผลมากขึ้นเมื่อเตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้มีความยาวมาก และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็ก โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.18) ดังนี้

$$\frac{P}{P_0} = \left[1 - \frac{4G^2}{\rho_0 P_0 A_c} \left(\frac{C_f}{g_c} \right) \frac{V}{D} \right]^{1/2} = (1-\alpha_p V)^{1/2} \quad \text{----- (2.18)}$$

$$\text{เมื่อ} \quad \alpha_p = \frac{4G^2 C_f}{A_c \rho_0 P_0 g_c D}$$

D = เส้นผ่านศูนย์กลางท่อ (เซ็นติเมตร)

C_f = Skin Coefficient

งานวิจัยในอดีต

Inomata . M และคณะ (35) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา $\text{NO-NH}_3\text{-O}_2$ โดยใช้วานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 180 ถึง 330 องศาเซลเซียส และตัวประกอบเวลา (W/F) อยู่ในช่วง 0.066 ถึง 0.33 g cat. hr / mole โดยใช้ปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์ แอมโมเนีย และออกซิเจน ในสารตั้งต้น เท่ากับ 1000, 1000 ppm และ 1.3% โดยปริมาตร ตามลำดับ จากผลการทดลองจะได้ไนโตรเจนและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ โดยอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์เท่ากับหนึ่ง และอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของแอมโมเนียเท่ากับศูนย์ แฟลคเตอร์แห่งความถี่เท่ากับ 1.29×10^6 และพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 48.5344 kJ/mole ดังสมการ $r = k C_{\text{NO}}^1 C_{\text{NH}_3}^0 = 1.29 \times 10^6 \exp(-11600/RT) C_{\text{NO}}^1 C_{\text{NH}_3}^0$ mole / g sec. และสำหรับกรณีที่ไม่มีออกซิเจนในปฏิกิริยา (NO-NH_3) จะได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้ $r = k C_{\text{NO}}^1 C_{\text{NH}_3}^0 = 1.75 \times 10^6 \exp(-16600/RT) C_{\text{NO}}^1 C_{\text{NH}_3}^0$ mole / g sec.

Odenbrand, C.U. Ingemar และคณะ (36) ได้ศึกษาปฏิกิริยา $\text{NO-NH}_3\text{-O}_2$ โดยใช้ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 450 ถึง 700 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองได้ไนโตรเจนและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 1.91 กรัม และความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ 27000 ชั่วโมง⁻¹ จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 500 ถึง 630 องศาเซลเซียส และที่ตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.10 กรัม ความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ 590000 ชั่วโมง⁻¹ จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.55 ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และจากการศึกษาถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์เท่ากับ 0.78 และอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของแอมโมเนียเท่ากับ 0.27 โดยมีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 28 kJ/mole

Nekrich, E.M. และคณะ (37) ได้ศึกษาปฏิกิริยา NO-CH_4 บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 และ MnO_2 โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 500 ถึง 750 องศาเซลเซียส จากผลการทดลอง จะได้ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ เป็นผลิตภัณฑ์ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิด จะให้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.9 ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ 48000 ชั่วโมง⁻¹ และสัดส่วนการ

เปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์จะลดลงเหลือ 0.45 เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเหลือ 600 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 , CuO และ Cr_2O_3 ที่อยู่ในรูปเชิงซ้อน จะมีความเสถียรมากกว่ากรณีที่อยู่เดี่ยวๆ

Mahaligam . R และคณะ (13) ได้ศึกษาปฏิกิริยา $NO-CO-N_2$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni และ Co จากการทดลองพบว่า กรณีใช้ Ni เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ ในสารตั้งต้นเท่ากับ 590 และ 8900 ppm ตามลำดับ ได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.994 ที่อุณหภูมิ 1080 องศาเซลเซียส และความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ 16400 ชั่วโมง⁻¹ และกรณีที่ใช้ Co เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ ในสารตั้งต้นเท่ากับ 1400 ppm และ 1.08% โดยปริมาตร ตามลำดับ ได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.995 ที่อุณหภูมิ 1070 องศาเซลเซียส และความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ 16600 ชั่วโมง⁻¹

Jones, J.H. และคณะ (38) ได้ศึกษาปฏิกิริยา $NO-H_2-O_2$ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด ได้แก่ Pt (PZ-1-168) และ 0.1% Pd/Al_2O_3 (AmCy 0.1% Pd) จากผลการทดลอง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไนโตรเจนและน้ำ โดยกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา PZ-1-168 จะทำการศึกษาที่ปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์ ไฮโดรเจน และออกซิเจน ในสารตั้งต้นเท่ากับ 0.18, 0.87 และ 0.94% โดยปริมาตร ตามลำดับ ได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.62 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ 18000 ชั่วโมง⁻¹ และศึกษาที่ปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์ ไฮโดรเจน และออกซิเจน ในสารตั้งต้นเท่ากับ 0.276, 0.90 และ 0.91% โดยปริมาตร ตามลำดับ ได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.95 ที่อุณหภูมิ 165 องศาเซลเซียส และความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ 1100 ชั่วโมง⁻¹ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา AmCy 0.1% Pd จะให้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.93 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ 9000 ชั่วโมง⁻¹ โดยที่ปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์ ไฮโดรเจน และออกซิเจน ในสารตั้งต้นเท่ากับ 0.18, 0.87 และ 0.94% โดยปริมาตร ตามลำดับ

Bauerle, G.L. และ Nobe . K (39) ได้ศึกษาปฏิกิริยา NO-H_2 บนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ และ SrRuO_3 ที่อุณหภูมิ 50 ถึง 500 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ $19500 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$ ปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์และไฮโดรเจนในสารตั้งต้นเท่ากับ 520 และ 3000 ppm ตามลำดับ จากผลการทดลอง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไนโตรเจนและน้ำ โดยพบว่า กรณีที่ใช้ $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 275 ถึง 500 องศาเซลเซียส และกรณีที่ใช้ SrRuO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.79 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

Takayasu . M และคณะ (40) ได้ศึกษาปฏิกิริยา NO-H_2 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด ได้แก่ Pt, Pd, Ni, Cu, Co, Fe, Mo, Cr, Mn, Zn และ Sn บนตัวรองรับ Al_2O_3 ปริมาณของไนโตรเจนออกไซด์และไฮโดรเจนในสารตั้งต้นเท่ากับ 1000 ppm และ 2% โดยปริมาตร ตามลำดับ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 150 ถึง 500 องศาเซลเซียส และความเร็วเชิงสเปสเท่ากับ $12000 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$ จากการทดลอง จะได้ไนโตรเจนและน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ โดยสามารถแบ่งผลการทดลองออกได้เป็น 3 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ 1 ; Pt, Pd, Ni และ Cu มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส กลุ่มที่ 2 ; Co, Fe, Mo และ Cr มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส และกลุ่มที่ 3 ; Mn, Zn และ Sn มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส