

ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย



นางสาว ณมรุธา สติวจินดา

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0536-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ISOMERIZATION OF NORMAL HEXANE ON PLATINUM SULFATED ZIRCONIA CATALYST



Miss Namurata Sathirachinda

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-0536-9

หัวข้อวิทยานิพนธ์      ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟต  
   เซอร์โคเนีย

โดย                              นางสาว ณมรุธา สติรจินดา

ภาควิชา                        เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษา            รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วันชัย โพธิ์พิจริต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

.....กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.สุชญา นิติวัดมนานนท์)

ณมรรฐา สติรจินดา : กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนบนตัวเร่งปฏิกิริยา  
แพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย. (Isomerization of Normal Hexane on Platinum  
Sulfated Zirconia Catalyst) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ธราพงษ์ วิจิตตานต์ , จำนวนหน้า 98  
หน้า. ISBN 974-03-0536-9

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนบนตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย ในเครื่องปฏิกรณ์  
แบบกะ ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ 210-330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 1-5 เมกะ  
ปาสคาล เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120-360 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25-1.00 กรัม  
ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร ผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ได้นำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่อง  
แก๊สโครมาโทกราฟี

จากการทดลองพบว่า เมื่ออุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสาร  
ตั้งต้น 10 มิลลิลิตร เพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่  
ต้องการ (2,2-ไดเมทิลบิวเทน และ 2,3-ไดเมทิลบิวเทน) เพิ่มมากขึ้นด้วย แต่เมื่อเวลาที่ใช้ในการ  
เกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการจะมีค่าลดลง  
ลง ภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา  
แพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนียปริมาณ 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ  
330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120  
นาที ซึ่งที่ภาวะดังกล่าวนี้ ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-ไดเมทิลบิวเทน และ 2,3-ไดเมทิลบิว  
เทน เท่ากับร้อยละ 22.72 และร้อยละ 8.45 ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต.ณมรรฐา..... สติรจินดา.....
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา	2544	

## 4272270223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: ISOMERIZATION / NORMAL HEXANE / SULFATED ZIRCONIA / CATALYST

NAMURATA SATHIRACHINDA : ISOMERIZATION OF NORMAL HEXANE ON

PLATINUM SULFATED ZIRCONIA CATALYST. THESIS ADVISOR :

ASSOC.PROF. THARAPONG VIDITSANT, Ph.D., 98 pp. ISBN 974-03-0536-9

This research studied the isomerization of normal hexane on SZ and Pt/SZ catalysts in a batch reactor. The variables in this research were temperature in the range of 210-330 °C, initial hydrogen pressure from 1-5 MPa, reaction time from 120-360 min and weight ratio of catalyst to reactant from 0.25 to 1.00 g. The products were analyzed by gas chromatography.

The experimental results found that percent selectivity of desired products (2,2-dimethylbutane and 2,3-dimethylbutane) increased with increasing temperature hydrogen pressure and weight ratio of catalyst. However increasing of reaction time was found to decreased percent selectivity of desired products. The optimum conditions for isomerization of normal hexane were weight ratio of Pt/SZ catalyst 1.00 g per normal hexane 10 ml at 330 °C, 5 MPa and reaction time of 120 min. The percent selectivity of 2,2-dimethylbutane and 2,3-dimethylbutane were 22.72% and 8.45%, respectively.

สถาบันวิทยบริการ

Department Chemical Technology

Student's signature NAMURATA SATHIRACHINDA

Field of study Chemical Technology

Advisor's signature..... T. Vitichak

Academic year 2001

## กติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตรศานต์ อาจารย์ที่  
ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่าง ๆ ในงานวิจัยมาด้วยดีตลอด ขอ  
กราบขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำจนงานวิจัยสำเร็จลุล  
งวไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณวิทยาลัยปิโตรเลียม และปิโตรเคมี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ  
และคำแนะนำในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ และบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้อำนวยความสะดวก  
ความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ และแนะนำวิธีการใช้อุปกรณ์ต่าง ๆ ในการทำงานวิจัย ขอ  
ขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ น้อง ๆ ทุกคน ที่ให้คำแนะนำ และกำลังใจเสมอมา

ที่ขาดเสียมิได้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ซึ่งสนับสนุนด้านการเงิน และให้  
กำลังใจผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กติกกรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	1
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2. วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน.....	3
2.2 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของโพรเพน.....	4
2.3 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของบิวเทน.....	5
2.4 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเพนเทน.....	6
2.5 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเฮกเซน.....	9
2.6 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของพาราฟินที่มีมวลโมเลกุลสูง.....	10
2.7 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลอัลเคน.....	11
2.7.1 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลเพนเทน.....	11
2.7.2 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลเฮกเซน.....	13
2.7.3 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลโพรเพน.....	14
2.7.4 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลบิวเทน.....	14
2.8 ข้อจำกัดทางสมดุล.....	15
2.9 กลไกของปฏิกิริยา.....	16

2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.10.1 Homogeneous และ Heterogeneous Catalyst.....	17
2.10.2 Carrier.....	18
2.10.3 Promoter.....	19
2.10.4 Accelerator.....	20
2.10.5 Poison.....	21
2.10.6 Fouling.....	21
2.10.7 Sintering.....	21
2.10.8 Inhibitor.....	22
2.10.9 Activity.....	22
2.10.10 Selectivity.....	22
2.10.11 Stability.....	23
2.11 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้.....	24
2.11.1 กรดซัลฟิวริก.....	24
2.11.2 ซิลิกา-อะลูมินา.....	29
2.11.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน.....	30
2.11.4 ซัลเฟตเซอริโคเนีย.....	31
2.12 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันเชิงพาณิชย์.....	32
2.12.1 กระบวนการบิวทาเมอร์.....	33
2.12.2 กระบวนการไฮโซเมอร์.....	33
2.12.3 กระบวนการบีที.....	34
2.12.4 กระบวนการพีเนกซ์.....	34
2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
2.13.1 งานวิจัยในประเทศ.....	37
2.13.2 งานวิจัยต่างประเทศ.....	38



	หน้า
3. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	40
3.1 รูปแบบการศึกษา.....	40
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	40
3.3 สารเคมีที่ใช้.....	41
3.4 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	45
4. ผลการทดลอง อภิปราย และวิจารณ์ผลการทดลอง.....	46
4.1 ภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง.....	47
4.2 ผลของอุณหภูมิ.....	52
4.3 ผลของความดันไฮโดรเจน.....	59
4.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา.....	66
4.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	73
5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	81
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	81
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	81
รายการอ้างอิง.....	82
ภาคผนวก.....	85
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	98

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
2.1 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันที่ได้รับอนุญาตให้ใช้ได้ในเชิงพาณิชย์.....	32
2.2 ผลผลิตของสารป้อนเพนแทน/เฮกเซนที่มีจุดเดือดเริ่มต้น/จุดเดือดปลาย เท่ากับ 90/170 องศาฟาเรนไฮต์.....	32
4.1 สูตรโครงสร้าง และค่าออกเทนของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ได้จากกระบวนการ ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน.....	46
4.2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ที่อุณหภูมิ , ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน.....	47
4.3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม ซัลเฟตเซอร์โคเนีย ที่อุณหภูมิ , ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน.....	48
4.4 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซัลเฟตเซอร์โคเนีย ที่อุณหภูมิ , ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ต่าง ๆ กัน.....	49
4.5 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย ที่อุณหภูมิ , ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน.....	50
4.6 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ที่อุณหภูมิ 270 และ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0 g.....	56
4.7 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 210 , 270 และ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 g.....	58
4.8 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ที่อุณหภูมิ 270 และ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0 g.....	63
4.9 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 1 , 3 และ 5 MPa , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัว เร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 g.....	65

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.10 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ที่อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 240 min และ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g .....70	70
4.11 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 , 240 และ 360 min และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 g.....72	72
4.12 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ที่อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัว เร่งปฏิกิริยา 0.75 และ 1.00 g.....77	77
4.13 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัว เร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม ซัลเฟตเซอร์โคเนีย 0.25 , 0.75 และ 1.00 g.....79	79

## สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 ความเข้มข้น ณ สมดุลของเฮกเซน 5 ตัวในวัฏภาคแก๊ส.....	15
2.2 แบบการถ่ายโอนของสารตั้งต้นในกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลพาราฟิน โดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยของผสมเชิงกล.....	17
2.3 ผลของความเข้มข้นของกรดต่อปฏิกิริยาของ 3เมทิลเพนเทน.....	26
2.4 กระบวนการบิวทาเมอร์ไอโซเมอไรเซชัน.....	35
2.5 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเพนเทนและเฮกเซน.....	34
2.6 กระบวนการพีเนกซ์แบบทำงานรอบเดียว.....	35
2.7 กระบวนการพีเนกซ์แบบทำงานย้อนกลับ.....	36
3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์.....	42
3.2 ชุดเครื่องเขย่าเครื่องปฏิกรณ์.....	43
3.3 ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์สารตัวอย่าง.....	44
4.1 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลา ในการทำปฏิกิริยา 120 min.....	52
4.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลา ในการทำปฏิกิริยา 360 min.....	53
4.3 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลา ในการทำปฏิกิริยา 120 min.....	53
4.4 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลา ในการทำปฏิกิริยา 360 min.....	54
4.5 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลา ในการทำปฏิกิริยา 120 min.....	54

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4.6 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min.....	55
4.7 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min.....	55
4.8 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min.....	56
4.9 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 270 และ 330 °C , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัม ซัลเฟตเตตระไฮดรเอต 1.00 g , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min.....	57
4.10 ผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 210 , 270 และ 330 oC , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g.....	58
4.11 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....	59
4.12 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....	60
4.13 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 360 min.....	60
4.14 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 360 min.....	61

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ

หน้า

- 4.15 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....61
- 4.16 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....62
- 4.17 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 360 min.....62
- 4.18 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , ที่อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 360 min.....63
- 4.19 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ความดันไฮโดรเจน 3 และ 5 MPa , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , ที่อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....64
- 4.20 ผลของความดันไฮโดรเจนต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 330 °C , ความดันไฮโดรเจน 1 , 3 และ 5 MPa , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g.....65
- 4.21 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 360 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , อุณหภูมิ 210 °C และความดันไฮโดรเจน 1 MPa.....66
- 4.22 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 360 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , อุณหภูมิ 210 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa.....67
- 4.23 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 360 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 1 MPa.....67

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4.24 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 360 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g , อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa.....	68
4.25 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 360 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , อุณหภูมิ 210 °C และความดันไฮโดรเจน 1 MPa.....	68
4.26 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 360 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , อุณหภูมิ 210 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa.....	69
4.27 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 360 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 1 MPa.....	69
4.28 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 360 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa.....	70
4.29 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 และ 240 min , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทตินัมซัลเฟตเทตเซอร์โคเนีย 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa.....	71
4.21 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 330 °C , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 , 240 และ 360 min และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g.....	72
4.31 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 210 °C , ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....	73
4.32 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 210 °C , ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 360 min.....	74

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4.33 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 210 °C , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....	74
4.34 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 210 °C , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 360 min.....	75
4.35 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C , ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....	75
4.36 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C , ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 360 min.....	76
4.37 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....	76
4.38 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 360 min.....	77
4.39 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.75 และ 1.00 g , อุณหภูมิ 330 °C , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min.....	78
4.40 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 330 °C , ความดันไฮโดรเจน 5 MPa , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 , 0.75 และ 1.00 g.....	80



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ

ในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมัน และตลาดน้ำมันเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ มีแนวโน้มที่จะลดการใช้สารตะกั่วเป็นตัวเติมในน้ำมันเบนซิน เพื่อป้องกันการกระตุกของเครื่องยนต์ เนื่องจากสารประกอบของตะกั่วเป็นอันตรายต่อสุขภาพ และก่อให้เกิดปัญหามลภาวะทางอากาศ การลดปริมาณสารตะกั่วที่เติม ส่งผลให้น้ำมันเบนซินมีค่าออกเทนต่ำเกินไป ไม่เพียงพอในการนำไปใช้งานกับเครื่องยนต์ ผู้ผลิตจึงมีความจำเป็นต้องหาวิธีเพิ่มค่าออกเทนทดแทนการใช้สารตะกั่ว วิธีดังกล่าวได้แก่ กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของน้ำมันเบนซินเบา โดยเฉพาะส่วนของเพนเทน และเฮกเซน ซึ่งเป็นกระบวนการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของพาราฟินที่มีแขนตรง ไปเป็นพาราฟินแบบกิ่ง ที่มีมวลโมเลกุลเท่าเดิม แต่มีค่าออกเทนสูงขึ้น

กระบวนการไอโซเมอไรเซชันได้มีการพัฒนาอย่างมากมาย มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วมในกระบวนการ เพื่อให้ได้ผลผลิตไอโซเมอร์ที่ต้องการที่ภาวะที่เหมาะสมที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันในช่วงแรก ได้แก่ อะลูมิเนียมคลอไรด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีสถานะเป็นของเหลว รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกับสารป้อน มีฤทธิ์ในการกัดกร่อนสูง และควบคุมได้ยาก งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษากระบวนการไอโซเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีสถานะเป็นของแข็ง ทั้งแบบที่มีตัวรองรับ และไม่มีตัวรองรับ สามารถทำหน้าที่ได้ 2 อย่าง หรือ bifunctional catalyst โดยทำการศึกษาดังต่อไปนี้ ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้น อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

### 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้น อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
2. หาภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการจากปัจจัยต่าง ๆ ที่ให้การเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการที่ดีที่สุด
3. ศึกษาผลที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในลักษณะต่าง ๆ กัน

### 1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. เป็นการศึกษาเชิงทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้น อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน

### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. จัดเตรียมอุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย
3. หาภาวะที่เหมาะสมในการทำวิจัย
  - ปริมาณของสารตั้งต้นต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ : ปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 , 0.75 , 1.00 g
  - เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : 120 , 240 , 360 นาที
  - อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : 210 , 270 , 330 องศาเซลเซียส
  - ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา : 1 , 3 , 5 เมกะปาสคาล ณ ภาวะเริ่มต้น
4. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์
  - วิเคราะห์หาองค์ประกอบต่าง ๆ
5. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และวิจารณ์ผลการวิจัย
6. เขียนวิทยานิพนธ์

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเตตระโคเนีย
2. เป็นข้อมูลสำหรับการขยายส่วนในการผลิตต่อไป

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน (Isomerization of Paraffin Hydrocarbons)

[John J. McKetta , 1992]

การลดปริมาณสารตะกั่วในน้ำมันเบนซินลง ทำให้น้ำมันเบนซินมีค่าออกเทนต่ำเกินไปไม่เพียงพอในการนำไปใช้งานกับเครื่องยนต์ ผู้ผลิตจึงจำเป็นต้องหาวิธีเพิ่มค่าออกเทนให้สูงขึ้น วิธีการหนึ่งคือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic reforming) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนในช่วงของแก๊สโซลีน ที่มีค่าออกเทนต่ำเกินไปเป็นสารที่มีค่าออกเทนสูงขึ้น และสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงของรถยนต์โดยที่จำนวนคาร์บอนของโมเลกุลไม่เปลี่ยนแปลง สารป้อนที่เหมาะสม ได้แก่ ส่วนของเนฟทาที่มีจุดเดือดประมาณ 80-200 องศาเซลเซียส (heavy straight-run naphtha) แต่ส่วนของน้ำมันเบนซินที่เบาเกินไป คือมีจุดเดือดต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามักจะไม่ได้ผล เนื่องจากไม่ค่อยมีเนฟทินให้เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นส่วนน้ำมันเบนซินเบา (ทอป) จะสามารถเพิ่มค่าออกเทนได้ โดยใช้กระบวนการไอโซเมอไรเซชัน ซึ่งเป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ ให้เกิดไอโซพาราฟินขึ้น โดยที่จำนวนคาร์บอนในโมเลกุลไม่เปลี่ยนแปลง

กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของพาราฟิน และเนฟทินเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบผันกลับได้ ซึ่งถูกกำหนดโดยสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ และเป็นปฏิกิริยาที่ดูดความร้อนเล็กน้อย ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกันของไฮโดรคาร์บอน และตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่ทำให้เกิดสมดุล และอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ต้องการ และได้ผลิตภัณฑ์กลับคืนมา ภาวะของปฏิกิริยาจะแตกต่างกันไปขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และสารป้อน

กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของพาราฟินเป็นกระบวนการที่ถูกกำหนดโดยสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยที่สมดุลจะอยู่ห่างจากร้อยละ 0 หรือ 100 ของไอโซเมอร์ตัวใด ๆ ภายใต้ภาวะของการทำงาน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นที่รู้จักกันดี ดังนั้นจึงมีการใช้กระบวนการไอโซเมอไรเซชันประกอบกับกระบวนการแยก (seperation process) เพื่อแยกไฮโดรคาร์บอนที่มีสมบัติในการต้านทานการน็อคของเครื่องยนต์ที่ต่ำ และนำมาแยกกลับ (recycle) เข้าสู่กระบวนการอีก ถ้าเป็นปิวเทน และเพนเทน กระบวนการแยกที่ใช้คือ การกลั่น ถ้าเป็นเฮกเซน และพาราฟินชนิดที่หนักกว่า การกลั่นจะมีค่าใช้จ่ายสูง เพราะไอโซเมอร์ที่ได้มีจุดเดือดใกล้เคียงกันเกินไปที่จะสามารถทำการแยกได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทางเลือกหนึ่งที่สนใจคือ การใช้โมเลคิวลาร์ซีฟ ซึ่งสามารถแยกนอร์มัลพาราฟินซึ่งเป็นสารที่มีคุณสมบัติในการต้านทานการน็อคได้ดีที่สุด

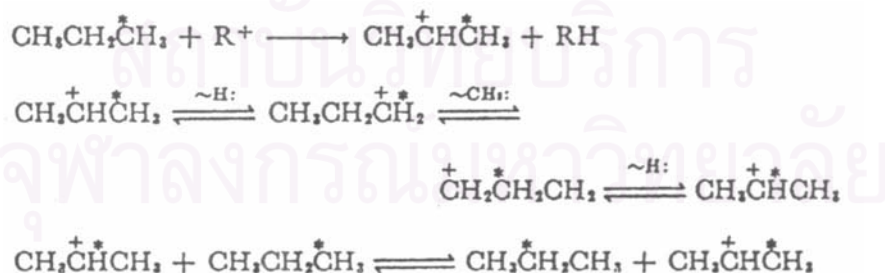
กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลพาราฟิน มีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับการเกิดการแตกตัว สิ่งนี้ไม่เป็นปัญหาในกรณีของบิวเทน และเพนเทน แต่จะเริ่มเป็นปัญหาในกรณีของนอร์มัลเฮกเซน และนอร์มัลพาราฟินตัวที่หนักกว่า ด้วยเหตุผลนี้เอง และความยากของการแยกสารที่มีสมบัติในการต้านทานการน็อคได้ดี โดยปกติจึงไม่ใช้กระบวนการไอโซเมอไรเซชันกับพาราฟินตัวหนัก ๆ

เนื่องจากอุณหภูมิต่ำทำให้เกิดพาราฟินแบบกิ่งได้ดี การทำงานด้วยอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดจะช่วยให้ปัญหาของการแยกง่ายขึ้น เพราะไอโซเมอร์ที่ต้องการจะเกิดด้วยความเข้มข้นที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำงานที่อุณหภูมิต่ำดังกล่าวนี้จะมีความเป็นกรดอย่างรุนแรงและก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนกับอุปกรณ์โรงงาน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ก่อให้เกิดการกัดกร่อนต้องการอุณหภูมิ และความดันไฮโดรเจนที่สูงขึ้นในการทำงาน เนื่องจากกระบวนการแบบหลังนี้จะใช้แก๊สไฮโดรเจนผสมด้วย บางครั้งจึงเรียกว่า ไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydroisomerization)

## 2.2 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของโพรเพน (Isomerization of Propane)

[Jonh J. McKetta , 1992]

โพรเพนถือว่าเป็นอัลเคนที่ธรรมดาที่สุดที่สามารถเกิดไอโซเมอไรเซชันได้ ในอดีต ไอโซเมอไรเซชันสามารถตรวจพบได้เพียง ถ้าอะตอมของคาร์บอนที่เป็นไอโซโทปอยู่ในสายโมเลกุลของโพรเพน ซึ่ง Propane-1-C<sup>13</sup> จะเกิดไอโซเมอไรเซชันเป็น Propane-2-C<sup>13</sup> ในโมเลกุลเดียวกันเมื่อเกิดการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าคงที่สำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันได้พิจารณาเป็นสัดส่วนระหว่าง Propane-1-C<sup>13</sup> ต่อ Propane-2-C<sup>13</sup> เท่ากับ 2 ปฏิกิริยาถูกใช้จะมีค่าตามนี้ ส่วนของปฏิกิริยาที่สำคัญมากคือ

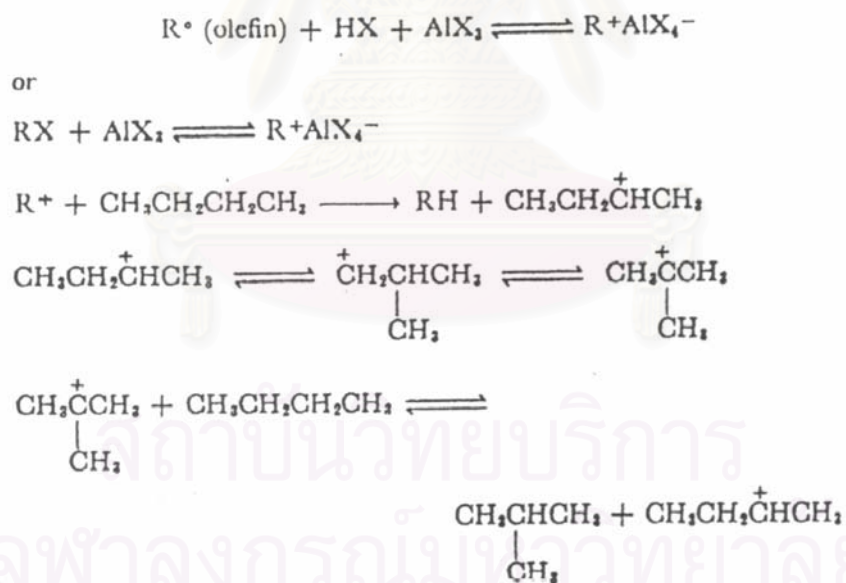


## 2.3 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของบิวเทน (Isomerization of Butane)

[John J. McKetta , 1992]

กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของบิวเทนไปเป็นไอโซบิวเทน ถือได้ว่าเป็นจุดเริ่มต้นในการพัฒนากระบวนการการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวทางการค้า ปฏิกริยามีผลเป็นที่น่าพอใจ ปฏิกริยาแอลคิเลชัน (alkylation) เป็นปฏิกริยาที่เป็นจุดเริ่มแรกของการเกิดกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน โดยทำการศึกษากายใต้ภาวะควบคุมเพื่อจุดประสงค์ทางทฤษฎี ซึ่งจุดประสงค์ดังกล่าวคือ งานที่จะนำไปสู่กระบวนการเกิดคาร์บิเนียมไอออน (carbenium ion) ของกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของอัลเคน และ ไฮโดรอัลเคนด้วย

เมื่อใช้สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง นอร์มัลบิวเทนจะไม่เกิดไอโซเมอไรเซชัน ในตัวเร่งปฏิกริยากรดแก่ Aluminium Bromide และ Hydrogen Bromide หรือ Aluminium Chloride และ Hydrogen Chloride ที่ใช้กันอยู่ทางการค้า อย่างไรก็ตาม ถ้า Olefin หรือ Secondary หรือ Tertiary Alkyl Halide ที่มีความเข้มข้นน้อย ๆ ได้เติมลงไปด้วยแล้ว ตัวเร่งปฏิกริยาเหล่านี้จะเปลี่ยนนอร์มัลบิวเทนเป็นไอโซบิวเทนได้ ผลดังกล่าวนี้เป็นตัวยืนยันว่ามีปฏิกริยาลูกโซ่เกิดขึ้น ซึ่งประกอบไปด้วยคาร์บิเนียมไอออนหลาย ๆ โมเลกุลดังนี้



Hydrogen-deuterium จะมีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อบิวเทนเกิดไอโซเมอไรเซชันในกรณีที่ใช้ Aluminium Bromide และ Deuterium Bromide และผลการทดลองสรุปว่าไอเลฟินไม่มีการเปลี่ยนแปลง



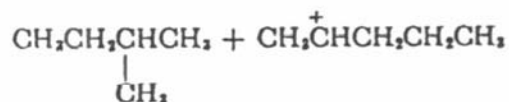
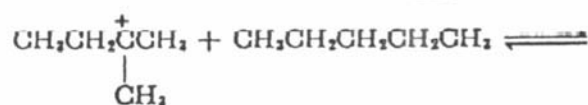
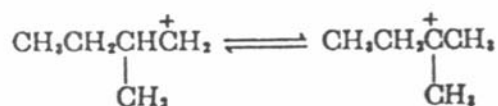
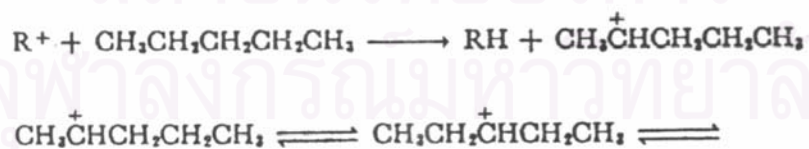
วิธีการที่จะช่วยสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลบิวเทนบริสุทธ์ ซึ่งวิธีการเหล่านี้เป็นวิธีโดยทางอ้อมที่จะนำไปสู่การเกิดโอเลฟิน หรือ alkyl halide วิธีการหนึ่งคือ ต้องทำการไอโซเมอไรเซชันที่อุณหภูมิสูง ๆ การแตกตัวที่เป็นผลร่วมของกระบวนการไอโซเมอไรเซชันนั้น บางส่วนเป็นตัวการของการเกิดโอเลฟิน หรือคาร์บีนีเยมไอออน วิธีการอื่นอีกนอกเหนือจากนี้ ยกตัวอย่างเช่น การใช้แก๊สออกซิเจนปริมาณเล็กน้อยเข้าร่วมในกระบวนการ ในการเสริมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแก๊สออกซิเจนจะถูกใช้ไปในกระบวนการดังกล่าว สามารถอธิบายได้ว่า แก๊สออกซิเจนบางส่วนจะออกซิไดซ์บิวเทนให้กลายเป็น butyl carbenium ion หรือแก๊สออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็น ออกไซด์ หรือฮาโลเจน (halogen) บางชนิด ซึ่งจะทำการปฏิกิริยากับนอร์มัลบิวเทนไปเป็น butyl halide ได้

#### 2.4 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเพนเทน (Isomerization of Pentane)

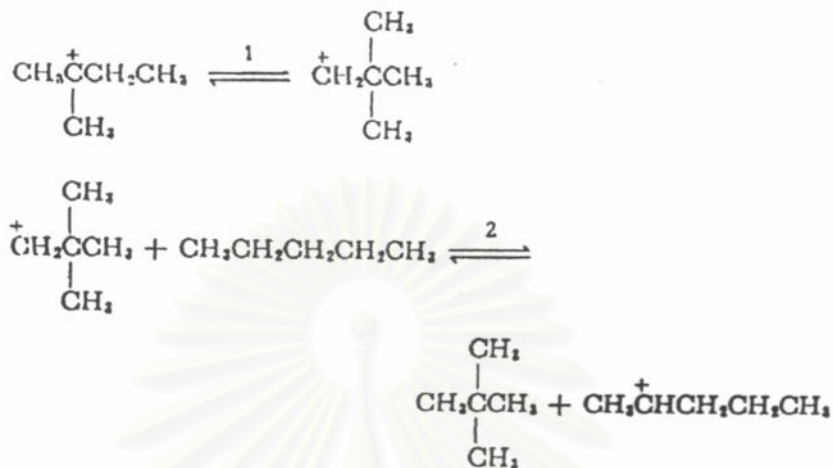
[John J. McKetta , 1992]

นอร์มัลเพนเทนสามารถเกิดการไอโซเมอไรเซชันไปเป็นไอโซเพนเทน แต่จะไม่เกิดเป็นนีโอเพนเทน (neopentane) ปรากฏอยู่ร่วมกัน การหายไปหรือไม่ปรากฏของนีโอเพนเทนนั้น ถือว่าผิดปกติ เนื่องจากว่า โมเลกุลนี้มักจะชอบเกิดเป็นไอโซเมอร์ที่ภาวะสมดุล ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดไอโซเมอไรเซชัน กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเพนเทน จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ถ้าหากปราศจากตัวยับยั้งปฏิกิริยาการแตกตัว เช่น aromatic , naphthene หรือ ไฮโดรเจน ภายใต้ความดันจะนำมาใช้เพื่อยับยั้งปฏิกิริยาของการแตกตัวข้างเคียง ซึ่งปฏิกิริยาข้างเคียงเหล่านี้จะผลิตผลิตภัณฑ์หลักเป็นบิวเทน และเฮกเซนเป็นส่วนใหญ่ กระบวนการของคาร์บีนีเยมไอออนมีเหตุผลเพียงพอที่จะอธิบายปรากฏการณ์จริงที่เกิดขึ้นของปฏิกิริยาเหล่านี้

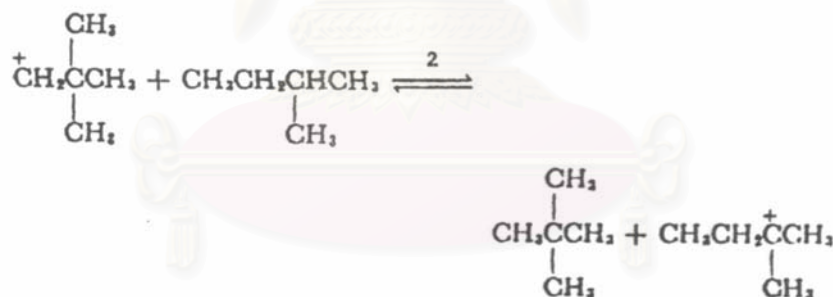
กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเพนเทนจะมีความคล้ายคลึงกับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลบิวเทน



เพื่อที่จะอธิบายการหายไปของนีโอเพนเทน จำเป็นที่จะต้องรู้เส้นทางการเกิดของ นีโอเพนเทน ดังนี้



หรือ



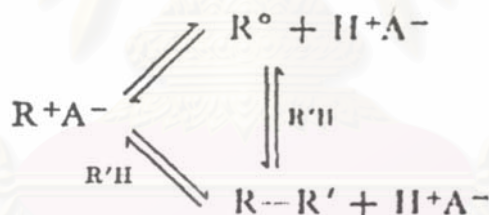
ขั้นที่ 1 ไม่สามารถเกิดได้ เนื่องจาก neopentyl carbenium ion 1 ion ไม่เสถียรอย่างมาก และจะเกิดการผันกลับของกระบวนการไอโซเมอไรเซชันไปเป็น tert-pentyl ion นอกจากนี้ในขั้นตอน propagation หรือการเกิดการถ่ายโอนลูกโซ่ (chain transfer) ในขั้นที่ 2 primary carbenium ion 1 ion จะดึงเอา hydride ion ของนอร์มัลเพนเทน หรือไอโซเพนเทน ซึ่งปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรด์ระหว่างโมเลกุล เช่น primary-secondary หรือ primary-tertiary จะสังเกตและพบได้ยากมาก

กระบวนการ condensation- $\beta$ -scission หรือ การสลายตัวอันเนื่องมาจากเกิดการควบแน่น มีเหตุผลในการอธิบายว่าบิวเทน และเฮกเซนเกิดขึ้นได้อย่างไร ถ้า 1 โปรตอนได้หายไปโดย tert-pentyl ion 1 ion แล้ว โอลิฟินที่เกิดขึ้นจะสามารถรวมตัวกับคาร์บีนีเยียมไอออนข้างเคียงได้ ซึ่งกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน และ  $\beta$ -scission จะนำไปสู่การสลายตัวของผลิตภัณฑ์

สาร aromatic , naphene และ hydrogen ภายใต้ความดัน จะมีผลในการลดลงของอัตราการสลายตัวไปสู่จุดที่ไม่ต้องการได้เกิดขึ้น hydrogen สามารถที่จะทำปฏิกิริยากับ tert-pentyl carbenium ion และกลายเป็นไอโซเพนเทน ดังนี้



สาร aromatic และ naphene จะถูกเปลี่ยนโครงสร้างโดยคาร์บีนีเยียมไอออนและโอลิฟิน ตามลำดับดังนี้



นอกจากนั้น alkylate จะเสถียรมากกว่าไอโซเพนเทน ทรานเท่าที่แนวโน้มการแตกกิ่งก้านยังคงมีความสัมพันธ์กันอยู่ ดังนั้นหน้าที่ของตัวยับยั้งจึงรักษาปริมาณของคาร์บีนีเยียมไอออนให้คงอยู่ที่ความเข้มข้นน้อย ๆ ถ้าหากว่าปฏิกิริยานี้ถูกต้องจริง การเติมตัวยับยั้งการสลายตัวควรที่จะลดอัตราการเกิดไอโซเมอไรเซชัน ในขณะที่กระบวนการไอโซเมอไรเซชันเป็นไปตามกฎปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง และมีเหตุผลพอที่จะคาดคะเนได้ว่า rate-determining step อัตราส่วนที่ไม่สัมพันธ์กันของเพนเทนจะเป็นปฏิกิริยาอันดับที่สูงกว่า ยกตัวอย่างเช่น ในการรวมตัวกันของโอเลฟิน และคาร์บีนีเยียมไอออน ในปฏิกิริยาข้างต้นนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สามารถที่จะเป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับคาร์บีนีเยียมไอออน เนื่องจากว่าโอลิฟินนั้น เกิดจากคาร์บีนีเยียมไอออนนั่นเอง การที่ความเข้มข้นของคาร์บีนีเยียมไอออนลดลงจะทำให้เกิดการลดลงของอัตราการสลายตัวมากกว่าอัตราการเกิดไอโซเมอไรเซชัน

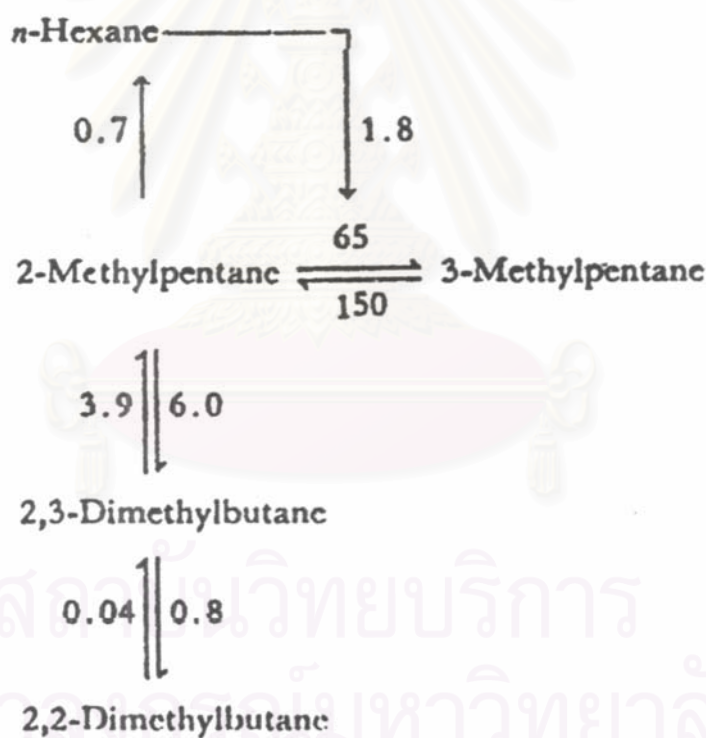


## 2.5 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเฮกเซน (Isomerization of Hexane)

[John J. McKetta , 1992]

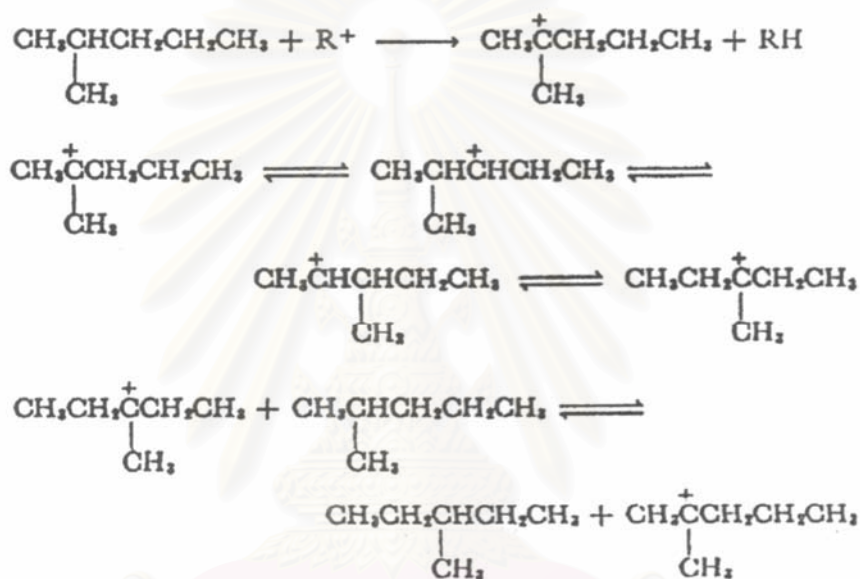
เฮกเซนนั้น หลังจากที่เกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันแล้ว เมื่ออยู่ในภาวะสมดุลจะให้สารผสมที่เป็นไอโซเมอร์ทั้งหมดที่เป็นไปได้ ด้วยยังปฏิกิริยาการแตกตัวมีความจำเป็นในการยับยั้งการสลายตัวซึ่งดูเหมือนว่าจะมีอัตราการทำปฏิกิริยาสูงกว่าที่เกิดกับเพนเทน กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน จะมีความคล้ายคลึงกันกับของนอร์มัลบิวเทน และนอร์มัลเพนเทน

มีข้อยืนยันจากการทดลองที่ได้ผลดีว่า เฮกเซนจะเกิดไอโซเมอไรเซชันเป็นขั้นตอนที่มีความแตกต่างในอัตราการเปลี่ยนแปลงของไอโซเมอร์เดี่ยว ๆ ขั้นตอนที่เกิดขึ้นดังกล่าวได้แสดงไว้ ค่าตัวเลขที่แสดงนั้นเป็นค่าประมาณของอัตราเร็วในขั้นตอนเดียว ๆ ในหน่วยต่อชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส



การจัดเรียงโมเลกุลของ 2,2-dimethylbutane จะจัดเรียงตัวได้ยากกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับนอร์มัลเฮกเซน ซึ่งสิ่งนี้จะเปรียบเสมือนเป็นตัวขั้วออกของความง่ายในการจัดรูปในโมเลกุลของคาร์บีนเนียมไอออน อัตราการจัดรูปโมเลกุลของคาร์บีนเนียมไอออนจะเป็น rate-determining step ซึ่งจะเรียกว่าอยู่ในรูปปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรด์ ซึ่งจะเกิดขึ้นกับ 2,2-dimethylbutane ยากกว่านอร์มัลเฮกเซน

ในการเปลี่ยนรูปในโมเลกุลของ 2-methylpentane และ 3-methylpentane จะมีความแตกต่างกันอย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนรูปของไอโซเมอร์อื่น ๆ ด้วยกัน ซึ่งอาจ จะเรียกได้ว่า เป็นกรณีพิเศษที่จะนำมากล่าวถึง ไอโซเมอร์ทั้งสองนี้จะถูกเปลี่ยนรูปแบบโดย การถ่ายโอนของไฮโดรด์ภายในโมเลกุลของ tertiary-tertiary hydride ในขณะที่ไอโซเมอร์อื่น ๆ จะอยู่ในขั้นที่ช้ากว่า คือการถ่ายโอนขั้น secondary-tertiary hydride นอกจากนี้ ปฏิกิริยาภายในโมเลกุลยังไม่มี ความจำเป็นที่จะต้องมี primary carbenium ion เป็นสาร intermediate ในการเปลี่ยนแปลงระหว่างโมเลกุลของ methyl pentane อีกด้วย



## 2.6 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของพาราฟินที่มีมวลโมเลกุลสูง (Isomerization of Higher Paraffin) [John J. McKetta, 1992]

กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเฮปเทน และพาราฟินที่มีมวลโมเลกุลสูง ๆ ในทางปฏิบัติพบว่าประสบความสำเร็จในการทดลองน้อยมาก ถึงแม้ว่ากระบวนการไอโซเมอไรเซชันจะเกิดขึ้น แต่ปฏิกิริยายังดำเนินต่อไปเป็นการแตกตัว (cracking) ตัวบ่งชี้ที่มีประสิทธิภาพที่ใช้กับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเพนเทน และเฮกเซนนั้นกลับมีประสิทธิภาพน้อยเมื่อนำมาใช้กับอัลเคนที่มีมวลโมเลกุลสูง ๆ แม้ว่าปฏิกิริยาการรวมตัวกันของ olefin carbenium ion จะเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญมาก เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการแตกตัวของไอโซเพนเทน และไอโซเฮกเซน แต่อย่างไรก็ตาม ยังไม่มีปฏิกิริยาใดที่นำมาใช้กับอัลเคนมวลโมเลกุลสูง ๆ ได้ ถ้าปฏิกิริยาการรวมตัวไม่มีความจำเป็นแล้ว ปฏิกิริยาการแตกตัว และการไอโซเมอไรเซชันซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ

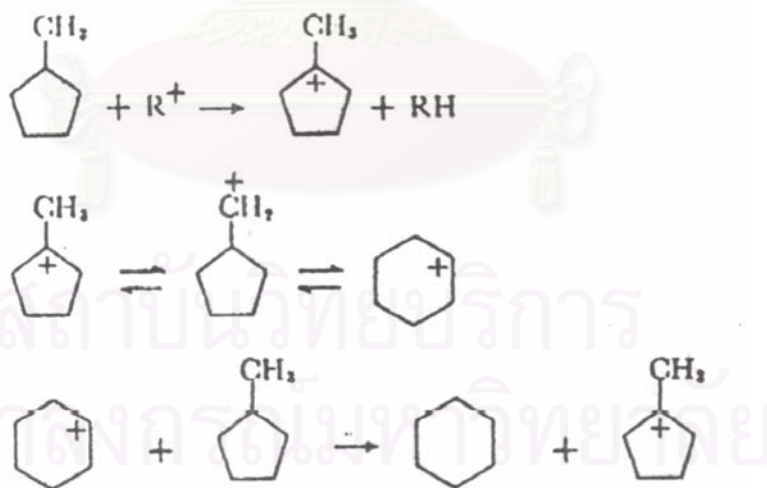
คาร์บีนเนียมไอออนที่เป็นไปในทางจลนพลศาสตร์ และตัวบ่งชี้ที่จะเป็นตัวลดอัตราการแตกตัว ก็ จะลดอัตราการเกิดไอโซเมอร์ไรเซชันด้วยอัตราที่เท่ากัน ผลสุดท้ายจะไม่มีเกิดไอโซเมอร์เลย

## 2.7 กระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของไซโคลอัลเคน (Isomerization of Cycloalkane)

[John J. McKetta , 1992]

ผลิตภัณฑ์จากการไอโซเมอร์ไรเซชันของไซโคลเพนเทน และไซโคลเฮกเซนมีผลที่ น่าพอใจกว่าไซโคลอัลเคนชนิดอื่น ๆ ถึงแม้ว่าไซโคลเพนเทนจะไม่จัดรูปโมเลกุลเป็นไซโคลโพรเพน เมทิลไซโคลบิวเทน และไซโคลเฮกเซนจะไม่สามารถผันกลับไปเป็นเมทิลไซโคลเฮกเซนแล้วก็ตาม ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิสูงไม่มากจะใช้ในการเกิดไอโซเมอร์ไรเซชันของไซโคลอัลเคน ซึ่งพบว่าที่สมดุล ไซโคลเฮกเซนจะเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าไซโคลเพนเทน

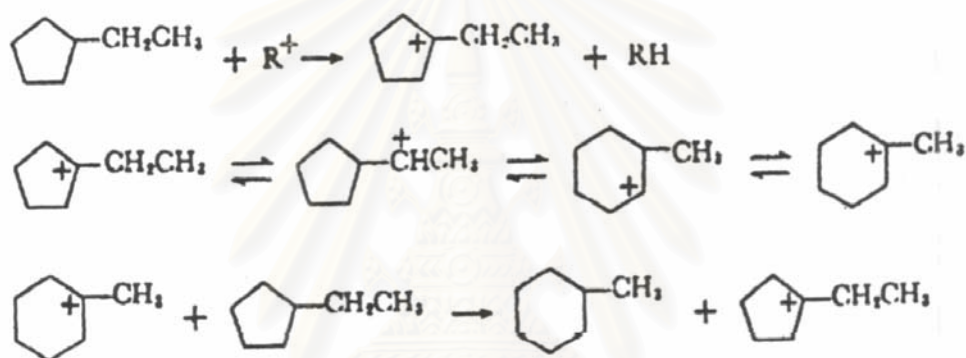
2.7.1 กระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของไซโคลเพนเทน : กระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของเมทิลไซโคลเพนเทน เปลี่ยนไปเป็นไซโคลเฮกเซนจะเกิดขึ้นเพียงการเข้าร่วมปฏิกิริยาของ carbenium ion initiator เท่านั้น ซึ่งวิธีการเกิดคาร์บีนเนียมไอออนที่ได้อธิบายไว้ในกระบวนการเกิด ไอโซเมอร์ไรเซชันของนอร์มัลบิวเทน จะถูกนำมาประยุกต์ใช้กับกระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของเมทิลไซโคลเพนเทน และพบว่า ประสบความสำเร็จ เนื่องจากกระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของเมทิลไซโคลเพนเทนนี้มีลักษณะคล้ายคลึงกับกระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของอัลเคนทั่วไป



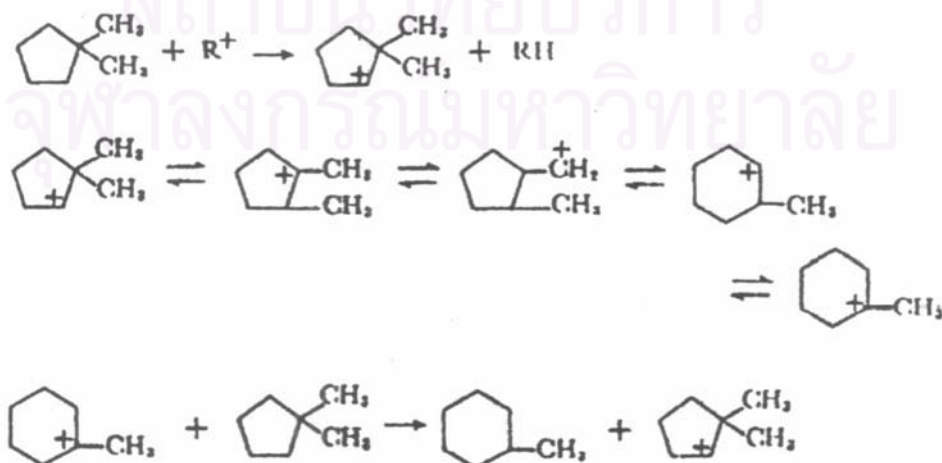
กระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของเมทิลไซโคลเพนเทน และกระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของไซโคลเพนเทน จำเป็นจะต้องไม่มีตัวบ่งชี้การแตกตัว โดยตัวของมันเองแล้วถือได้ว่าไซโคลเพนเทนเป็นตัวบ่งชี้อัตโนมัติที่ดีที่สุดหนึ่ง อย่างไรก็ตาม ก็ยังมีสิ่งที่น่าสนใจมากกว่านั้น นั่น

คือ เมื่อทำการเติมเบนซีนเข้าไปด้วยแล้ว ผลที่เกิดขึ้นคือจะลดอัตราการเกิดไอโซเมอไรเซชันของเมทิลไซโคลเพนเทน

มีการทดลองเกี่ยวกับการเกิดกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลเพนเทนที่มีคาร์บอนเดี่ยว 7 อะตอม และได้ผลการทดลองว่า เมทิลไซโคลเฮกเซนจะเป็นผลิตภัณฑ์หลัก เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิไม่สูงจนเกินไป อย่างไรก็ตาม พบว่ายังมีความแตกต่างเกิดขึ้นกับอัตราการเกิดไอโซเมอไรเซชันระหว่างไอโซเมอร์ที่เกิดขึ้นทั้งสอง คือเอทิลไซโคลเพนเทนนั้นจะเกิดไอโซเมอไรเซชันด้วยอัตราการเกิดสูง ในขณะที่ 1,1-dimethylcyclopentane จะมีอัตราการเกิดที่ต่ำกว่า สำหรับเอทิลไซโคลเพนเทนที่เกิดไอโซเมอไรเซชัน จะไม่มี primary carbenium ion เป็น intermediate และปฏิกิริยาถูกใช้แบบ tertiary-tertiary hydride

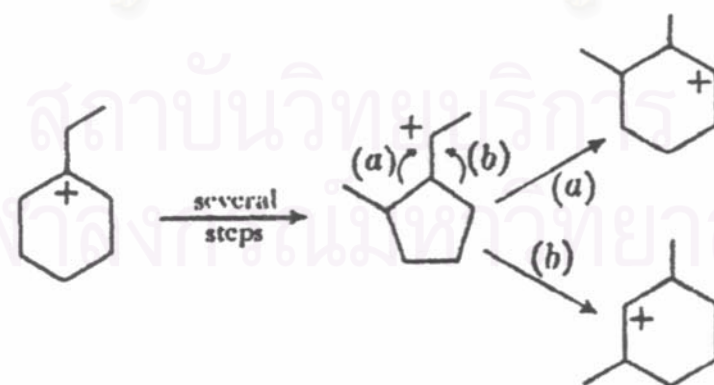


สำหรับการเกิดไอโซเมอไรเซชันของ 1,1-dimethylcyclopentane จำเป็นที่จะต้อง มี primary carbenium ion เป็น intermediate และปฏิกิริยาถูกใช้ที่เกิดขึ้นเป็นแบบ secondary-tertiary hydride

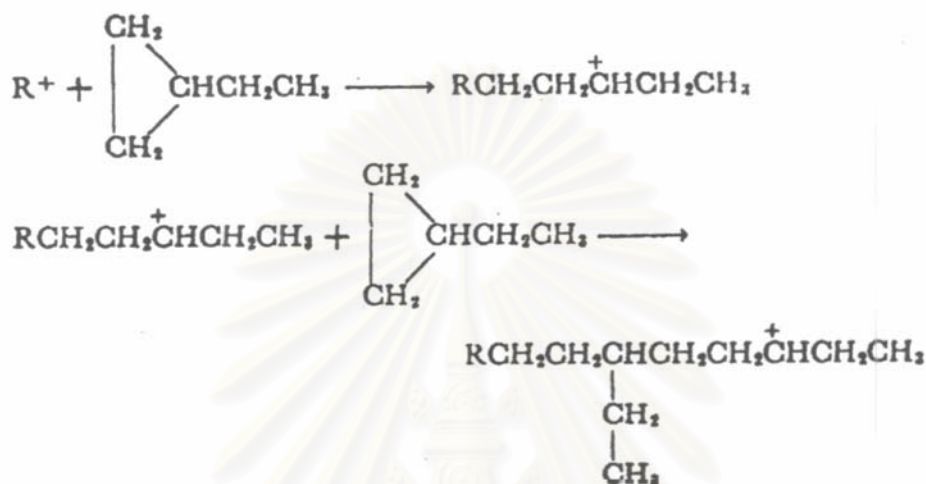


2.7.2 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลเฮกเซน : กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลเพนเทน หรือไซโคลเฮกเซนที่มีอะตอมของคาร์บอนมากกว่า 7 อะตอม จะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็น polymethylcyclohexane ดังนั้นกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของ n-propylcyclopentane , isopropylcyclopentane , ethylcyclohexane และ dimethylcyclohexane บางส่วน จะนำไปสู่การเป็นสารผสม dimethylcyclohexane ซึ่งจะพบว่าไม่มีปริมาณของ ethylcyclohexane ปรากฏอยู่เลย

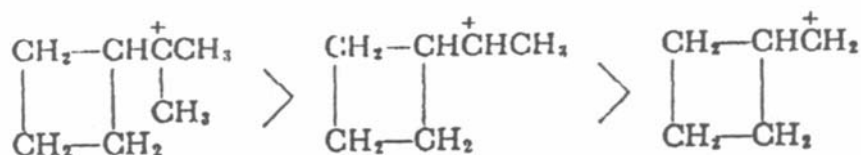
เมื่อ ethyl- $\beta$ -C<sup>14</sup>-cyclohexane ได้ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ ณ เวลาที่สัมผัสกันอยู่ จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงบางส่วน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ dimethylcyclohexane ซึ่งเป็นอนุพันธ์ใหม่ของ ethylcyclohexane และ alkylcyclopentane ซึ่ง dimethylcyclohexane จะมีคาร์บอนกัมมันตรังสีอยู่ในวงแหวน แต่กัมมันตรังสีก็ไม่ได้กระจายตัวแบบสถิติ นั่นคือ 75 % อยู่ในวงแหวน และ 25 % อยู่ในกลุ่มเมทิล ผลดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่า การถ่ายโอนของไฮโดรเจนนั้นเกิดขึ้นก่อนที่การสั่นของไอโซโทปผ่านวงแหวนเมทิล เกิดการกระจาย และมีการหลุดตัวของคาร์บอนที่เรียกว่า intermediate อย่างสมบูรณ์ ethyl- $\alpha$ -C<sup>14</sup>-cyclohexane และ 1,2-dimethylcyclohexane จะเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นมากกว่าความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ ethyl- $\alpha$ -C<sup>14</sup>-cyclohexane ที่มีความเข้มข้นสูง ๆ จะต้องหมายความว่า อะตอมของคาร์บอนที่ตำแหน่ง  $\alpha$  และ  $\beta$  ของหมู่เอทิล จะเปลี่ยนแปลงไปด้วยอัตราที่เท่ากัน โดยอัตรานี้จะต้องมีค่ามากกว่าอัตราการหลุดตัวของวงแหวนเมทิล และความเข้มข้นของ 1,2-dimethylcyclohexane อาจเกี่ยวข้องกับผลกระทบของหมู่เมทิลที่อยู่ในวงแหวน ซึ่งจะชอบการขยายตัวในตำแหน่ง a มากกว่าตำแหน่ง b ดังนี้



2.7.3 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของไซโคลโพรเพน : เนื่องจากว่าไซโคลโพรเพนมีลักษณะเป็นโอเลฟิน ดังนั้น alkylcyclopropane ทั่วไป จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์ได้ แต่ไม่เกิดไอโซเมอไรเซชัน การเกิดเป็นพอลิเมอร์ จะเกิดขึ้นเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาการเกิดเป็นพอลิเมอร์มีลักษณะดังนี้



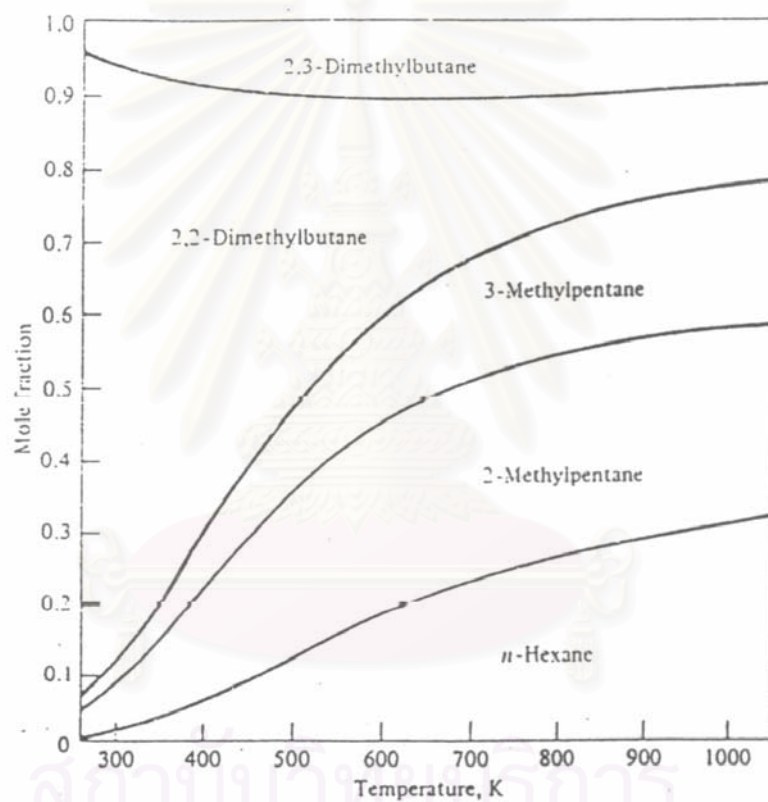
2.7.4 กระบวนการเกิดไอโซเมอไรเซชันของไซโคลบิวเทน : ไซโคลบิวเทนก็มีลักษณะเป็นโอเลฟินเช่นเดียวกับไซโคลโพรเพน แต่จะน้อยกว่า การเกิดเป็นพอลิเมอร์ จะเกิดขึ้นมาก และในบางกรณีก็จะเกิดเป็นปฏิกิริยาเดียว เมื่อไซโคลบิวเทน ถูกทำปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่ใช้ในการเกิดไอโซเมอไรเซชัน โมเลกุลของ methylcyclobutane จะเกิดเพียงปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเท่านั้น โมเลกุลของ isopropylcyclobutane จะเกิดไอโซเมอไรเซชันเป็นส่วนใหญ่ และเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นส่วนน้อย ความแตกต่างของลักษณะเฉพาะของ alkylcyclobutane ที่จะเกิดไอโซเมอไรเซชันนั้น มีความสัมพันธ์กับการลดลงของการเกิดไอออน ที่มีความจำเป็นสำหรับการขยายตัวของวงแหวนโมเลกุล





## 2.8 ข้อจำกัดทางสมดุล (Equilibrium Limitation) [Charles N. Satterfield , 1980]

สมดุลเคมี (chemical equilibrium) เป็นตัวที่กำหนดปริมาณของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบกิ่ง อันเกิดจากไอโซเมอร์ไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ภาวะสมดุล พาราฟินที่มีแขนแบบกิ่งมาก ๆ ซึ่งมีค่าออกเทนสูงที่สุด จะมีความเข้มข้นสูงที่สุด ณ อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ต่ำที่สุดดังแสดงในรูปที่ 2.1 ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง ซึ่งต้องการสารป้อนที่ปราศจากสารปนเปื้อน และช่วยให้ปฏิกิริยาเข้าใกล้สมดุลที่อุณหภูมิต่ำเท่าที่จะเป็นไปได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบนี้เหมือนกับที่ใช้ในการทำฟอर्मิง แต่โดยปกติจะมีความเป็นกรดที่ค่อนข้างจะรุนแรงกว่า



รูปที่ 2.1 ความเข้มข้น ณ สมดุลของเฮกเซน 5 ตัวในวัฏภาค (ความกว้างของแถบแสดงเศษส่วนโมลของไอโซเมอร์แต่ละตัว ณ ภาวะสมดุล) [Satterfield , 1980]

## 2.9 กลไกของปฏิกิริยา (Reaction Mechanism) [Gates , Katzer and Schuit , 1979]

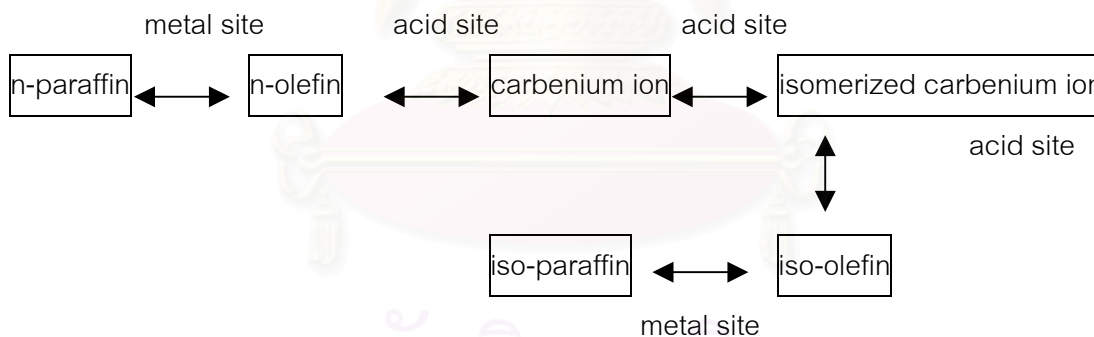
กลไกที่ยอมรับกันในปัจจุบันสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลพาราฟิน ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังต่อไปนี้

1. การดูดซับ (adsorption) ของโมเลกุลของนอร์มัลพาราฟินบนบริเวณที่เกิดดีไฮโดรจีเนชัน-ไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation-hydrogenation site) ซึ่งเป็นส่วนที่เป็นโลหะ (metal site) จากนั้นจึงเกิดดีไฮโดรจีเนชันไปเป็นนอร์มัลโอเลฟิน

2. การคาย (desorption) ของนอร์มัลโอเลฟินออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดีไฮโดรจีเนชัน-ไฮโดรจีเนชัน และเกิดการแพร่ไปยังบริเวณที่เกิดการจัดเปลี่ยนโครงสร้าง (skeletal rearranging site) ซึ่งเป็นส่วนที่เป็นกรด (acid site) และเกิดการเปลี่ยนของนอร์มัลโอเลฟินไปเป็นไอโซโอเลฟินโดยผ่านกลไกคาร์บีนียมไอออน (carbenium ion mechanism)

3. การคาย (desorption) ของไอโซโอเลฟินออกจากบริเวณที่เกิดการจัดเปลี่ยนโครงสร้าง และเกิดการแพร่ไปยังบริเวณที่เกิดดีไฮโดรจีเนชัน-ไฮโดรจีเนชัน ซึ่งโมเลกุลจะถูกไฮโดรจีเนตไปเป็นไอโซพาราฟินเป็นอันดับสุดท้าย

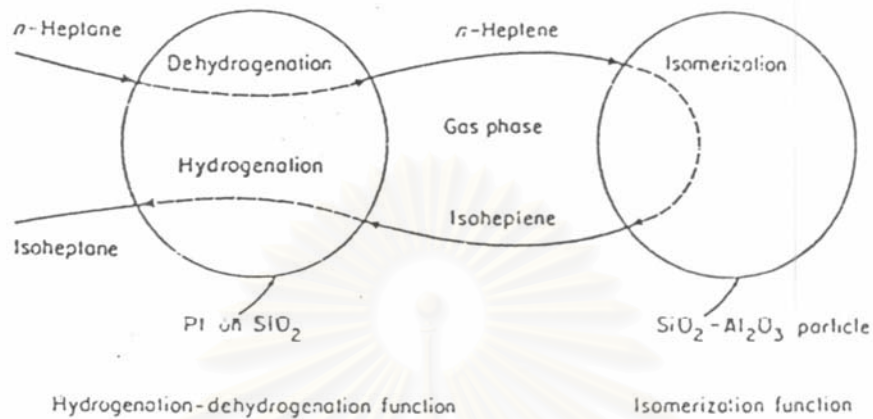
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งที่ทำหน้าที่ 2 อย่าง (bifunctional reforming catalyst) ในระดับอุตสาหกรรม กลไกดังกล่าวสามารถแสดงเป็นแผนภาพได้ดังนี้



ทฤษฎีนี้ได้ทำการทดสอบโดย Weisz และ Swegler ซึ่งเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำหน้าที่ได้ 2 อย่าง (bifunction catalyst) โดยการผสมเชิงกลของอนุภาคซิลิกา-อะลูมินา (ส่วนของไอโซเมอไรเซชัน) กับอนุภาคของแพตตินัม (ส่วนของไฮโดรจีเนชัน-ไฮโดรจีเนชัน) ที่อยู่บนตัวรองรับเฉื่อย (inert support) อนุภาคที่จัดเตรียมมีขนาดเล็กเพียงพอ (เล็กกว่า 1 ไมครอน) ของผสมที่ได้นี้มีควมว่องไวเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นโดยมีหน้าที่ของการเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 หน้าที่อยู่บนอนุภาคเดียวกัน อนุภาคแต่ละชนิดนี้จะไม่แสดงความว่องไวเมื่อทำการทดสอบเพียงชนิดเดียวจากการทดสอบแสดงว่าชนิดของบริเวณดังกล่าวทั้ง 2 ชนิด กระทำหน้าที่อย่างเป็นอิสระไม่ขึ้นต่อ



กัน และสารผลผลิตระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) สามารถแพร่ด้วยวิภูภาคแก๊สจากบริเวณที่เกิดการเร่งปฏิกิริยาบริเวณหนึ่งไปยังอีกบริเวณหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แบบการถ่ายโอนของสารตั้งต้นในกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลพาราฟิน โดยการเร่งปฏิกิริยาด้วยของผสมเชิงกลของอนุภาค ซึ่งแต่ละอนุภาคประกอบด้วยหน้าที่ของการเร่งปฏิกิริยาเพียงหน้าที่เดียว [Gates , Katzer and Schuit , 1979]

## 2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst and Reaction)

[Marlyn V. Twigg , 1996]

### 2.10.1 *Homogeneous และ Heterogeneous Catalyst*

ปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่สามารถแบ่งออกเป็นปฏิกิริยา Homogeneous และ Heterogeneous ทั้งสองปฏิกิริยานี้มีภาวะ และผลของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ถึงแม้ว่ากระบวนการต่าง ๆ ของโรงงานอุตสาหกรรมจะเกี่ยวข้องกับระบบ Heterogeneous เป็นส่วนใหญ่ แต่ยังคงมีการศึกษาระบบ Homogeneous อยู่ เพราะเปรียบเทียบเป็นช่องทางที่จะนำไปสู่ธรรมชาติของปฏิกิริยา Heterogeneous ปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ จะประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นที่จะผลิตผลิตภัณฑ์โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยา จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง ระบบ Homogeneous และ Heterogeneous มีข้อแตกต่างกันดังนี้

#### Homogeneous Catalysis

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่อยู่ในระบบ จะอยู่ในสถานะทางกายภาพเดียวกัน และจะมีวิภูภาคเดียวกัน

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการกระจายเป็นเนื้อเดียวกันทั้งระบบ การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่เหมือนองค์ประกอบอื่น ๆ

3. การเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมวล และสัมประสิทธิ์ความเร็วในการเคลื่อนที่จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ

### Heterogeneous Catalysis

1. ตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์จะมีสถานะทางกายภาพที่แตกต่างกัน หรือถ้าอยู่ในสถานะทางกายภาพเดียวกัน ก็จะมีวัฏภาคที่แตกต่างกัน ซึ่งวัฏภาคที่แตกต่างกันนี้จะถูกแยกออกโดยพรมแดนกันระหว่างวัฏภาค

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่กระจายเป็นเนื้อเดียวกันทั้งระบบ และลักษณะการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกต่างจากองค์ประกอบอื่น ๆ ในระบบ ซึ่งโดยส่วนมากจะเคลื่อนที่ได้ช้า

3. การเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยพื้นผิว และสัมประสิทธิ์ความเร็วในการเคลื่อนที่จะเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ผิวเปิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการแพร่ของสารตั้งต้นไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้ระบบ Homogeneous ยังแบ่งระบบออกเป็น 2 ชนิด คือ Homogeneous Gas Catalysis ซึ่งจะถูกกระตุ้นผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในเฟสแก๊ส และ Homogeneous Liquid Catalysis ซึ่งตัวถูกละลายจะใช้เสมือนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีระบบอีกหลายชนิดที่ปรากฏว่าเป็นลักษณะของ pseudohomogeneous หรือ actually heterogeneous เพราะว่าอาจเกิดกระบวนการบางส่วนที่ผนังของภาชนะบรรจุ บนหยดของของเหลว หรือบนอนุภาคฝุ่นผง เป็นต้น

#### 2.10.2 Carrier

Carrier เป็นวัตถุเฉื่อยชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา Heinemann, 1987 ได้กล่าวไว้ว่า "Carriers นั้นถือว่าเป็นส่วนประกอบที่สำคัญอย่างหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยเป็นตัวรองรับ หรือเป็นตัวค้ำจุนองค์ประกอบที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา แต่ตัวของมันเองนั้นไม่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยาที่ต้องการ"

Carrier นั้นมีหน้าที่ที่สำคัญต่อตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

1. Carrier จะใช้ใน Heterogeneous Catalysis และตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีพื้นที่ผิวมากในระบบนี้ Carrier ถือว่าเป็นสิ่งทดแทนที่ดีที่สุด และถูกที่สุดในการแทนที่โลหะที่มีราคาแพง ตัวอย่างเช่น แพลตินัม และ พัลลาเดียม โลหะจะสะสมอยู่บนพื้นผิวของ Carrier เพื่อให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น

2. Carrier ทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

3.Carrier จะช่วยรักษาการแพร่กระจายอนุภาคเล็ก ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา ขัดขวางการรวมกลุ่มโดยการเกิด Sintering และเพิ่มเสถียรภาพ และช่วงชีวิตของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ยาวนานกว่าเดิม

4.Carrier จะป้องกันการสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยรักษาสภาพพื้นที่ผิวเอาไว้

5.Carrier จะช่วยในการกระจายความร้อน ซึ่งจะมีผลช่วยป้องกันการเกิด Sintering ของตัวเร่งปฏิกิริยา

6.ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับจำนวนของ active center และระยะทางระหว่าง active center เหล่านี้ ซึ่งจะสามารถควบคุม และช่วยเหลือ โดย Carrier ส่วนหนึ่ง

Carrier นั้น ไม่สามารถแบ่งออกเป็นชนิดหรือเป็นกลุ่มได้ เนื่องจากตามธรรมชาติ และคุณสมบัติของพวกมันมีความแตกต่างกันอย่างมาก และยากที่จะชี้เฉพาะเจาะจงลงไปได้อย่างไรก็ตาม Innes , 1990 ได้แบ่งประเภทของ Carrier ไว้ดังนี้

- 1.Low surface area-nonporous
- 2.Low surface area-porous
- 3.High surface area-nonporous
- 4.High surface area-porous
- 5.Miscellaneous type includes gel , cements and fibrous materials

ความแตกต่างของชนิดของ Carrier ดังกล่าวนี้ได้ใช้ในยุคศตวรรษหลัง ๆ และมี Carrier ที่ใช้ในช่วงหลัง ๆ ยกตัวอย่างเช่น Asbestos , Pumice , Kaolin Clay , Kieselguhr , Active Charcoal , Bauxite , CuO , Cr<sub>3</sub>O<sub>3</sub> , AlCl<sub>3</sub> , Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , MgCO<sub>3</sub> , SiO<sub>2</sub> , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , ZrO<sub>2</sub> และ Zeolites เป็นต้น

### 2.10.3 Promoters

Promoter หรือ ตัวกระตุ้นชนิดหนึ่ง จะใส่เพิ่มเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อช่วยเสริม หรือกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Innes , 1990 ได้ให้คำจำกัดความเกี่ยวกับ Promoter ในตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ว่า “Promoter คือสารอย่างหนึ่งที่ได้เพิ่มเติมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ในปริมาณที่น้อยมาก (น้อยกว่า 10 %) ซึ่งโดยตัวของมันเองแล้วจะมีความว่องไวเล็กน้อย แต่จะแบ่งความว่องไวนี้ให้กับสารอื่น เพื่อให้เกิดสถานะกระตุ้นได้ดีขึ้น เสถียรภาพ หรือ การเลือกเกิด (selectivity) สำหรับปฏิกิริยาที่ต้องการนั้นจะเกิดขึ้นได้ดีมากขึ้นเช่นเดียวกัน” จากคำกล่าวเกี่ยวกับสมบัติของ Promoter ทางด้านสมบัติ ความว่องไว ความเสถียร และการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของชนิดของ Promoter เป็นหลัก ซึ่งจะขึ้นอยู่กับ

สมบัติเฉพาะ และการเลือกใช้ด้วย Promoter สามารถแบ่งตามผลที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาได้ดังนี้

1. Structural promoter : Structural promoter จะทำให้เกิดความมั่นคงทางโครงสร้าง และทำให้เกิดพื้นที่ผิวเหมือนเดิมในระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินไป
2. Dual action promoter : Promoter ชนิดนี้จะแสดงตัวคล้ายกับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 1 ขั้นตอนของระบบปฏิกิริยา
3. Electronic promoter : เป็น Promoter ที่ใช้กันสำหรับการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและการเกิด Hole เมื่อผลของปฏิกิริยาเกี่ยวข้องกับพื้นผิวของโลหะเกือบทุกชนิด และแก๊สไฮโดรเจน
4. Lattice defect promoter : Promoter ชนิดนี้จะถูกใส่เพิ่มเพื่อเพิ่มข้อบกพร่องของโครงร่างตาข่าย เมื่อได้เพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. Adlineation promoter : เป็น Promoter ที่จะสร้างพื้นผิวกระตุ้นระหว่างเฟสที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยา
6. Selectivity promoter : เป็น Promoter ที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการ และยังช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการอีกด้วย
7. Diffusion Promoter : เป็น Promoter ที่ช่วยเสริมให้เกิดระยะทางในการแพร่ของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน และพื้นที่ผิวมากขึ้น

#### 2.10.4 Accelerator

Accelerator ส่วนมากอยู่ในสภาพที่เป็นแก๊ส จะใส่เพิ่มเข้าไปใน feed stream และจะประพฤติตัวคล้ายกับว่าเป็นตัว Promoter อย่างหนึ่งสำหรับปฏิกิริยา Accelerator จะตรงข้ามกับ Poison ตัว Accelerator ดำเนินการ และกระทำหน้าที่เหมือนกับตัว Promoter ยกตัวอย่างเช่น ช่วยให้เกิดความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ความเสถียร และการเลือกเกิด ซึ่งการจำแนกนั้นจะใช้หลักการเดียวกัน นั่นคือ ลักษณะผลกระทบต่อปฏิกิริยา ดังนี้

1. Diluents
2. Decoking agent
3. Activity Accelerator
4. Selectivity Accelerator
5. Doping Accelerator

สำหรับเหตุผลทางเศรษฐศาสตร์แล้ว จะใช้ Accelerator เป็นลำของอากาศ ไอน้ำ และ แก๊สไฮโดรเจน

### 2.10.5 Poison

เมื่อสารตั้งต้นไม่บริสุทธิ์ และมีปริมาณสารไม่บริสุทธิ์เล็กน้อย ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ปริมาณสารไม่บริสุทธิ์หรือ Poison จะทำให้ปฏิกิริยาช้าลง และอาจจะทำให้ปฏิกิริยาหยุดลงได้ ตัวที่ยับยั้งปฏิกิริยาไม่ถือว่าเป็น Poison สารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ และผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ยกตัวอย่างเช่น เชม่า coke และไซ ไม่ใช่ Poison ดังนั้น Poison จึงเป็นเพียงสารที่ปรากฏอยู่ในสารตั้งต้น คือสารที่ไม่บริสุทธิ์ ซึ่งจะไปทำลายความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น

การเกิดภาวะ Poison มักจะเกี่ยวข้องกับผลกระทบของพื้นที่ผิว และการเกิดพันธะของโมเลกุลอย่างแข็งแรง ทำให้เกิดความมั่นคง และปฏิกิริยาไม่สามารถผันกลับได้ ตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเองนั้นสามารถที่จะเกิดภาวะกระตุ้นใหม่ได้เป็นครั้งต่อครั้ง ผลกระทบของการเป็น Poison จะย้อนกลับ และตัว Poison เองจะเข้าสู่สมดุลกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเอาออกได้ง่ายโดยการทำความสะอาดสารตั้งต้น ยกตัวอย่างเช่น การผ่านแก๊สแห้งในการสังเคราะห์แอมโมเนีย หลังจากที่เป็น iron catalyst เกิดเป็น Poison

Poison สามารถแบ่งตามลักษณะการกระทำออกเป็น 4 แบบ ดังนี้

1. Chemisorbed poisons
2. Selective poisons
3. Stability poisons
4. Diffusion poisons

### 2.10.6 Fouling

Fouling เป็นคำที่นำมาใช้กับการเกิดการสะสมของ Carbon (nonvolatile) บนตัวเร่งปฏิกิริยา ในหลาย ๆ ปฏิกิริยาของ Hydrocarbon และสารอินทรีย์ชนิดอื่น ๆ การสะสมเหล่านี้เป็นผลมาจากปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งมักจะเป็นคาร์บอน หรือสารทาร์หนัก ๆ ที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิว และภายในของโครงสร้างเปิดของตัวเร่งปฏิกิริยา การสะสมเหล่านี้จะปกคลุมพื้นที่ผิว ซึ่งเป็นสาเหตุของการลดลงของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา สารต่าง ๆ ที่เป็นสารสะสมจะสามารถกำจัดออกได้โดยการ regeneration โดยการเผา หรือโดยการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในแก๊สไฮโดรเจนลง การศึกษาในการเกิด Coke บน  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ได้ศึกษาแล้วโดย Voorhies และ Oblad , 1991 โดยทำการตรวจสอบการเกิดการสะสมบน  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของ Hydrocarbon

### 2.10.7 Sintering

เมื่อมีผลึกเกิดขึ้น จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมากเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียก



ว่า Sintering เมื่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จะเกิดการสูญเสียแบบผันกลับไม่ได้ของความว่างไว้ในปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งที่น่าประหลาดใจคือสิ่งที่เกิดขึ้นเสมอ ๆ ในปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง

#### 2.10.8 *Inhibitors*

คำว่า Inhibitor ได้นำมาใช้กับสารประเภทหนึ่ง ซึ่งเมื่อนำมาเติมลงในขณะที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณเล็กน้อย จะมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดความว่างไว ความเสถียร หรือการเลือกเกิดน้อยลง ซึ่งผลดังกล่าวนี้จะมีลักษณะตรงข้ามกับ Promoter

#### 2.10.9 *Activity*

Activity ในการทำปฏิกิริยา ได้คิดไว้ในเทอมของอัตราการเปลี่ยนแปลงต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ หรือต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ภาวะที่กำหนด Activity ของปฏิกิริยานั้น ได้กำหนดไว้ในหลายความหมาย ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องและผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถอธิบายได้ในเทอมของร้อยละที่ปฏิกิริยาเข้าใกล้ภาวะสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์ ตามทฤษฎีนั้น ค่า Activity ได้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าคงที่อัตราที่กำหนดในสมการอัตราปฏิกิริยา แต่ก็เป็นการยากที่จะประสบความสำเร็จ เนื่องจากยังมีอีกหลายตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการไหล บางตัวแปร ได้แก่ ผลจากการแพร่ ความดันลดที่ไม่เป็นค่าเดียวของเบตตัวเร่งปฏิกิริยา และผลกระทบของผนัง ในทางปฏิบัติ ค่า Activity ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่อนข้างสำคัญ เนื่องจากว่า ทางด้านเศรษฐศาสตร์ กระบวนการจะขึ้นอยู่กับช่องว่างของ pack reactor ค่า Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวที่ใช้ในปฏิกิริยา และโครงสร้างของอะตอมบนพื้นผิวธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเทอมที่สำคัญที่สุดของการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และยังขึ้นอยู่กับตัวแปรที่ยังไม่สามารถทำความเข้าใจได้ ซึ่งไม่มีกฎเกณฑ์ตายตัวในการระบุเพิ่ม หรือลดค่า Activity ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ สิ่งที่จะทำให้ทราบค่า Activity ได้นั้น คือต้องทำการทดลองเท่านั้น

#### 2.10.10 *Selectivity*

ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สามารถที่จะดำเนินปฏิกิริยาเดี่ยวได้มากกว่าหนึ่งเส้นทาง ตัวเร่งปฏิกิริยาเกือบทุกชนิดสามารถที่จะเร่งปฏิกิริยาได้มากกว่าหนึ่งปฏิกิริยาในเวลาเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เป็นชุด ๆ ของปฏิกิริยา โดยเริ่มต้นมีการเกิดของสารเชิงซ้อน ซึ่งจะทำการปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ ที่ Active center ที่แตกต่างกัน บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อาจเกิดการดูดซับจากชนิดของ activated complex ที่แตกต่างกัน และทำการปฏิกิริยาเชิงซ้อนกับสารอื่น ๆ สารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะผลิตผลิตภัณฑ์อื่น ๆ อีกมากมาย Selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถกำหนดได้โดยอัตราของปฏิกิริยาที่ต้องการระหว่างปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

อื่น ๆ ปฏิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเลือกเกิดนั้น อาจจะเป็นลำดับของปฏิริยาและตำแหน่งหรือบริเวณที่เกิดปฏิริยาบนตัวเร่งปฏิริยา ที่สามารถเกิดปฏิริยาได้หลาย ๆ ทาง ยกตัวอย่างเช่น ตำแหน่งบนตัวเร่งปฏิริยา ซึ่งสามารถทำได้หลายหน้าที่จะเรียกว่า Polyfunctional catalyst ซึ่งตัวเร่งปฏิริยาชนิดนี้ จะเลือกทางเดินของปฏิริยาอย่างไร ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ และตัวแปรการแพร่ ยกตัวอย่างเช่น การศึกษาของ Heinemann , 1986 ได้แสดงให้เห็นว่า Bifunctional catalyst สามารถที่จะผลิตบิวเทน จากเฮปเทนได้ในหนึ่งการทดลอง ความรู้ทางด้านวิทยาศาสตร์เกี่ยวกับการเลือกเกิดในตัวเร่งปฏิริยานี้ยังไม่สามารถเข้าใจได้อย่างถ่องแท้ เพื่อที่จะนำไปทำนายหาตัวเร่งปฏิริยาที่ดีที่สุดที่จะนำไปใช้ในการกระตุ้นปฏิริยาหนึ่ง ๆ และนำมาใช้ในห้องปฏิบัติการได้

#### 2.10.11 *Stability*

ที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นว่า ปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยานั้นจะประกอบไปด้วยตัวเร่งปฏิริยา และสารตั้งต้นที่จะผลิตผลิตภัณฑ์ และไม่ทำให้ตัวเร่งปฏิริยาเปลี่ยนแปลง ตัวแปรที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับความเสถียร คือสมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางเคมี ภายใต้อิทธิพลของตัวแปรหลาย ๆ ตัวแปรนั้น Activity และ Selectivity จะเปลี่ยนแปลงได้ตามเวลาที่ดำเนินไป และการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้จะนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิริยาต่อไป Activity และ Selectivity ของตัวเร่งปฏิริยาที่ยังไม่ผ่านการใช้งานอาจจะมีค่ามาก แต่จะมีความเกี่ยวข้องกับอายุของตัวเร่งปฏิริยาด้วย และค่า Activity และ Selectivity จะลดลงพร้อมกับเวลาจนกระทั่งถึงจุด ๆ หนึ่งที่ตัวเร่งปฏิริยาจำเป็นต้องถูกกระตุ้นใหม่ หรือทิ้งไป

เสถียรภาพของตัวเร่งปฏิริยามีความสัมพันธ์ใกล้เคียงกับคุณสมบัติทางเคมี ฟิสิกส์ และสารเคมีตั้งต้น Activity ของตัวเร่งปฏิริยาจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการเกิด Poisoning , Inhibition , Sintering และ Fouling ดังนั้นความเสถียรของตัวเร่งปฏิริยา จะขึ้นอยู่กับอิทธิพลจากตัวแปรทางกายภาพ และทางเคมีหลาย ๆ ตัวแปร และแต่ละส่วนของระบบตัวเร่งปฏิริยา จะต้องวิเคราะห์เพื่อที่จะหาสาเหตุของการสูญเสียค่า Activity และ Selectivity และยังมีคามจำเป็นที่ตัวเร่งปฏิริยาเองจะต้องมีรูพรุนที่เหมาะสมสำหรับการแพร่และความแข็งแรงทางเชิงกล เพื่อที่จะต้านทานการสึกกร่อนในระหว่างการขนส่ง และการนำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์

ตัวเร่งปฏิริยาบางชนิดสามารถที่จะนำกลับมาใช้ได้ใหม่โดยการ regenerate ด้วยการเผา หรือโดยปฏิริยาทางเคมี ขึ้นอยู่กับสาเหตุของการเสื่อมสภาพ Activity ในตัวเร่งปฏิริยา ยกตัวอย่างเช่น Coke สามารถที่จะถูกเผาได้โดยความร้อนในอากาศ หรือสามารถเกิดปฏิริยาทางเคมีกับแก๊สไฮโดรเจน และไอน้ำได้

## 2.11 ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ [Kenneth A. Kobe , 1961]

### 2.11.1 กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid)

กรดซัลฟิวริกถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตัวหนึ่งที่น่ามาใช้ในกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน ซึ่งจะมีลักษณะแตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยา Aluminium Halide ในหลาย ๆ ประการ บางกรณีก็จะมีผลแตกต่างอย่างมากในกรณีที่ว่า กรดซัลฟิวริกนั้นสามารถที่จะเกิดไอโซเมอไรเซชันได้กับ Hydrocarbon ที่มี tertiary-hydrogen อยู่ในโมเลกุล และมีเพียงไอโซเมอร์เหล่านั้นที่เกิดขึ้นมาจากการมี tertiary-hydrogen อยู่ในโมเลกุล จากความสัมพันธ์ในการเกิดปฏิกิริยาตามที่กล่าวมานั้น สามารถสังเกตได้ว่า การเป็นกิ่งของโมเลกุลที่เพิ่มมากขึ้นในระหว่างการเกิดไอโซเมอไรเซชันนั้น จะเกิดขึ้นช้ามาก ถ้ากรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเกิดช้ากว่าเมื่อใช้ Aluminium Halide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความแตกต่างอีกประการหนึ่งก็คือ ความสามารถของกรดซัลฟิวริกในการออกซิไดซ์โมเลกุลของ Hydrocarbon ที่มี tertiary-hydrogen อยู่ในโมเลกุล สำหรับคาร์บีเนียมไอออนที่ถูกดึงมาใช้ ดังนั้นจึงไม่มีความจำเป็นต้องเติมสาร chain initiator เข้าไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับ Hydrocarbon นอกจากนี้กรดซัลฟิวริกยังมีข้อแตกต่างอีกประการหนึ่ง ก็คือ ไม่จำเป็นต้องเติมตัวช่วยยับยั้งการแตกตัวเข้าร่วมด้วยภายใต้ภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา กระบวนการแตกตัวจะเกิดขึ้นช้ามาก ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้

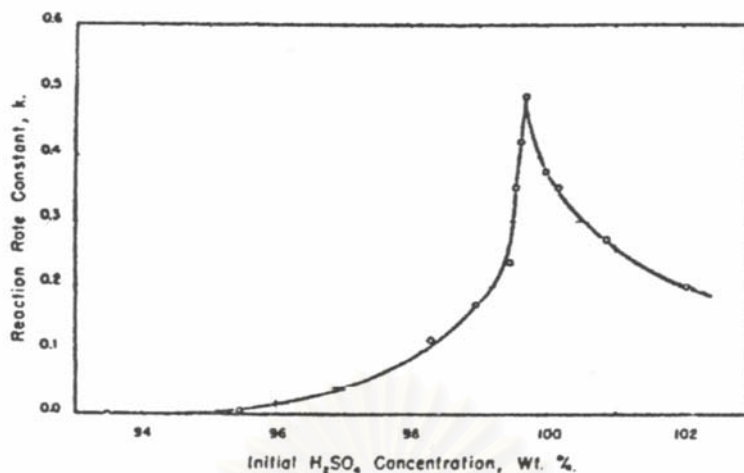
กระบวนการคาร์บีเนียมไอออนนั้น จะมีความคล้ายคลึงกับการเกิดไอโซเมอไรเซชันของ Aluminium Halide สามารถอธิบายได้จากพฤติกรรมของการเกิดไอโซเมอไรเซชันของ Hydrocarbon อิมตัวโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีของ 3-methylhexane ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญ

ขั้นตอนนี้มีหลักฐานขั้นสำคัญสำหรับขั้นตอนของ oxidative initiation คือมีแก๊ส  $\text{SO}_2$  เกิดขึ้น เนื่องมาจากการย่อยสลายของ Bisulfite ion ที่เกิดร่วมกับการเกิดไอโซเมอไรเซชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดการข้ามของโมเลกุลของหมู่เมทิลซึ่งการข้ามที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นการเพิ่มขึ้นของกิ่งของโมเลกุล ในความเป็นจริงแล้ว dimethylpentane จะจัดตัวเป็นโมเลกุลได้ช้ามาก เนื่องจากมีอัตราการเกิดของ Primary carbenium ion เกิดช้ามากในภาวะที่มีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ยกตัวอย่างเช่น มีไอออนหนึ่งที่เกิดมาจาก Terminal methyl shift

ตามหลักการที่ว่า กระบวนการไอโซเมอไรเซชันเท่านั้นที่สารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ จะมี tertiary hydrogen เกิดขึ้นในกรดซัลฟิวริก ซึ่งสามารถเห็นได้จากขั้นตอนการเกิดดังกล่าวข้างต้นที่มีเพียงการถ่ายโอนของไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล แบบ tertiary-tertiary อัตราการเกิดดังกล่าวนี้ค่อนข้างจำกัดสำหรับการเกิดไอโซเมอไรเซชัน สำหรับกรณีของเฮกเซน เฮปเทน และออกเทน ก็จะมีขั้นตอนการเกิดในลักษณะเดียวกันดังที่แสดง







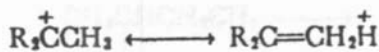
รูปที่ 2.3 ผลของความเข้มข้นของกรดต่อปฏิกิริยาของ 3-methylpentane [Kenneth A. Kobe & John J. McKetta , 1961]

กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของ Cycloalkane ถูกจำกัดด้วยสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ด้วย tertiary hydrogen ปฏิกิริยาโดยทั่ว ๆ ไปที่สามารถสังเกตได้คือ การข้ามของกลุ่มโมเลกุลเมทิลรอบ ๆ วงโมเลกุล และการเกิดไอโซเมอไรเซชันแบบ cis-trans กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของ ethylcyclopentane ไปเป็น ethylcyclohexane เป็นตัวอย่างแบบหนึ่งของการขยายตัวของวงโมเลกุล และการถ่ายโอนไฮโดรเจนจะเป็นแบบ tertiary-tertiary

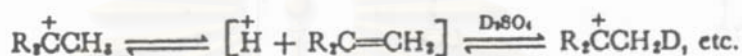
ความแตกต่างในการเกิดไอโซเมอไรเซชันที่เกิดขึ้นภายในช่วงความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกมีอยู่หลายประการ มุมยอดที่มีลักษณะแหลมของการเกิดนั้นจะถูกพบที่ความเข้มข้น 99.8% กับ Hydrocarbon ทั่ว ๆ ไป ผลที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยาสำหรับ 3-methylpentane ได้แสดงความสัมพันธ์กับความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดซัลฟิวริก เส้นกราฟมีเพิ่มขึ้นในช่วง 95.5 ถึง 99.8% ของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก และจะมีการเพิ่มขึ้นที่เหมือนกันใน acidity function ด้วย และจะพบว่าการลดลงอย่างรวดเร็วในการเกิดไอโซเมอไรเซชัน เมื่อความเข้มข้นมากกว่า 99.8% ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ จะมีการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ ซึ่งเชื่อว่าจะทำให้การเกิดเพิ่มขึ้นนั่นเอง

สิ่งที่เป็นตัวเสริมสำหรับกระบวนการคาร์บีนเนียมไอออนของกระบวนการไอโซเมอไรเซชันที่ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญอย่างหนึ่ง ได้ทำการศึกษา การเปลี่ยนแปลงของ Deuterium hydrogen กับ Deuterohydrocarbon และกรดซัลฟิวริก หรือ Deuteriosulfuric acid และ Hydrocarbon การเปลี่ยนแปลงของ Hydrogen ตำแหน่ง  $\alpha$  เป็นคาร์บอนที่มีประจุบวก

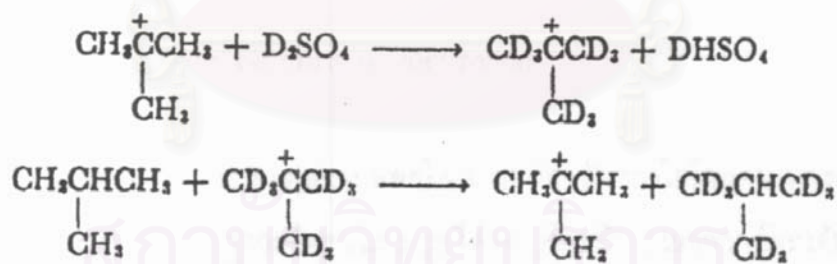
ได้อธิบายผลไว้สำหรับการถ่ายโอนประจุบวกไปสู่ไฮโดรเจนเหล่านี้ โดยการเกิด ไฮเปอร์คอนจูเกชัน (hyperconjugation)



การเปลี่ยนแปลงดังกล่าว พบว่าจะเข้าสู่ภาวะสมดุลอย่างรวดเร็วระหว่างคาร์บีนเนียมไฮออน กับ quasi-olefin



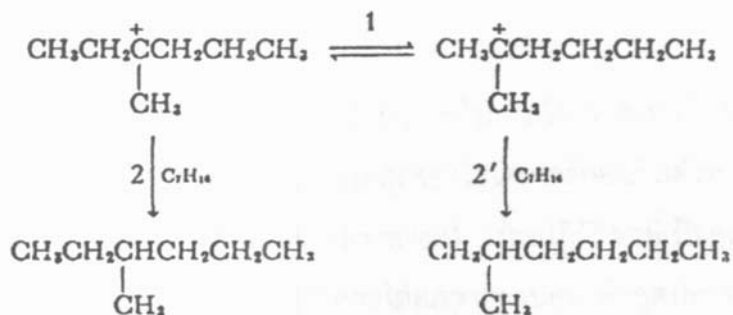
Monodeutero-n-butane ไม่เกิดการเปลี่ยนที่ของ Hydrogen-deuterium กับกรดซัลฟิวริก เมื่อไม่มีการแลกเปลี่ยน อาจเกี่ยวข้องกับกรณีที่กรดซัลฟิวริกไม่มีความสามารถพอที่จะออกซิไดซ์อะตอมของ Secondary Carbon และอาจจะไม่เกิดการถ่ายโอนของ Secondary-secondary Halide ในกรดซัลฟิวริกก็เป็นได้ อย่างไรก็ตาม ไอโซบิวเทนก็มีการเปลี่ยนแปลงของอะตอมไฮโดรเจนอะตอมไป 9 อะตอมกับ Deuteriosulfuric acid



การขาด  $C_4D_{10}$  เสริมปฏิกิริยาถูกใช้ และแสดงให้เห็นว่า การถ่ายโอนไฮโดรด์ทั้งหมดนั้นเป็นแบบ Tertiary-tertiary เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของ Primary-tertiary จะผลิต  $C_4H_{10}$  เป็นผลพลอยได้

ไอโซเพนเทนเมื่อทำการทดสอบกับ Deuteriosulfuric acid จะพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของอะตอมไฮโดรเจน 9 ถึง 11 อะตอม เมื่อไม่มี  $d_{12}$  species ก็แสดงให้เห็นว่า การย้ายที่อยู่ของหมู่เมทิลจะเกิดขึ้นที่อัตราเร็วเทียบเท่ากับอัตราเร็วการถ่ายโอนไฮโดรด์





ขั้นตอนที่ 2 และ 2' พบว่ามีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เหมือนกัน เนื่องจากมาจาก hydronium ion เป็น racemic นั่นคือ hydrocarbon ที่ขั้นตอนที่ 2 และ 2' จะเป็น racemic และอัตราเร็วของปฏิกิริยา Racemization จะวัดเป็นอัตราของขั้นตอนเหล่านี้ หรือขั้นตอนการถ่ายโอนไฮไดรด์ อัตราเร็วของการเกิดไอโซเมอร์ไรเซชันจะวัดที่ขั้นตอนที่ 1 ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยาต่าง ๆ เหล่านี้มีค่าเท่ากันแล้ว การสั่นของโมเลกุลในขั้นตอนที่ 1 จะเท่ากัน และเกิดก่อนขั้นตอนที่ 2 และ 2' อย่างไรก็ตาม ถ้าอัตราเร็วของปฏิกิริยา Racemization มีค่ามากกว่าอัตราเร็วของการเกิดไอโซเมอร์ไรเซชันแล้ว การถ่ายโอนไฮไดรด์จะเร็วกว่าขั้นตอนที่ 1 หรืออาจจะกล่าวได้ว่า โมเลกุลของ 3-methyl-3-hexyl ion จะเปลี่ยนโมเลกุลย้อนกลับไปเป็น 3-methylhexane ก่อนที่จะเกิดการข้ามของหมู่เมทิล ความน่าจะเป็นดังกล่าวของปฏิกิริยานี้ได้ถูกตั้งข้อสันนิษฐานได้แล้วว่า ที่อุณหภูมิ 60 °C ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาขั้นที่ 1 จะเกิดก่อนการถ่ายโอน hydride ion แต่ที่อุณหภูมิ 0 และ 30 °C การถ่ายโอนไฮไดรด์จะเกิดเร็วกว่าที่ภาวะสมดุลของไอออน จากข้อมูลเหล่านี้ แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยอุณหภูมินั้นจะมีความสำคัญมากสำหรับการเกิดการข้ามของหมู่เมทิล และจะมีความสำคัญมากกว่าขั้นตอนการถ่ายโอนไฮไดรด์ของหมู่เมทิลด้วย จากผลการศึกษา พบว่า cis-trans isomerization จะเกิดเร็วกว่าการเปลี่ยนที่ของหมู่เมทิล ผลดังกล่าวนี้ จะสามารถอธิบายได้ว่า ภายใต้ภาวะที่ทำการทดลองการถ่ายโอนไฮไดรด์ระหว่างโมเลกุลนั้นจะเร็วกว่าการเกิดไอโซเมอร์ไรเซชัน ระหว่างกิ่งของโมเลกุลคาร์บอนี่นิยมไอออน เมื่อทำการเปรียบเทียบอัตราของการเปลี่ยนหมู่เมทิลใน demethylcyclohexane และในอัลเคน แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนกลุ่มเมทิลในอัลเคนนั้นเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่า

### 2.11.2 ซิลิกา-อะลูมินา (Silica-alumina)

Silica-alumina นั้น โดยปกติถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยา Cracking ภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรงเกินไป สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชัน โดยใช้กับ Hydrocarbon ที่อิ่มตัว กระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชัน และ racemization ของ (+)-3-methylhexane จะนำมาศึกษารายละเอียด ณ ที่นี้ คุณสมบัติของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ของ Alumina จะเหมือนกับคุณสมบัติของกรดซัลฟิวริก ตราบใดที่การถ่ายโอนไฮโดรด์แบบ Tertiary-tertiary นั้นเกิดขึ้นภายในโมเลกุล

ธรรมชาติของความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาของ Silica-alumina ยังไม่สามารถที่จะชี้ชัดได้ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเป็นโปรตอนได้ คือเป็นกรด หรือ Lewis acid อย่างไรก็ตาม กระบวนการไอโซเมอไรเซชัน ซึ่งจะต้องมีกระบวนการคาร์บีเนียมไอออน ซึ่งขั้นตอนดังกล่าวนี้จะมีลักษณะเหมือนกับการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน สำหรับคาร์บีเนียมไอออนเริ่มแรกนั้น สามารถผลิตผ่านการแยกออกของ hydride ion จากโมเลกุลของ hydrocarbon 1 โมเลกุล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาพเป็นกรด หรือโดยการจัดรูปของโอเลฟิน 1 โมเลกุลผ่านกระบวนการ cracking โดยการเติม 1 โปรตอนของกรดเข้าร่วมกับโมเลกุลของโอเลฟิน

### 2.11.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน

#### (Hydroisomerization Catalysts)

ที่อุณหภูมิสูง ๆ โมเลกุลของอัลเคน และไซโคอัลเคนทั่ว ๆ ไปจะเกิดไอโซเมอไรเซชันเหนือพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งประกอบด้วยองค์ประกอบของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน และความเป็นกรดเป็นตัวสนับสนุนปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาจะดำเนินไปภายใต้ความดัน และในระบบที่มีแก๊สไฮโดรเจน ปฏิกิริยาที่เข้ามา ร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน คือ Hydrocracking ซึ่งสามารถควบคุมให้เกิดน้อยลงได้โดยการควบคุมภาวะที่เกี่ยวข้อง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษากันอย่างมากสำหรับกระบวนการไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน ได้แก่ nickel บน silica-alumina , platinum บน alumina ที่มี halogen และ molybdena- alumina เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การอธิบายในที่นี้จะอธิบายตามหลักของการศึกษาโดยใช้ nickel บน silica-alumina เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่ความดัน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาคงที่ เศษส่วนของโมเลกุลของ hydrocarbon ที่เปลี่ยนไปเหนือพื้นผิวของ nickel บน silica-alumina จะไม่เกี่ยวข้องกับอัตราส่วนโมลของแก๊สไฮโดรเจน ต่อโมลของ hydrocarbon ความไม่เกี่ยวข้องกันนี้เองเป็นสิ่งที่ชี้ชัดได้ว่าปฏิกิริยาเป็นแบบปฏิกิริยาของ hydrocarbon เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และแก๊สไฮโดรเจนจะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ การเพิ่มขึ้นของความดันรวมจะลดการเปลี่ยน ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาคงที่ ถ้าเป็นอัลเคนแล้ว อัตราส่วนของ การเปลี่ยนแปลงไปจะเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น

ถ้าทดลองให้เกิดไอโซเมอไรเซชัน ณ ภาวะที่ไม่มีแก๊สไฮโดรเจน จะลดความสามารถในการกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาลงอย่างรวดเร็ว ที่ภาวะความดันบรรยากาศนั้น ปฏิกิริยา hydrocracking ถือว่าเป็นปฏิกิริยาหลัก แต่ที่ความดันมากกว่า ประมาณ 7 atm นั้น Selectivity

ของกระบวนการไอโซเมอไรเซชันจะไม่ถูกรบกวนโดยการเปลี่ยนแปลงความดัน ปฏิริยา hydrocracking จะมาเป็นปฏิริยาที่สำคัญที่การเปลี่ยนแปลงสูง ๆ

Activity ของตัวเร่งปฏิริยาจะขึ้นกับอัตราส่วนของ silica ต่อ alumina และขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ nickel ในตัวเร่งปฏิริยาด้วย ภาวะที่ความเข้มข้นของ nickel ลดลงอย่างเหมาะสมนั้น มีความจำเป็นที่จะให้ตัวเร่งปฏิริยามีสภาพกระตุ้นมาก องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิริยาที่เหมาะสมคือ nickel 4-6% บนตัว support ที่มี 12.8% alumina และ 87.2% silica จะเป็นองค์ประกอบที่เหมาะสม และการลดลงของอุณหภูมิในช่วงระหว่าง 500-550 °C จะเป็นสถานะที่ดีที่สุด

แก๊สไฮโดรเจนเป็นตัวสำคัญที่จะช่วยป้องกันการเกิดปฏิริยาดีไฮโดรจีเนชันที่ช้าของโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิริยา ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้น และกลายเป็นคาร์บอนในที่สุด คาร์บอนที่เกิดขึ้นจะเกาะติดที่ผิวของตัวเร่งปฏิริยา สุดท้ายแล้วตัวเร่งปฏิริยาจะไม่มีประสิทธิภาพดีพอที่จะเร่งปฏิริยา ความดันก็มีความจำเป็นเช่นเดียวกัน เนื่องจากว่าความดันสามารถที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิริยาสะอาดขึ้น ดังนั้น ตัวเร่งปฏิริยาจะสะอาดได้โดยการใช้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่น้อยที่สุด อาจจะเป็นไปได้ว่าแก๊สไฮโดรเจนจะทำหน้าที่เป็นส่วนหนึ่งของตัวเร่งปฏิริยา และมีหน้าที่ทำให้เกิดคาร์บิเนียมไอออนด้วย

#### 2.11.4 ซัลเฟตเซอร์โคเนีย (Sulfated zirconia)

ตัวเร่งปฏิริยาประเภท solid oxide ได้นำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม สำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลพาราฟินไปจนถึงไอโซเมอร์ของพวกลอัลเคน ผลิตภัณฑ์ที่เป็นส่วนของน้ำมันเชื้อเพลิงในรถยนต์ล้วนเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิริยาทางเคมี ยกตัวอย่างเช่น กระบวนการอัลคิลเลชัน กระบวนการไอโซเมอไรเซชัน และกระบวนการโพลิโกเมอไรเซชัน เป็นต้น ซึ่งปฏิริยาทางเคมีเหล่านี้ล้วนแต่ถูกร่งโดยตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นของแข็ง และของเหลวทั้งสิ้น

ตามคำนิยามของ Gillespie , 1995 ได้กล่าวไว้ว่า super acid คือสารที่มีความเป็นกรดรุนแรงมากกว่ากรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้น 100% นั่นคือมีค่า  $H_0$  น้อยกว่า -12 ใน solid acid จำนวนมากนั้น พวก Binary oxide ยกตัวอย่างเช่น  $SiO_2-Al_2O_3$  ,  $TiO_2-ZrO_2$  ,  $SiO_2-TiO_2$  และ  $SiO_2-ZrO_2$  แสดงให้เห็นว่า ที่ผิวมีความเป็นกรดมากกว่า  $H_0 = -8.2$  และมีส่วนที่เป็น super acid เพียงเล็กน้อย เพราะมีการรายงานผลในปัจจุบันว่า ในส่วนของ super acid นั้นมีส่วนเข้าร่วมในกระบวนการ hydrocracking จึงได้มีการค้นคว้า และทำการวิจัยเกี่ยวกับการเตรียม และคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิริยาจำพวก super acid นี้ และนอกจากนี้ super acid ได้เป็นที่สนใจของกลุ่มโรงงานอุตสาหกรรม เช่นเดียวกับทางด้านวิชาการ ประโยชน์ในด้านอื่น ๆ ของการใช้ solid super acid



คือ เมื่อใช้แล้วจะช่วยลดการเกิดการกัดกร่อนของเครื่องปฏิกรณ์ และจะช่วยลดผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติในการกัดกร่อนออกจากเครื่องปฏิกรณ์อีกด้วย

ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท solid oxide ด้วยกันนั้น พบว่า Zircinium oxide เป็นเพียง oxide ที่มีคุณสมบัติเป็นกรด เป็นเบส เป็นตัวออกซิไดซ์ และเป็นตัวรีดิวซ์ ในช่วงก่อนทศวรรษ 1980 ตัวเร่งปฏิกิริยา Sufated Zirconia ถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก และยังมีรายงานหลาย ๆ ฉบับเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยานี้ในระหว่าง 15 ปีหลังจากนั้น กฎเกณฑ์และธรรมชาติพื้นผิวที่เป็นกรด และโครงสร้างที่เป็นออกไซด์ จึงเป็นการยากที่จะอธิบาย นอกเหนือไปกว่านั้น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ค่อนข้างที่จะมีความซับซ้อนทางการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

## 2.12 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันเชิงพาณิชย์ (Commercial Isomerization)

[Hobsons G.D. , 1973]

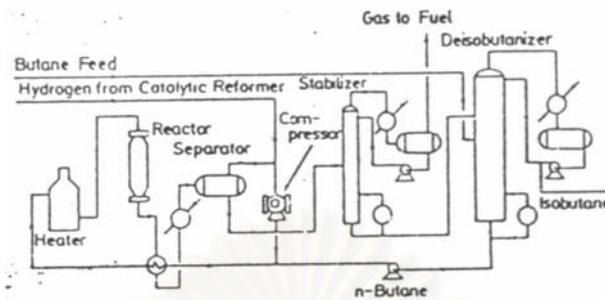
กระบวนการไอโซเมอไรเซชันที่ได้รับการอนุญาตให้ใช้ได้เชิงพาณิชย์มีอยู่อย่างน้อย 10 กระบวนการด้วยกัน ในบรรดากระบวนการเหล่านี้ส่วนใหญ่ออกแบบสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของบิวเทน ส่วนกระบวนการอื่น ๆ ออกแบบสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเพนเทน และสารตัวที่หนักกว่า กระบวนการดังกล่าวดังแสดงในตาราง

ตารางที่ 2.1 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันที่ได้รับการอนุญาต

ชื่อกระบวนการ	ผู้อนุญาต
Butamer	Universal Oil Products Co.
Butomerate	The Pure Oil Co.
Catalytic Isomerization	Phillips Petroleum Co.
Hysomer	Union Carbide Co. and Shell Co.
Isomerate	The Pure Oil Co.
Isomerization (BP)	The British Petroleum Co.Ltd.
Light Naphtha Isomerization	Standard Oil Co.(Indiana)
Liquid-phase Isomerization	Shell Development Co.
Penex	Universal Oil Products Co.
Pentafining	The Atlantic Refining Co.

ลักษณะของกระบวนการที่ได้รับความนิยมเป็นดังนี้

### 2.12.1 กระบวนการบิวทาเมอร์ (Butamer Process)



รูปที่ 2.4 กระบวนการบิวทาเมอร์ ไอโซเมอไรเซชัน [Hobson , 1973]

### 2.12.2 กระบวนการไฮโซเมอร์ (Hysomer Process)

กระบวนการนี้ กระทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่มีบรรยากาศของไฮโดรเจน และเกิดในวัฏภาคไอ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี 2 หน้า ที่ซึ่งประกอบด้วยโลหะมีตระกูลบนซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำการ regenerate ได้ใหม่ และทนทานต่อสารป้อนเพนเทน/เฮกเซน ที่มีปริมาณกำมะถันสูงถึง 35 ppm โดยน้ำหนัก และมีน้ำ 15-20 ppm โดยน้ำหนักได้ นอกจากนี้ อะโรแมติกส์ โอลิฟินส์ และแนฟทีนยังไม่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ อย่างไรก็ตาม สารป้อนควรจะได้ผ่านการไฮโดรทรีตติ้ง (Hydrotreating) เสียก่อน ภาวะของการทำงานอยู่ที่ อุณหภูมิ 450-550 องศาฟาเรนไฮต์ ความดัน 200-600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วเชิงสเปซในช่วง 1-3 ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนเชิงโมลของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วง 1-4

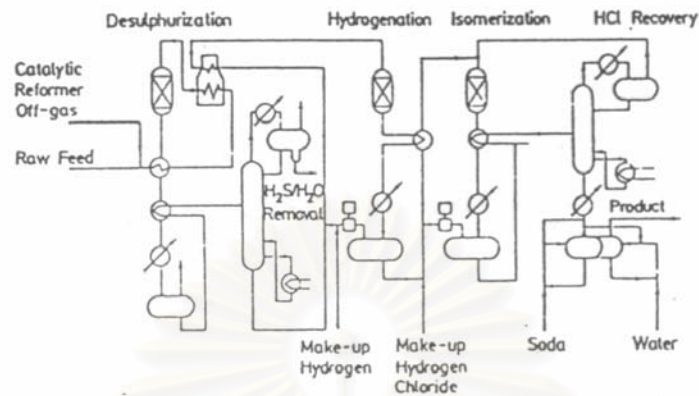
กระบวนการไฮโซเมอร์ของเชลล์ออยล์ ซึ่งเป็นกระบวนการไอโซเมอไรเซชันที่ได้นำมารวมกับกระบวนการไอโซซีฟ (Isosive Process) ของยูเนียน คาร์ไบด์ ซึ่งเป็นกระบวนการแยกนอร์มัล และไอโซพาราฟิน กระบวนการที่เกิดจากการรวมกันนี้เรียกว่า กระบวนการทีไอพี (TIP :Total Isomerization Process) และได้รับการอนุญาตจากยูเนียน คาร์ไบด์

ผลผลิตของสารป้อนเพนเทน/เฮกเซนที่มีจุดเดือดเริ่มต้น/จุดเดือดปลาย (IBP/FBP) เท่ากับ 90/170 องศาฟาเรนไฮต์มีดังนี้

ตารางที่ 2.2 ผลผลิตของสารป้อนเพนเทน และเฮกเซน

	Feed	Hysomer	TIP
Gravity,AIP	82.9	85.6	86.0
C <sub>5+</sub> yield,wt%	-	97.0	96.0
C <sub>5+</sub> RON clear	68.0	79.0	88.0
C <sub>5+</sub> sensitivity	3.0	3.0	3.0

### 2.12.3 กระบวนการบีพี (British Petroleum's C5/C6 Isomerization Process)



รูปที่ 2.5 กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของเพนเทน และเฮกเซน [Hobson , 1973]

### 2.12.4 กระบวนการพีเน็กซ์ (Penex Process)

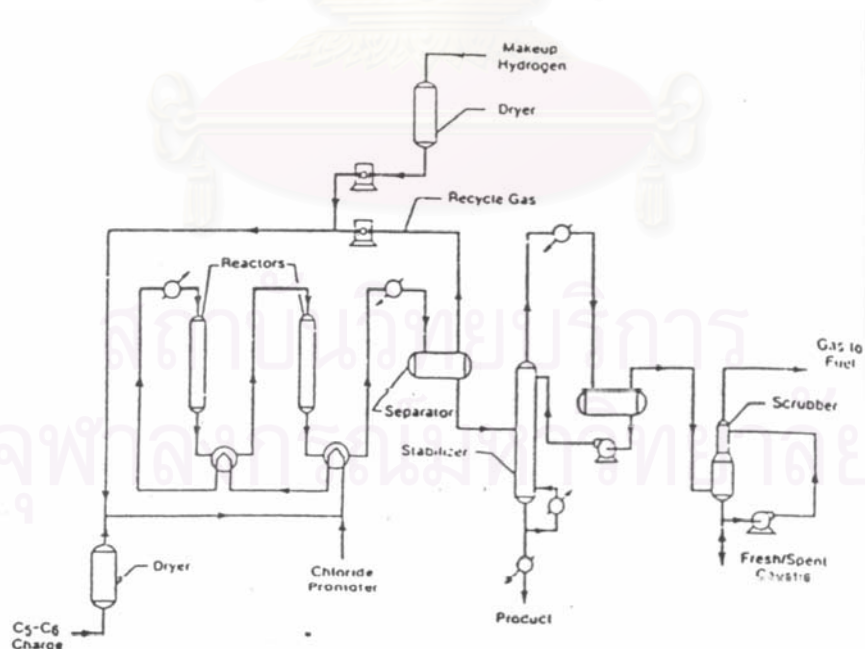
UPO (Universal Oil Product) ได้ออกแบบกระบวนการพีเน็กซ์ไว้สำหรับไอโซเมอไรซ์เพนเทน เฮกเซน และส่วนผสมของเพนเทน/เฮกเซน ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในบรรยากาศของไฮโดรเจนบนเบตติงของตัวเร่งปฏิกิริยา 1-8 ที่มีความว่องไวสูง และที่ภาวะซึ่งสนับสนุนการเกิดไอโซเมอไรเซชัน แต่เกิด Hydrocracking ได้น้อยที่สุด ภาวะของการทำงานไม่รุนแรงนัก โดยกระทำที่ความดันปานกลาง อุณหภูมิต่ำ ความเร็วเชิงสเปซสูง และความดันย่อยของไฮโดรเจนต่ำ สารป้อนได้แก่ แนพทา (straight-run naphtha) , รีฟอร์มเมทเบา (light reformat) , ไฮโดรแครกเกตเบา (light hydrocrackate) และแรฟฟิเนต (raffinate)

รูปที่ 2.6-2.7 แสดงแผนผังการทำงานของกระบวนการพีเน็กซ์ แนพทาเบาซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นถูกป้อนเข้าสู่เครื่องทำแห้ง ที่บรรจุโมเลคิวลาร์ซีฟไว้จนเต็ม เพื่อกำจัดน้ำออกจากสารตั้งต้น และเป็นการป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาจากความชื้น จากนั้นสารป้อนจะถูกผสมกับแก๊สไฮโดรเจนย้อนกลับ และเพิ่มอุณหภูมิได้โดยการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสารที่ไหลออกจากเครื่องปฏิกรณ์ สารป้อนที่มีอุณหภูมิสูงขึ้นนี้ จะไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งต่อกันเป็นอนุกรม 2 ตัว ส่วนสารที่ไหลออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะเย็นตัวลง เกิดการควบแน่นเป็นบางส่วน และแยกออกเป็นกระแสของเหลว และไอ กระแสของไอ ซึ่งมีไฮโดรเจนอยู่ในปริมาณมาก จะถูกรวมเข้ากับแก๊สไฮโดรเจนจากหน่วย catalytic reformer ที่ผ่านการทำให้แห้งแล้ว และไหลย้อนกลับมาที่ทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์อีก กระแสของของเหลวจะไหลเข้าสู่ stabilizer ไอที่ออกจากด้านบนของ stabilizer จะถูกจับด้วยด่างใน scrubber เพื่อกำจัดกรดไฮโดรคลอริก ที่ได้จากคลอไรด์อินทรีย์ ซึ่ง

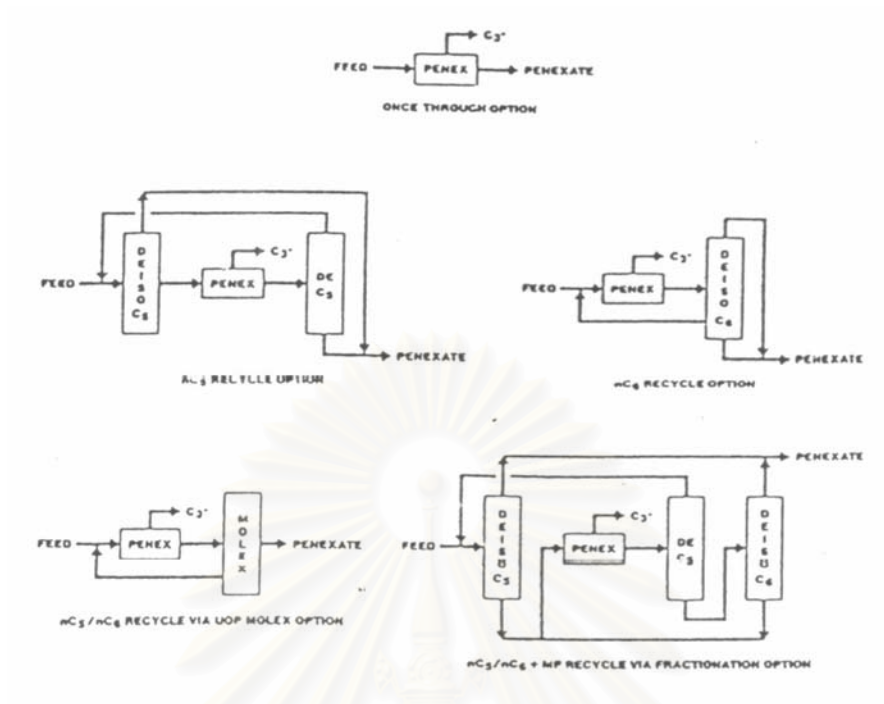
เติมลงในสารป้อนด้วยปริมาณที่น้อยมากเป็นพีพีเอ็ม แก๊สที่ออกทางด้านบนของ scrubber จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ส่วนผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ในสถานะของเหลวที่ได้จากส่วนล่างของ stabilizer จะนำไปเป็นส่วนผสมของแก๊สโซลีน

กระบวนการย้อนกลับ อาจจะใช้กระบวนการโมเลกซ์ (Molex Process) ของ UPO (Universal Oil Product) ซึ่งเป็นกระบวนการแยกโดยใช้โมเลคิวลาร์ซีฟ หรือกระบวนการดีไอโซเฮกซาไนซ์ (deisohexanizer) ซึ่งเป็นการแยกสำหรับการย้อนกลับของไอโซเมอร์ที่มีค่าออกเทนต่ำกว่า กระบวนการโมเลกซ์เหมาะกับสารป้อนที่มีเพนเทนปริมาณมาก และเกิดการย้อนกลับของนอร์มัลเพนเทน/นอร์มัลเฮกเซน กระบวนการดีไอโซเฮกซาไนซ์ เหมาะกับสารป้อนที่มีเฮกเซนปริมาณมาก และเกิดการย้อนกลับของเมทิลเพนเทน และนอร์มัลเฮกเซน การทำงานเพียงรอบเดียว ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าออกเทน ประมาณ 85 ส่วนการทำงานแบบย้อนกลับเพิ่มค่าออกเทนของผลิตภัณฑ์โดยให้ค่าออกเทนสูงกว่า 90 กระบวนการนี้ให้ค่าเปลี่ยนแปลงที่สูงโดยมีการสูญเสียของผลผลิตเพียงเล็กน้อย โครงสร้างของเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นเหล็กกล้าผสมคาร์บอน จะไม่ถูกกัดกร่อนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ได้

แผนผังกระบวนการแยกมีอยู่หลายแบบด้วยกัน ดังแสดง การจะเลือกใช้กระบวนการแบบใดก็ตามให้เหมาะสมนั้น ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารป้อนและค่าออกเทนที่ต้องการของผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.6 กระบวนการพีเนกซ์ แบบทำงานรอบเดียว [Meyers , 1986]



รูปที่ 2.7 กระบวนการพีเนกซ์ แบบทำงานแบบย้อนกลับ [Meyers , 1986]

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.13.1 งานวิจัยในประเทศ

**กฤษฎา เพ็งแก้ว (2538)** ได้ทำการศึกษาถึงผลของสารประกอบซัลเฟอร์ที่มีต่อปฏิกิริยาฟอรัมมิงของนอร์มัลเฮกเซน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม-รีเนียมบนตัวรองรับอะลูมินา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 6 สารประกอบถูกเติมลงในสารตั้งต้น และทำให้สารละลายมีซัลเฟอร์ในปริมาณ 10 ส่วนในล้านส่วน สารที่ใช้เป็นตัวแทนของสารประกอบซัลเฟอร์ ได้แก่ คาร์บอนไดซัลไฟด์ เมทิลไดซัลไฟด์ เมทิลซัลไฟด์ เอทิลซัลไฟด์ และไทโอฟีน จากการทดลองพบว่า การเติมสารประกอบซัลเฟอร์ลงในสารตั้งต้น จะส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาฟอรัมมิงแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนอร์มัลเฮกเซน โดยจะทำให้ นอร์มัลเฮกเซน และเมทิลไซโคลเพนเทนเกิดปฏิกิริยาได้น้อยลง ทำให้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ และเบนซีนลดลง ในทางตรงกันข้าม จะทำให้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไฮโดรแครกกิง และสารประกอบอะโรมาติกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพิ่มขึ้น

**ไข่มุก เย็นเสนาะ (2539)** ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา I-8 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และทำงานเป็นกะ ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิช่วง 125 ถึง 195 องศาเซลเซียส ความดันช่วง 160 ถึง 260 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 และ 15 นาที จากการทดลองพบว่า ผลของการเพิ่มอุณหภูมิทำให้การเปลี่ยนแปลงของนอร์มัลเฮกเซน และผลผลิตของไอโซเฮกเซนเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 185 องศาเซลเซียส ผลผลิตมีค่าลดลง อุณหภูมิที่เหมาะสมของการทำงานอยู่ที่ 185 องศาเซลเซียส แต่การเพิ่มความดันภายในระบบ ทำให้การเปลี่ยนแปลงของนอร์มัลเฮกเซน และผลผลิตของไอโซเฮกเซนลดลง เวลาของการเกิดปฏิกิริยานานขึ้นทำให้ผลผลิต และการเลือกเกิดเป็นไอโซเฮกเซนเพิ่มขึ้น และการวิเคราะห์ไอโซเมอร์ของผลิตภัณฑ์พบว่ามี 2-เมทิลเพนเทนเป็นองค์ประกอบหลัก



### 2.13.2 งานวิจัยต่างประเทศ

Thomas Buchholz and others (1999) ได้ทำการศึกษาระบบการไฮโดรไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย โดยทำการวิเคราะห์ค่า activity , reversible deactivation และ surface ซึ่งทำการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่มากเกินพอ ทำการทดลองที่อุณหภูมิช่วง 420-600 องศาเซลวิน ภายใต้ความดันที่ต่ำกว่าความดันบรรยากาศ ผลที่ได้คือ เมทิลเพนเทน มีค่าการเลือกเกิดอยู่ระหว่างร้อยละ 80-100 สำหรับไดเมทิลเพนเทน พบว่ามีค่าการเลือกเกิดประมาณร้อยละ 10 ที่ภาวะอุณหภูมิสูง พบว่าอัตราของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 483 องศาเซลวิน เวลาที่ใช้ในการทดลอง 5 ชั่วโมง พบว่าค่าการเลือกเกิดไม่เปลี่ยนแปลง การเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าจะเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 603 องศาเซลวิน และสามารถทำการ regenerate ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สออกซิเจน ซึ่งจะช่วยรักษาค่า activity เริ่มแรกให้คงอยู่ได้ ถึงแม้ว่าค่า activity จะลดลงที่ละน้อย หลังจากที่ทำปฏิกิริยานานถึง 21 ชั่วโมง

Steven X. Song and others (2000) ได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของแก๊สไฮโดรเจนที่มีต่อกระบวนการไฮโซเมอไรเซชันของนอร์มัลบิวเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย โดยทำการทดลองที่ภาวะที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน โดยใช้ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังศึกษาผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณเหล็ก และแมงกานีส ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย พบว่า ปริมาณเหล็กที่เติมในตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อกระบวนการ และที่อุณหภูมิต่ำ แก๊สไฮโดรเจนจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดี

J.B. Laizet and others (2000) ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อกระบวนการไฮโซเมอไรเซชัน จุดประสงค์หลักก็เพื่อที่จะพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีสถานะเป็นของแข็ง ซึ่งสามารถไฮโซเมอไรซ์พาราฟินที่มีโมเลกุลเล็ก ๆ จากการนำมากลั่นโดยตรง หรือจากการรีฟอร์มมิงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาในโรงงานอุตสาหกรรม สารบ่อนที่ใช้โดยส่วนใหญ่ได้แก่นอร์มัลเฮกเซน และเบนซีน ซึ่งมีการเติมแก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการด้วย ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้แก่ dibranched hexane ที่มีค่าออกเทนสูง จากการศึกษาโดยการเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย 2 ลักษณะ ได้แก่ ชนิดแรกเตรียมจากการจุ่มผลึก zirconia ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.25-2.5 M นำมาเปรียบเทียบกับ sulfated zirconium hydroxide ที่ใช้ในทางการค้า อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองอยู่ในช่วง 300-725 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นของซัลเฟตจะมีค่าแตกต่างกัน หมายความว่า พื้นที่ผิวของโมเลกุลซัลเฟต ซึ่งกระจายตัวอย่าง



อิสระ จะมีพื้นที่ผิวในช่วงระหว่าง 0.14-0.54 ตารางนาโนเมตร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 3 เมกะปาสคาล ผลที่ได้จากการทดลองจะนำมาพิจารณาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อภาวะกระตุ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งให้เกิดปฏิกิริยา และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง

Raul A. Comelli and others (1997) ได้ศึกษาผลของความดันย่อยของไฮโดรเจน และความดันรวมที่มีผลต่อกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความเร็วสเปซ 4 ต่อชั่วโมง ความดันรวมอยู่ในช่วง 1.0-10.0 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร เปลี่ยนแปลงความดันย่อยของไฮโดรเจนโดยการเจือจางด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยคงความดันรวมไว้ที่ 6 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร จากการทดลองพบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความดันรวมและความดันย่อยของไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์หลัก ได้แก่ เมทิลเพนเทน ซึ่งสัดส่วนของ 2-เมทิลเพนเทน ต่อ 3-เมทิลเพนเทน จะเข้าสู่ค่าสมดุลที่ทุกภาวะที่ใช้ในการทำการทดลอง นอกจากนี้กระบวนการไอโซเมอไรเซชันจะเกิดร่วมกับปฏิกิริยา hydrocracking ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยานี้ได้แก่ โพรเพน , ไอโซบิวเทน และไอโซเพนเทน และอายุของสาร intermediate ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะยาวนานมากขึ้นเมื่อความดันย่อยของไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

#### 3.1 รูปแบบการศึกษา

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน โดยมีซิลเฟเทตเซอร์โคเนีย และ แพลตินัมซิลเฟเทตเซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์รูปทรงกระบอก เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้น โดยอาจนำมาเป็นข้อมูลสำหรับการผลิต หรือใช้ประโยชน์ในกรณีศึกษาต่อ และเป็นข้อมูลในระดับขยายสเกลต่อไป

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

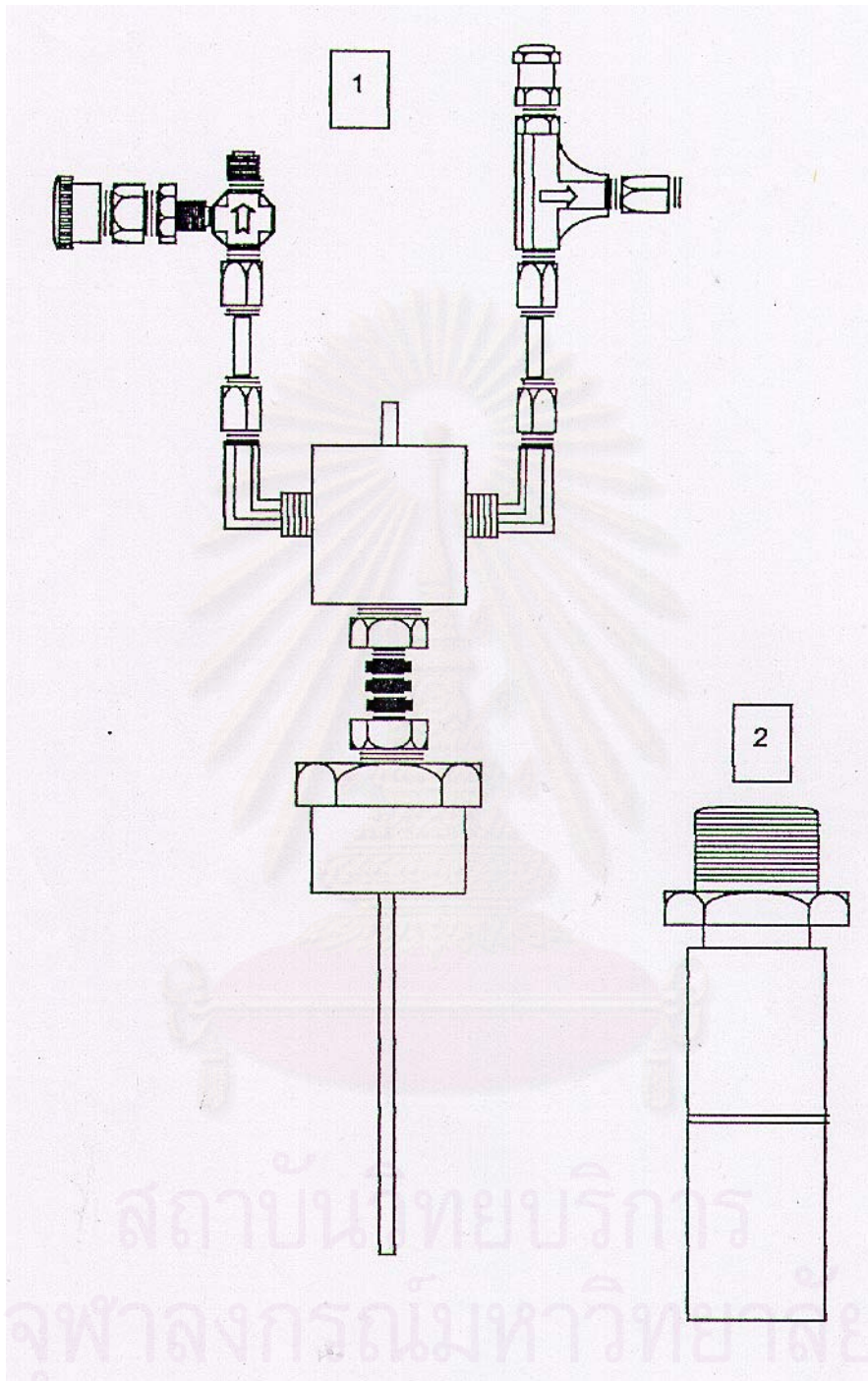
1. เครื่องปฏิกรณ์ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม ปริมาตร 70 มิลลิลิตร ดังแสดงในรูปที่ 3.1
2. ชุดควบคุมอุณหภูมิ shinka รุ่น FCR-13A-R/M ดังแสดงในรูปที่ 3.2
3. ชุดเครื่องเขย่าปฏิกรณ์ specon ดังแสดงในรูปที่ 3.2
4. เครื่องชั่งละเอียด 0.1 มิลลิกรัม sartorius รุ่น 1702 MP8
5. เครื่องชั่งหยาบ 0.1 มิลลิกรัม mettler รุ่น PG5002
6. ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) พร้อมชุดเครื่องกรอง
7. กระดาษกรอง ของ kiriyama ขนาด 40 m/m
8. หม้อดูดความชื้น (desiccator)
9. ชุดเครื่องแก้วในห้องปฏิบัติการ
10. Gas Chromatography ของ shimudsu รุ่น GC-14B ดังแสดงในรูปที่ 3.3
11. Capillary Column ของ supelco รุ่น SPBTM-1 Sulfur Fused Silica Capillary Column
12. Syringe ของ Hewlette-Packard ขนาด 10  $\mu$ L
13. Chromatopac ของ shimudsu รุ่น C-R6A

### 3.3 สารเคมีที่ใช้

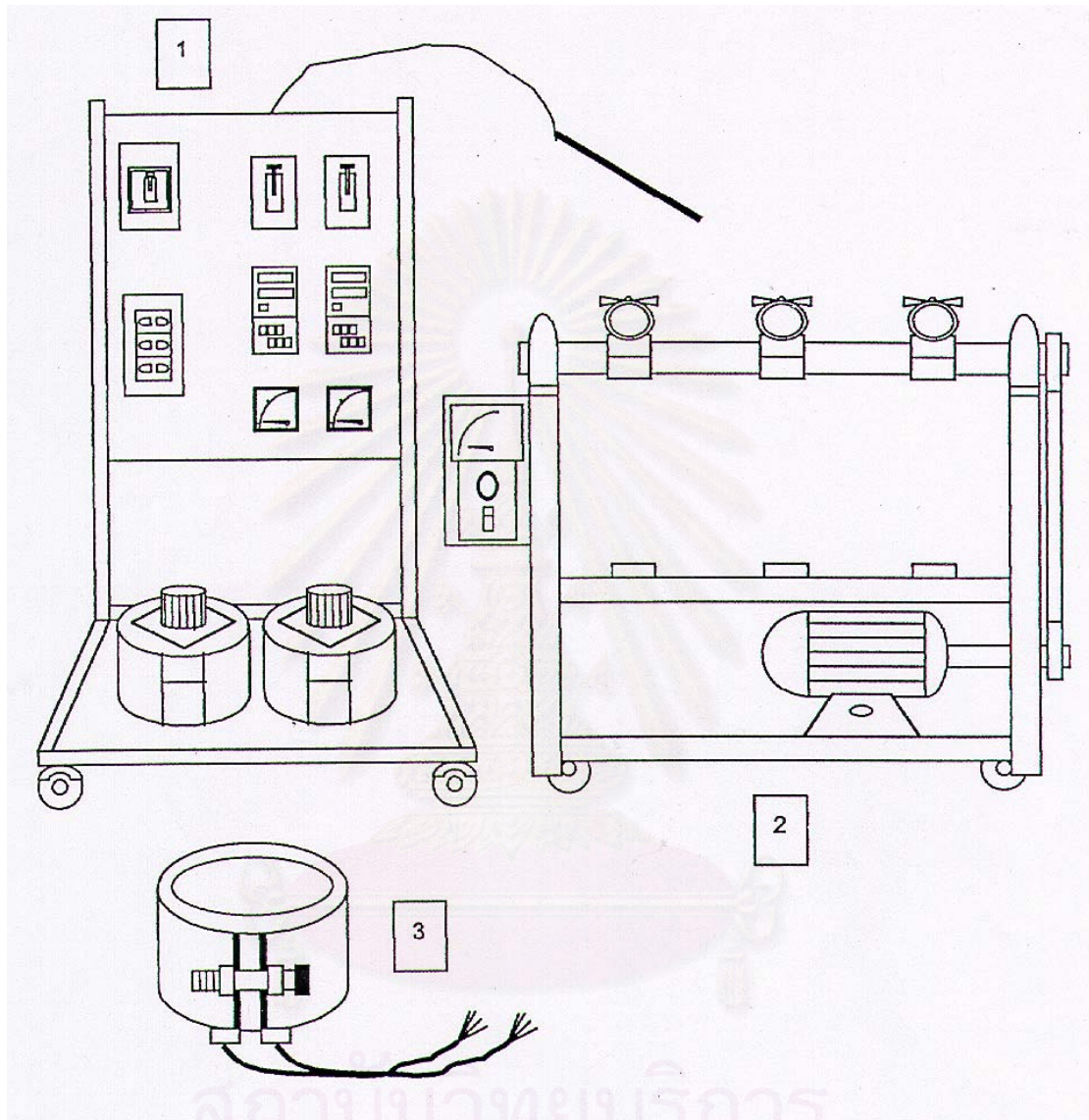
1. นอร์มัลเฮกเซน
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย
4. อะซีโตน
5. เบนซีน
6. แก๊สฮีเลียม
7. แก๊สไฮโดรเจน
8. 2-เมทิลเพนเทน
9. 3-เมทิลเพนเทน
10. 2,2-ไดเมทิลบิวเทน
11. 2,3-ไดเมทิลบิวเทน



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

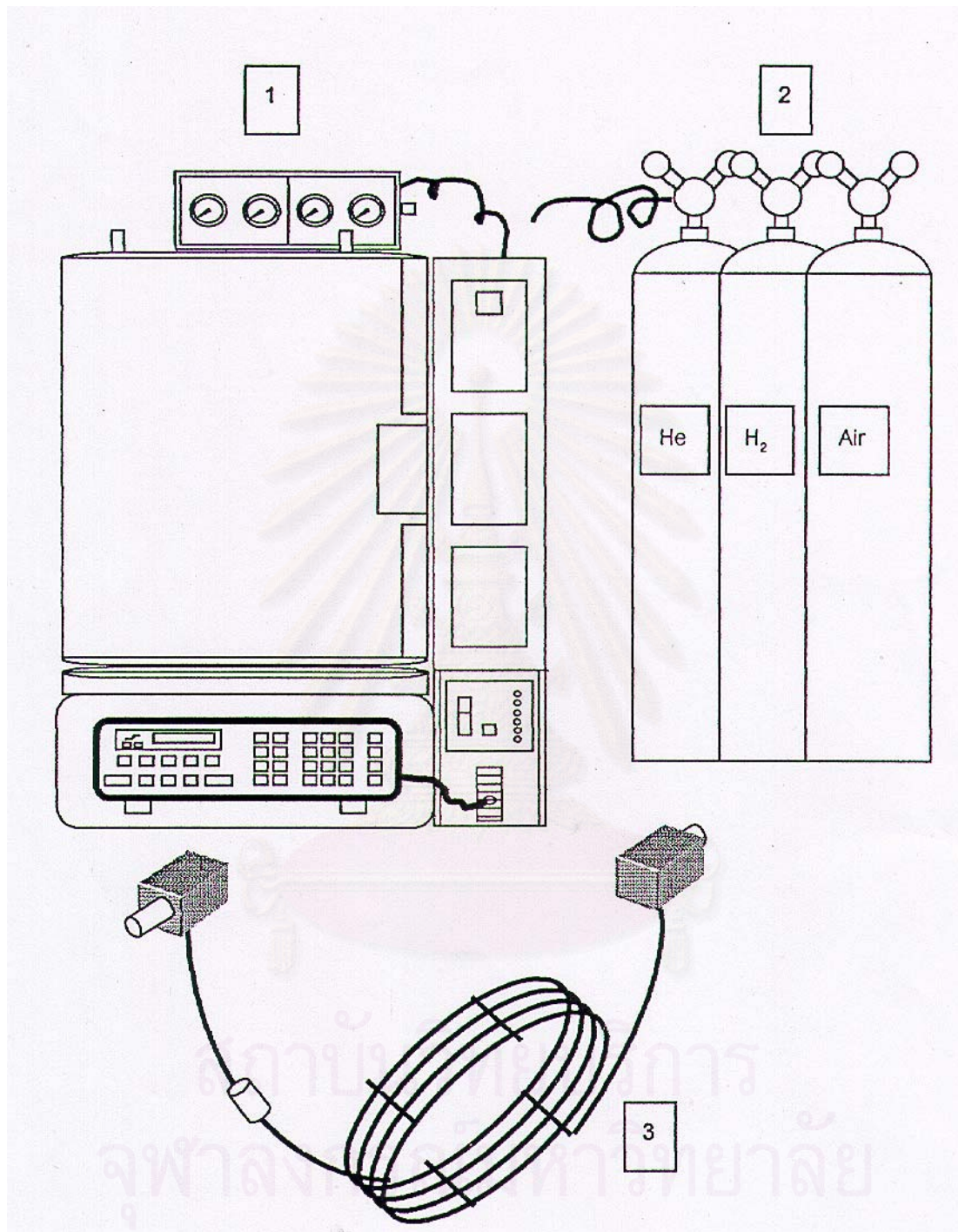


รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ ประกอบด้วย 1) ส่วนหัวของเครื่องปฏิกรณ์ และ 2) ส่วนตัวกระบอกลูกสูบเครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 3.2 เครื่องเขย่าเครื่องปฏิกรณ์ ประกอบด้วย 1) ชุดอุปกรณ์ควบคุมความร้อน 2) เครื่องเขย่า และ 3) อุปกรณ์ให้ความร้อน (Heater)





รูปที่ 3.3 อุปกรณ์วิเคราะห์สารตัวอย่าง ประกอบด้วย 1) เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี 2) ถังบรรจุแก๊สฮีเลียม , แก๊สไฮโดรเจน และอากาศ และ 3) คอลัมน์

### 3.4 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

ตัวแปรที่ทำการศึกษสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ได้แก่

1. อุณหภูมิ : 210, 270, 330 องศาเซลเซียส
2. ความดัน : 1, 3, 5 เมกะปาสคาล
3. เวลา : 120, 240, 360 นาที
4. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา : 0.25, 0.75, 1.00 กรัม

#### การไอโซเมอไรซ์

1. ล้างเครื่องปฏิกรณ์ด้วยอะซีโตน แล้วทิ้งให้แห้ง
2. ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ตวงนอร์มัลเฮกเซนปริมาตร 10 มิลลิลิตร
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยา และนอร์มัลเฮกเซน ผสมกันในเครื่องปฏิกรณ์ ประกอบเครื่องปฏิกรณ์ให้แน่น
5. เพิ่มความดันของแก๊สไฮโดรเจนจนมีความดันที่กำหนด
6. นำเครื่องปฏิกรณ์ประกอบเข้ากับชุดเครื่องเขย่า
7. เมื่อทำการทดลองเสร็จแล้ว ทิ้งให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นตัวลง แล้วนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกรองเพื่อเก็บไว้วิเคราะห์ผลต่อไป

#### การวิเคราะห์องค์ประกอบ และปริมาณของสารผลิตภัณฑ์

1. ใส่ capillary column ในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
2. เปิดวาล์วแก๊สฮีเลียม ที่อัตราการไหล 1.3 ml/min
3. ปรับภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีให้พร้อมสำหรับการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ ดังนี้

Column Temperature	30 °C isothermal
Injector Temperature	150 °C
Detector Temperature	200 °C

4. ปรับระบบการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเป็นระบบ FID
5. เปิดวาล์วแก๊สไฮโดรเจน และอากาศ พร้อมกับจุดไฟที่ ignition port
6. ปรับค่า base line ให้นิ่ง และมีค่าเข้าใกล้ 0
7. ล้าง syringe ด้วยอะซีโตน แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง
8. ฉีดสารผลิตภัณฑ์ พร้อมทั้งกดปุ่ม start เครื่องจะทำการวิเคราะห์ และแสดงผลผ่านเครื่อง Chromatopac



## บทที่ 4

## ผลการทดลอง อภิปราย และวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการดำเนินการทดลองในห้องปฏิบัติการดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 พบว่า ผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่เกิดจากกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย ได้แก่ 2,2-ไดเมทิลบิวเทน (2,2-DMB) , 2,3-ไดเมทิลบิวเทน (2,3-DMB) , 2-เมทิลเพนเทน (2-MP) และ 3-เมทิลเพนเทน (3-MP) ซึ่งผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ดังกล่าวมีสูตรโครงสร้าง และค่าออกเทนดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สูตรโครงสร้าง และค่าออกเทนของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์จากกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน (P. Belove , 1970)

Isohexane	Structure	Octane Number
n-hexane (normal hexane)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	32
2,2-DMB (2,2-dimethylbutane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	94.6
2,3-DMB (2,3-dimethylbutane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	95
2-MP (2-methylpentane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	66
3-MP (3-methylpentane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	75

#### 4.1 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับทำการทดลอง

เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 210 และ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร ผลการทดลองที่ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.2-4.5 ตารางที่ 4.2 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ที่อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน

การทดลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนัก (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง
1	SZ	0.2516	210	1	120	37.69
2	SZ	0.2518	330	1	120	46.99
3	SZ	0.2517	210	1	360	45.31
4	SZ	0.2516	330	1	360	71.14
5	SZ	0.2509	210	5	120	30.32
6	SZ	0.2514	330	5	120	65.04
7	SZ	0.2540	210	5	360	59.76
8	SZ	0.2539	330	5	360	57.23
9	SZ	1.0030	210	1	120	76.02
10	SZ	1.0060	330	1	120	54.01
11	SZ	1.0058	210	1	360	68.31
12	SZ	1.0045	330	1	360	61.98
13	SZ	1.0024	210	5	120	55.74
14	SZ	1.0051	330	5	120	60.81
15	SZ	1.0029	210	5	360	67.17
16	SZ	1.0024	330	5	360	56.47

ตารางที่ 4.3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟต เซอร์โคเนีย ที่อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน

การทดลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนัก (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง
1	Pt/SZ	0.2531	210	1	120	47.99
2	Pt/SZ	0.2506	330	1	120	48.33
3	Pt/SZ	0.2508	210	1	360	44.06
4	Pt/SZ	0.2514	330	1	360	27.04
5	Pt/SZ	0.2508	210	5	120	73.72
6	Pt/SZ	0.2517	330	5	120	79.26
7	Pt/SZ	0.2506	210	5	360	50.88
8	Pt/SZ	0.2510	330	5	360	74.13
9	Pt/SZ	1.0047	210	1	120	52.96
10	Pt/SZ	1.0036	330	1	120	32.96
11	Pt/SZ	1.0048	210	1	360	51.21
12	Pt/SZ	1.0020	330	1	360	49.10
13	Pt/SZ	1.0064	210	5	120	51.44
14	Pt/SZ	1.0023	330	5	120	37.69
15	Pt/SZ	1.0031	210	5	360	43.57
16	Pt/SZ	1.0011	330	5	360	39.42

ตารางที่ 4.4 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ที่อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน

ภาวะที่ใช้ในการทำการทดลอง						ร้อยละการเลือกเกิด			
การทดลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนัก (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1	SZ	0.2516	210	1	120	0	0	38.84	61.16
2	SZ	0.2518	330	1	120	0	0	39.97	60.03
3	SZ	0.2517	210	1	360	0	0	37.89	65.11
4	SZ	0.2516	330	1	360	0	0	38.04	61.96
5	SZ	0.2509	210	5	120	0	0	52.49	47.51
6	SZ	0.2514	330	5	120	0	0	52.66	47.34
7	SZ	0.2540	210	5	360	0	0	47.75	52.25
8	SZ	0.2539	330	5	360	0	0	49.14	50.86
9	SZ	1.0030	210	1	120	0	1.53	60.30	38.17
10	SZ	1.0060	330	1	120	0	4.07	60.11	35.82
11	SZ	1.0058	210	1	360	0	0.97	55.53	43.50
12	SZ	1.0045	330	1	360	0	1.13	55.96	42.91
13	SZ	1.0024	210	5	120	0	5.33	46.18	48.48
14	SZ	1.0051	330	5	120	0	5.59	66.67	27.72
15	SZ	1.0029	210	5	360	0	4.21	66.27	29.52
16	SZ	1.0024	330	5	360	0	4.31	65.83	29.85

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.5 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเตตระไฮโดรโคเนียบ ที่อุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน

ภาวะที่ใช้ในการทำทดลอง						ร้อยละการเลือกเกิด			
การทดลอง	ตัวเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนัก (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1	Pt/SZ	0.2531	210	1	120	0	0	55.53	44.48
2	Pt/SZ	0.2506	330	1	120	0.18	2.32	31.47	66.03
3	Pt/SZ	0.2508	210	1	360	0	0	54.47	45.53
4	Pt/SZ	0.2514	330	1	360	0	0	55.87	44.13
5	Pt/SZ	0.2508	210	5	120	1.37	6.44	67.67	24.52
6	Pt/SZ	0.2517	330	5	120	1.86	6.52	69.44	22.91
7	Pt/SZ	0.2506	210	5	360	0.23	1.07	67.38	31.32
8	Pt/SZ	0.2510	330	5	360	0.87	6.42	66.61	26.11
9	Pt/SZ	1.0047	210	1	120	3.10	6.02	68.08	22.83
10	Pt/SZ	1.0036	330	1	120	3.45	1.38	60.60	34.57
11	Pt/SZ	1.0048	210	1	360	2.11	5.82	69.97	22.40
12	Pt/SZ	1.0020	330	1	360	2.40	4.91	67.11	25.57
13	Pt/SZ	1.0064	210	5	120	15.61	3.97	51.15	29.26
14	Pt/SZ	1.0023	330	5	120	22.72	8.45	17.39	51.44
15	Pt/SZ	1.0031	210	5	360	3.45	4.57	68.92	23.06
16	Pt/SZ	1.0011	330	5	360	3.50	5.42	68.66	22.42

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.2-4.5 พบว่า ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา กระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนสำหรับงานวิจัยนี้ ได้แก่ อุณหภูมิ , ความดันไฮโดรเจน , เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

จากตารางที่ 4.2 และ 4.3 จะเห็นได้ว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นนั้น ไม่สามารถนำมาใช้เป็นเกณฑ์ในการพิจารณาแนวโน้มของผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงภาวะต่าง ๆ ที่ใช้ในการทำการทดลองได้ ทั้งนี้เนื่องมาจาก เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีลักษณะเป็นเกลียวหมุน ซึ่งในการประกอบตัวกระบอกเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับส่วนหัวของเครื่องปฏิกรณ์นั้น จำเป็นต้องขันสกรูให้แน่น เพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ระหว่างการทำปฏิกิริยาที่ความดันมากกว่า 10 เมกะปาสคาล ที่เครื่องปฏิกรณ์ออกแบบไว้ แต่ในความเป็นจริงแล้ว การประกอบเครื่องปฏิกรณ์อาจจะไม่สามารถทำได้แน่นเพียงพอ ทำให้แก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์เกิดการรั่วไหลออกสู่บรรยากาศภายนอกได้ ส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ลดน้อยลงกว่าความเป็นจริง จึงไม่สามารถคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นได้อย่างถูกต้อง

จากเหตุผลดังกล่าวข้างต้น จึงใช้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์เป็นเกณฑ์ในการพิจารณาแนวโน้มที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงภาวะต่าง ๆ ที่ใช้ในการทำการทดลอง

จากตารางที่ 4.4 พบว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียในการไอโซเมอไรเซชัน จะไม่พบ 2,2-DMB เกิดขึ้นเลย แต่จะเกิด 2,3-DMB ซึ่งร้อยละการเลือกเกิดของ 2,3-DMB จะมีค่ามากที่สุด เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0051 กรัม ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส , ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 นาที ซึ่งค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,3-DMB ที่ภาวะนี้ เท่ากับ ร้อยละ 5.59

จากตารางที่ 4.5 พบว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนียบนแพลทตินัมในการไอโซเมอไรเซชัน ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB จะมีค่ามากที่สุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0023 กรัม ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส , ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 นาที ซึ่งค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่ภาวะนี้ เท่ากับร้อยละ 22.72 และร้อยละ 8.45 ตามลำดับ



เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิต่ำกว่า 220 องศาเซลเซียส และสูงกว่า 330 องศาเซลเซียส พบว่าไม่เกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์เลย เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำกว่า 220 องศาเซลเซียส พลังงานในการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกันไม่สามารถเอาชนะพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ซึ่งมีค่าประมาณ 350 KJ/mol ได้ (S. Coman , 1999) โมเลกุลของนอร์มัลเฮกเซนจึงไม่สามารถแตกตัวเกิดเป็นไอโซเฮกเซนได้ และที่อุณหภูมิสูงกว่า 330 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการเสื่อมสภาพชนิดผันกลับไม่ได้ เนื่องจากเกิด coke deposition บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง (Langhui Li , 1998)

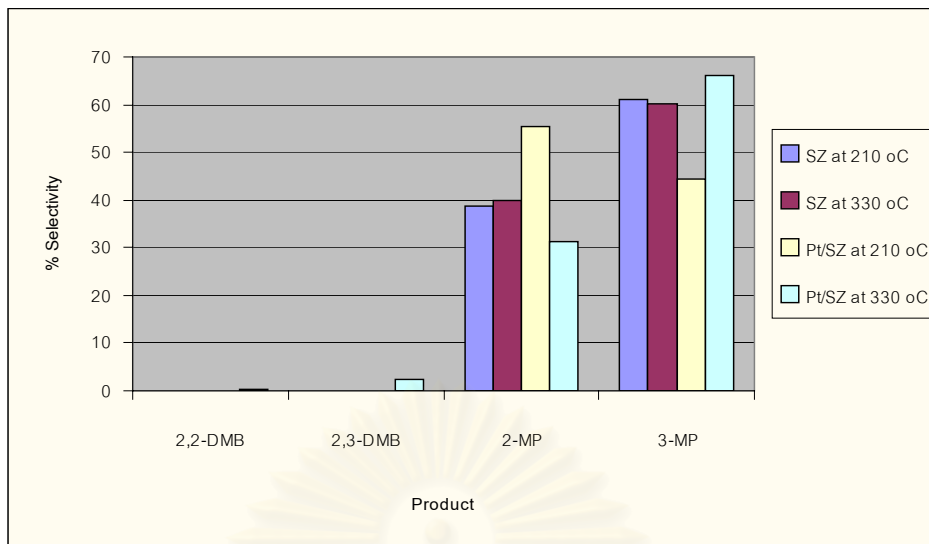
ต่อมาทำการทดลองที่ความดันไฮโดรเจนต่ำกว่า 1 เมกะปาสคาล พบว่าไม่เกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์เลย เนื่องจากปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่จะแตกตัวเป็นไฮโดรไอออน ไม่เพียงพอที่จะรักษาเสถียรภาพของ intermediate บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา (Raul A. ,1997) เพราะไฮโดรไอออนบางส่วนสูญเสียไประหว่างการเกิดปฏิกิริยา และที่ความดันสูงกว่า 5 เมกะปาสคาล พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์มีค่าเกือบคงที่ ไม่แปรตามความดันไฮโดรเจน จึงเลือกใช้ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 เมกะปาสคาล

เมื่อทำการทดลองที่เวลาน้อยกว่า 120 นาที และมากกว่า 360 นาที พบว่าไม่เกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์เลย เนื่องจากเมื่อใช้เวลานในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่า 120 นาทีนั้นไม่เพียงพอสำหรับกระบวนการในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ และเมื่อใช้เวลานในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 360 นาที พบว่านอร์มัลเฮกเซน และผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ จะเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็ก ( $C_1$ - $C_3$ ) ทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ลดลง (Thomas Buchholz , 1999)

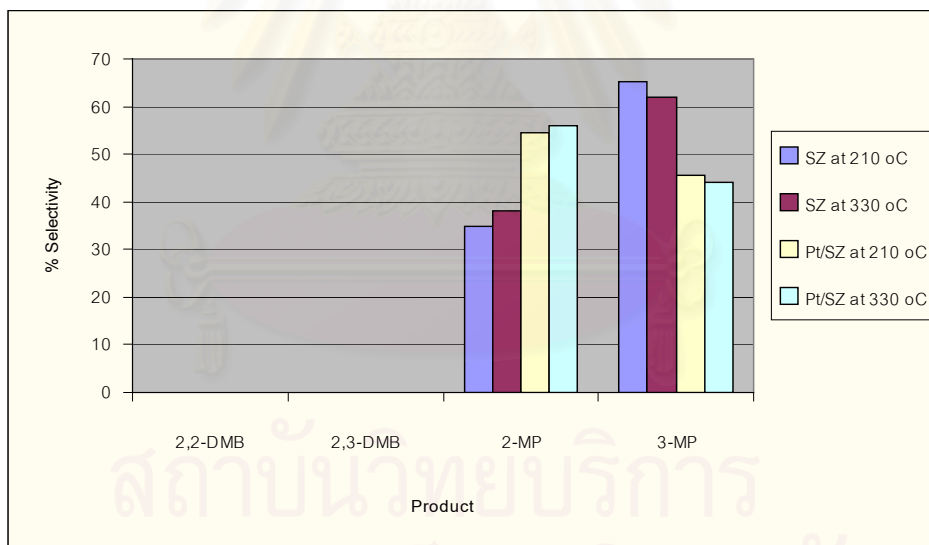
เมื่อทำการทดลองโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า 0.25 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร พบว่าไม่เกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์เลย เนื่องจากพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และสารตั้งต้นน้อยเกินไป (R.A. Comelli , 1996) และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร พบว่าค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์มีค่าเกือบคงที่ ไม่แปรตามปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.2 ผลของอุณหภูมิ

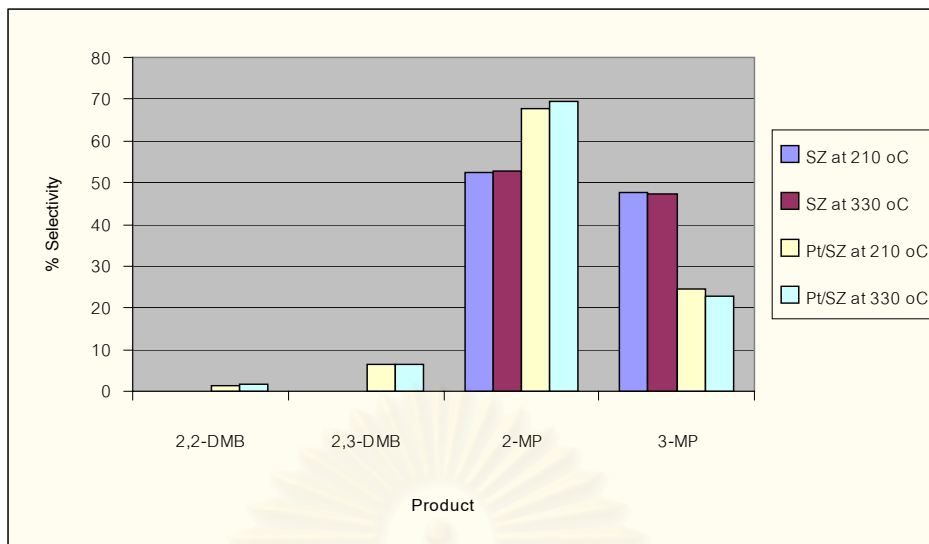
จากภาวะที่เหมาะสมในการทำการทดลอง เมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.1-4.8



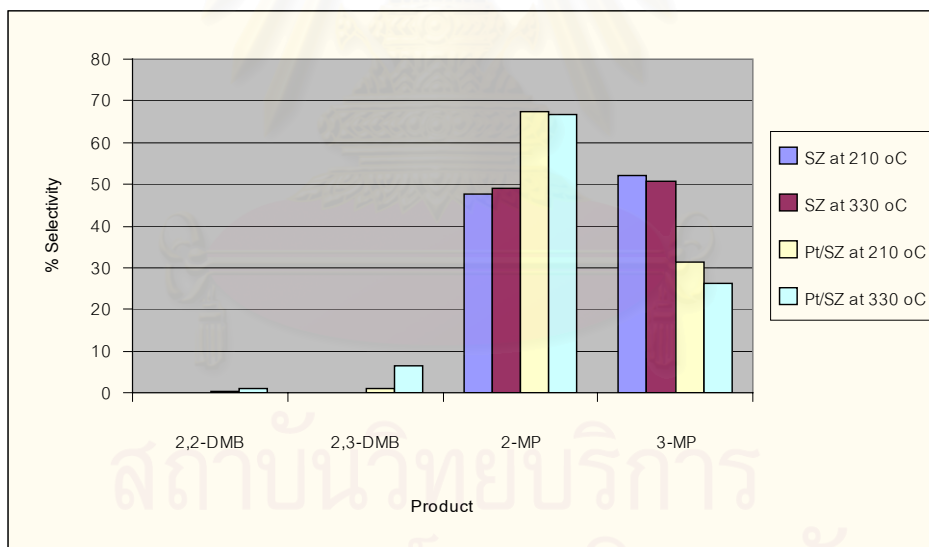
**รูปที่ 4.1** ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



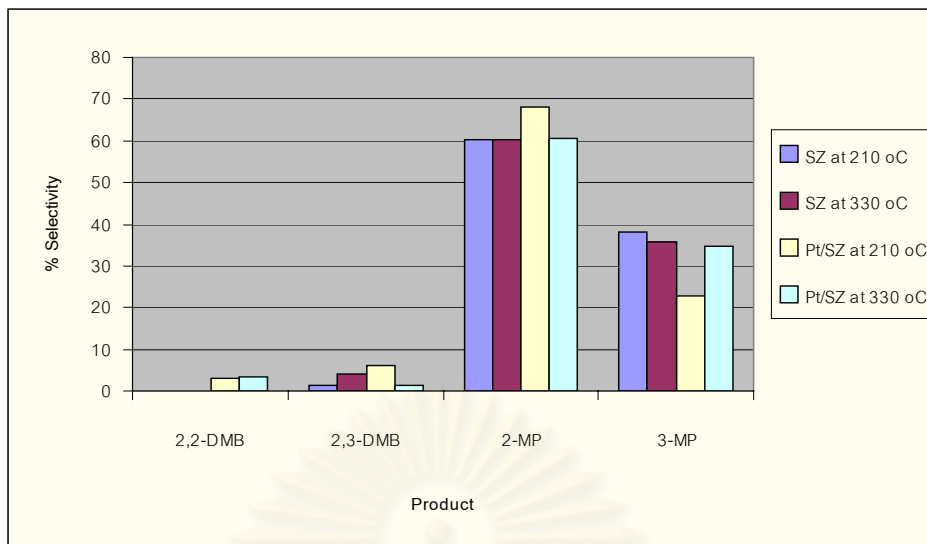
**รูปที่ 4.2** ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min



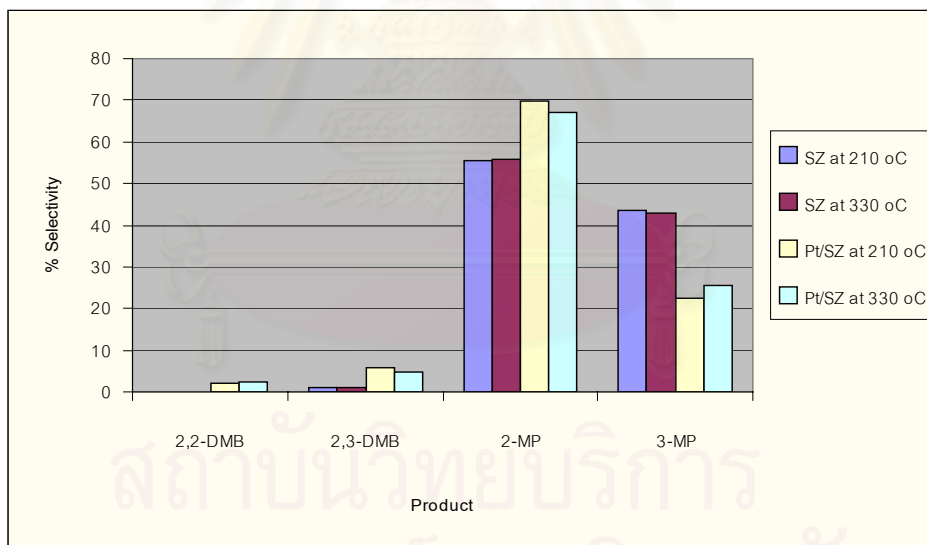
รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



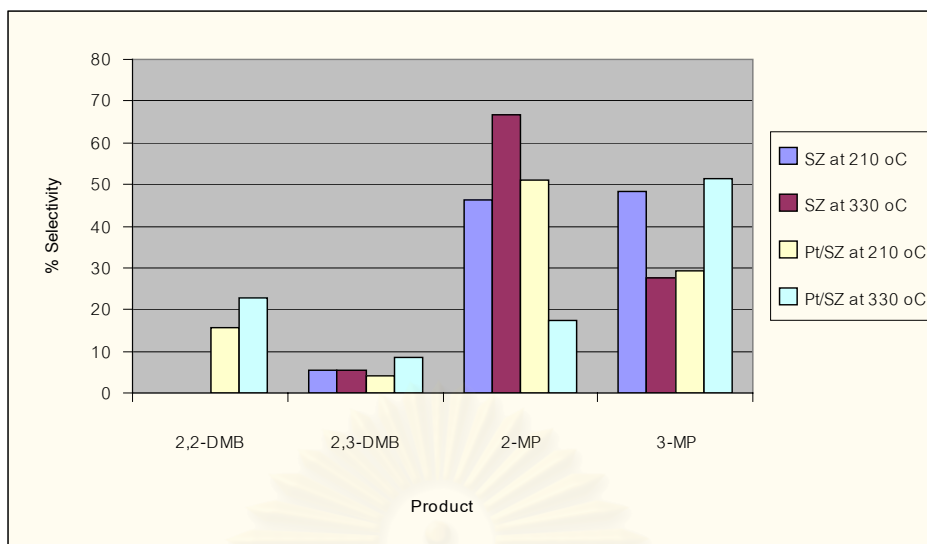
รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min



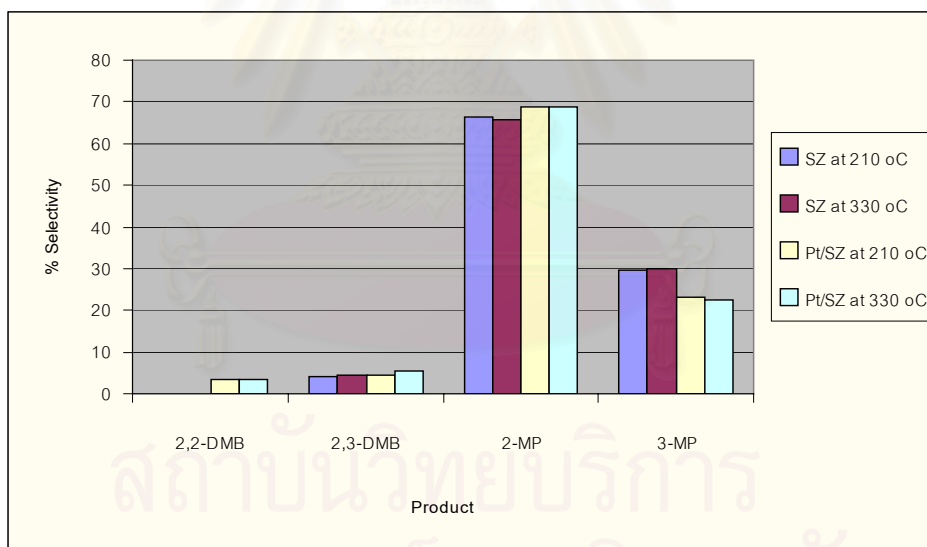
รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min



รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



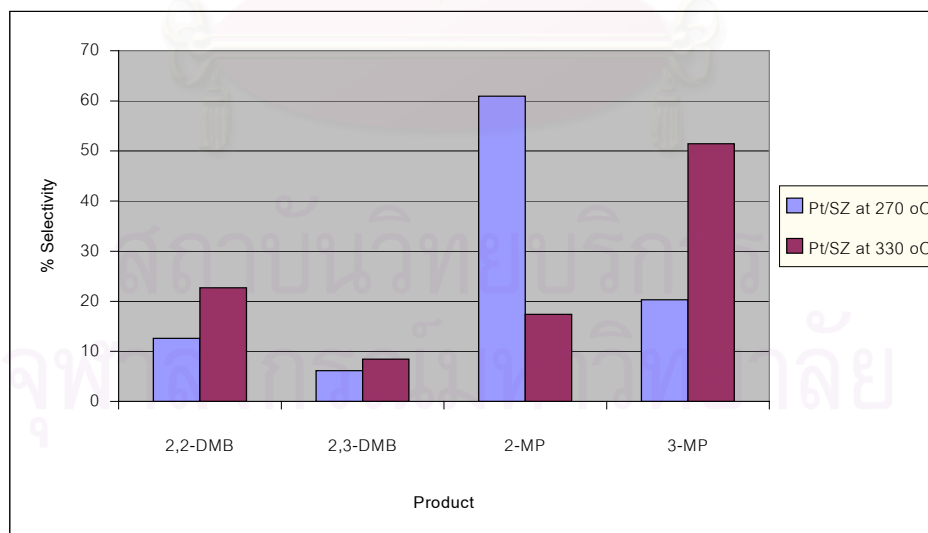
รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 210 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min

จากรูปที่ 4.7 พบว่า ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร เป็นภาวะที่ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการที่ดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกภาวะนี้เพื่อนำมาทำการทดลองเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ 270 องศาเซลเซียส ผลการทดลองที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ที่อุณหภูมิ 270 และ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

Pt/SZ (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	ร้อยละการเลือกเกิด			
				2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1.00	270	5	120	12.61	6.14	60.96	20.30
1.00	330	5	120	22.72	8.45	17.39	51.44

จากตารางที่ 4.6 นำมาสร้างแผนภูมิเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่มีต่อกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ดังแสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ที่อุณหภูมิ 270 และ 330 °C โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



จากตารางที่ 4.1 พบว่าผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ และสามารถใช้เป็นเกณฑ์ในการพิจารณาแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงที่ภาวะต่าง ๆ ได้ ได้แก่ 2,2-ไดเมทิลบิวเทน และ 2,3-ไดเมทิลบิวเทน เนื่องจากมีค่าออกเทนสูง

จากตารางที่ 4.4-4.5 ,4.6 และรูปที่ 4.1-4.9 พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองสูงขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

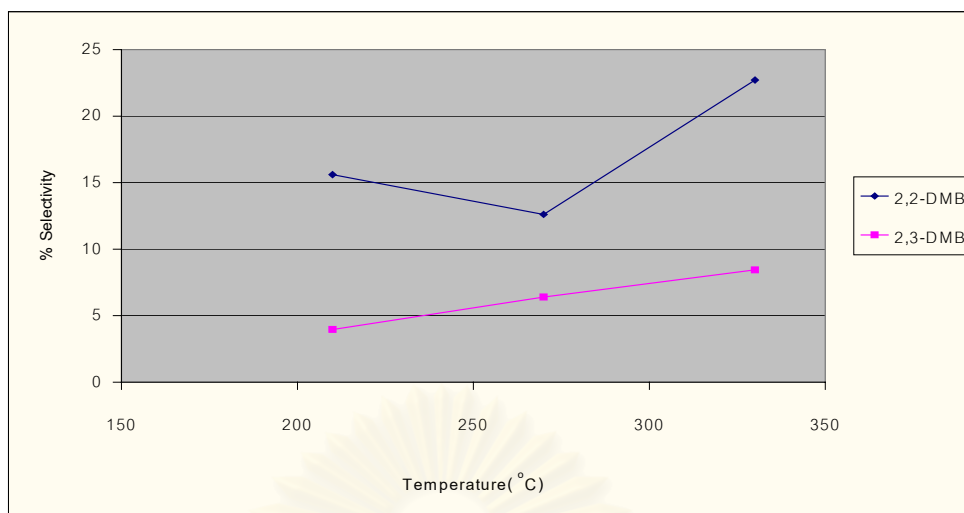
เมื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ 210 , 270 และ 330 องศาเซลเซียส โดยให้ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนียประมาณ 1.00 กรัม ต่อสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-ไดเมทิลบิวเทน และ 2,3-ไดเมทิลบิวเทน ที่อุณหภูมิ 210 , 270 , 330 องศาเซลเซียส , ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล , เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

Pt/SZ (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	ค่าร้อยละการเลือกเกิด	
				2,2-DMB	2,3-DMB
1.0064	210	5	120	15.61	3.97
1.0017	270	5	120	12.61	6.14
1.0023	330	5	120	22.72	8.45

จากตารางที่ 4.7 นำมาสร้างแผนภูมิเพื่อพิจารณาแนวโน้มที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.10

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

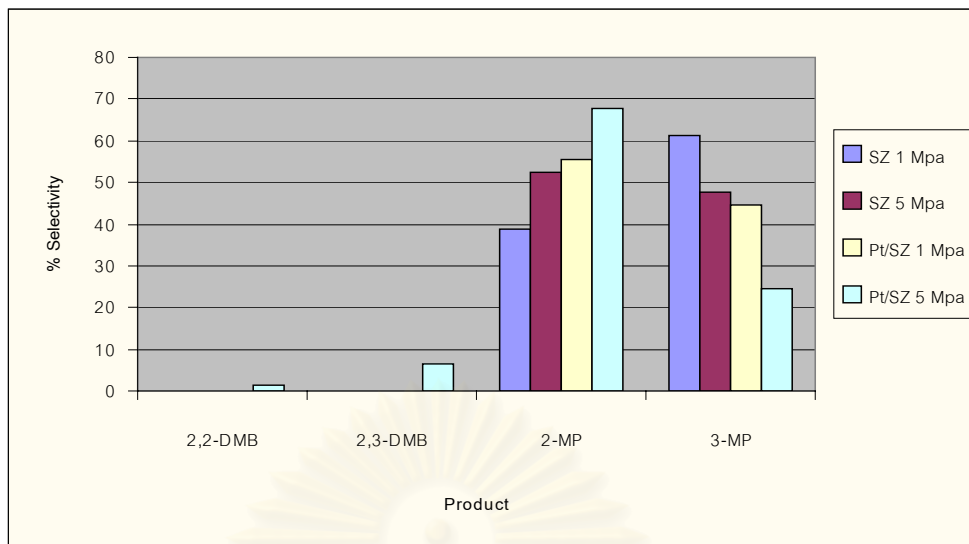


รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่อุณหภูมิ 210 , 270 , 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 min และ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อสารตั้งต้น 10 ml

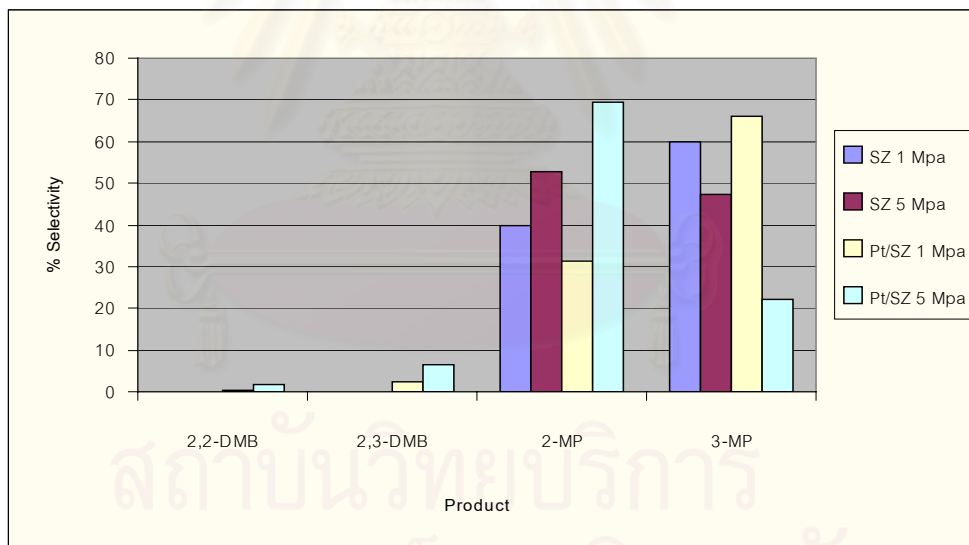
จากรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ (2,2-DMB และ 2,3-DMB) จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สารตั้งต้นภายในเครื่องปฏิกรณ์จะเปลี่ยนสถานะกลายเป็นแก๊ส ซึ่งจะส่งผลให้สารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยามีการสัมผัสกันได้ดีขึ้น นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูง สารตั้งต้นจะแตกตัวได้ดีขึ้น เนื่องจากเกิดพลังงานในการสลายพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมที่อยู่ติดกัน เกิดเป็นคาร์บีเนียมไอออน และไฮโดรไอออน ทำให้เกิดการจับตัวเป็นโครงสร้างโมเลกุลใหม่ได้ และที่อุณหภูมิสูงจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันได้ดี ส่งผลให้นอร์มัลพาราฟินเปลี่ยนเป็นนอร์มัลโอเลฟินได้ดีขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง จึงมีผลทำให้เอาชนะพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) กระบวนการไอโซเมอไรเซชันจึงเกิดได้ดีขึ้น (Coman S. , 1999)

#### 4.3 ผลของความดันไฮโดรเจน

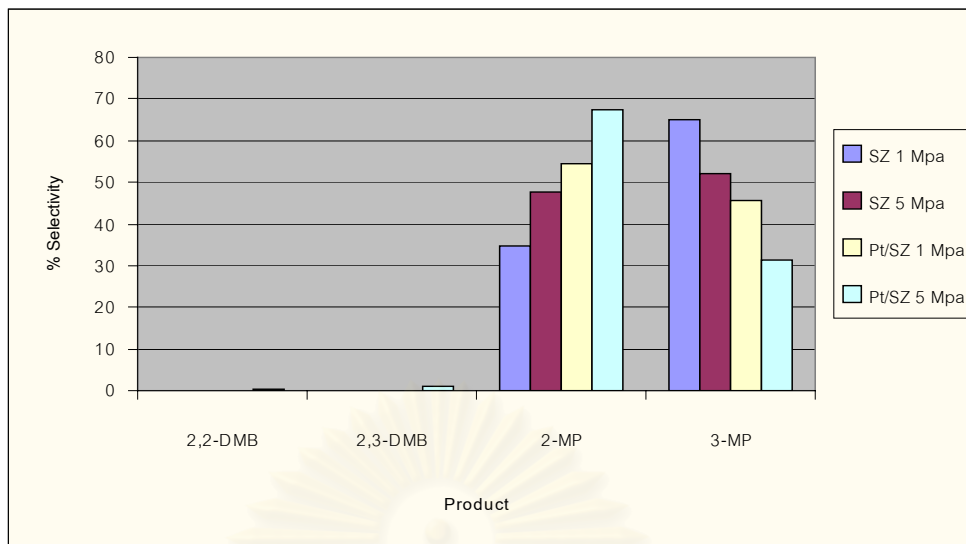
จากภาวะที่เหมาะสมในการทำการทดลอง เมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงความดันไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.11-4.18



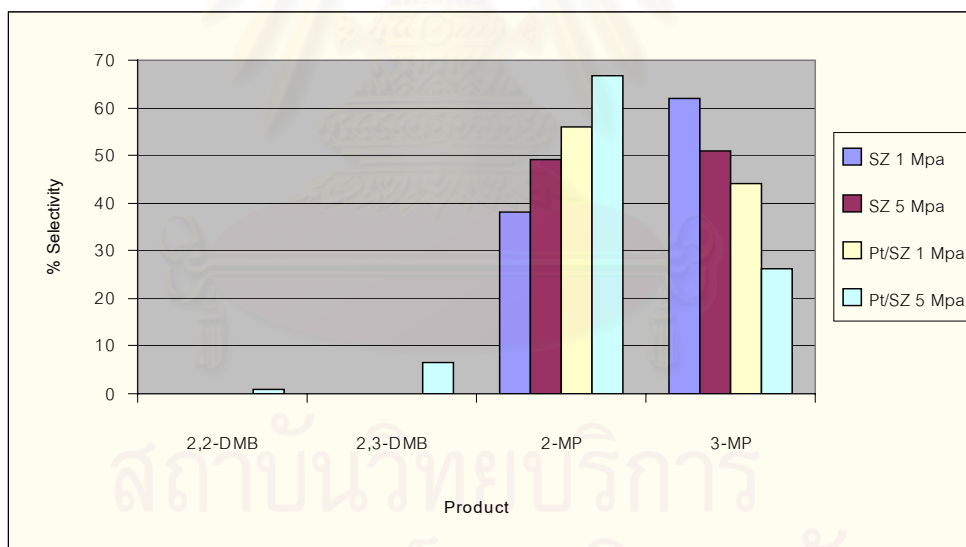
รูปที่ 4.11 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



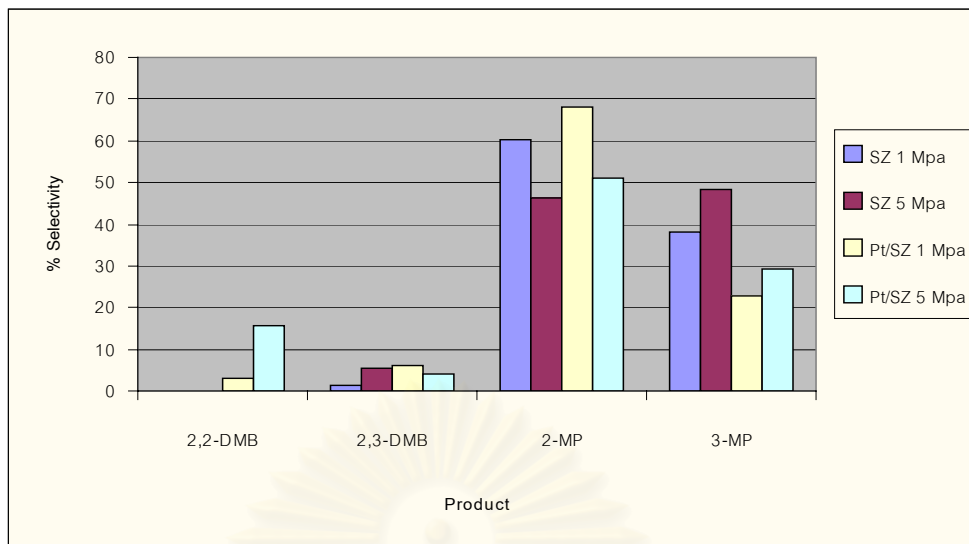
รูปที่ 4.12 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



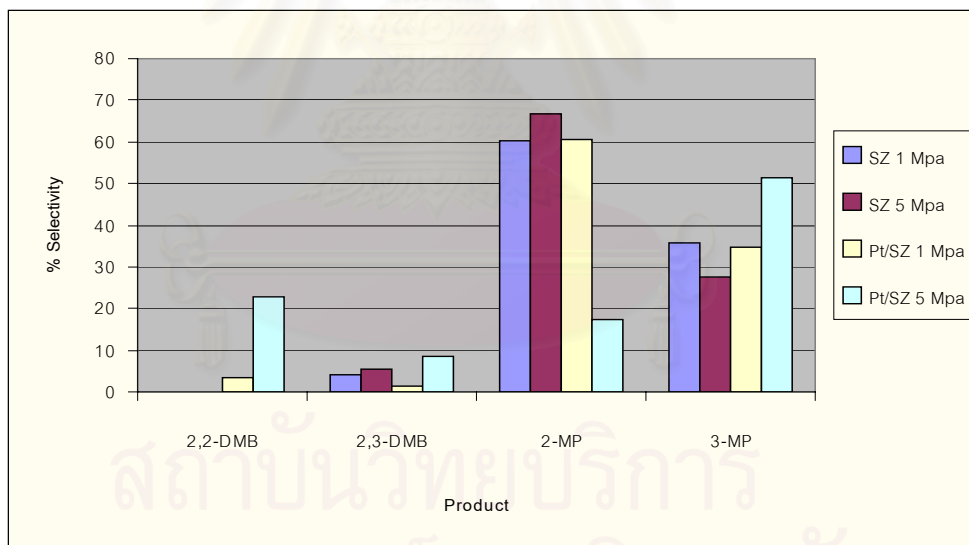
รูปที่ 4.13 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min



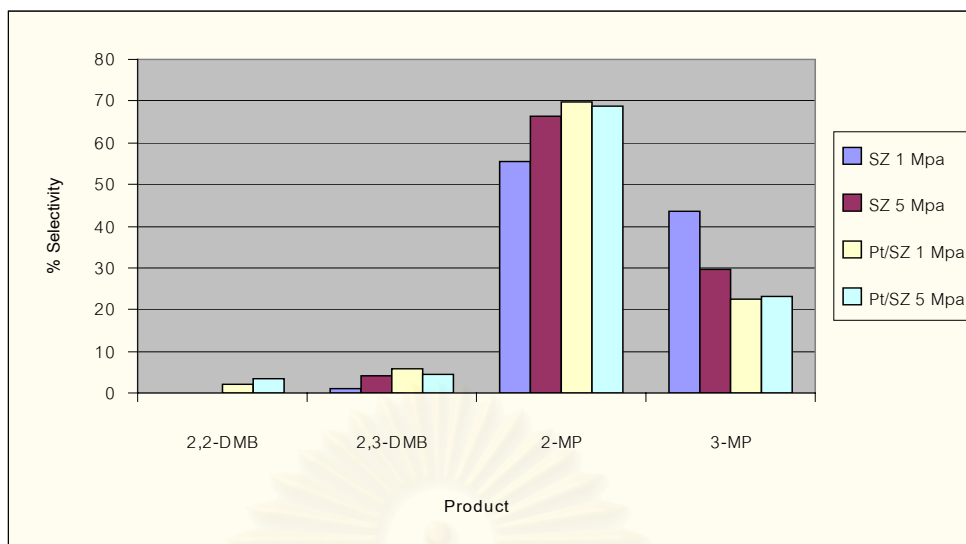
รูปที่ 4.14 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min



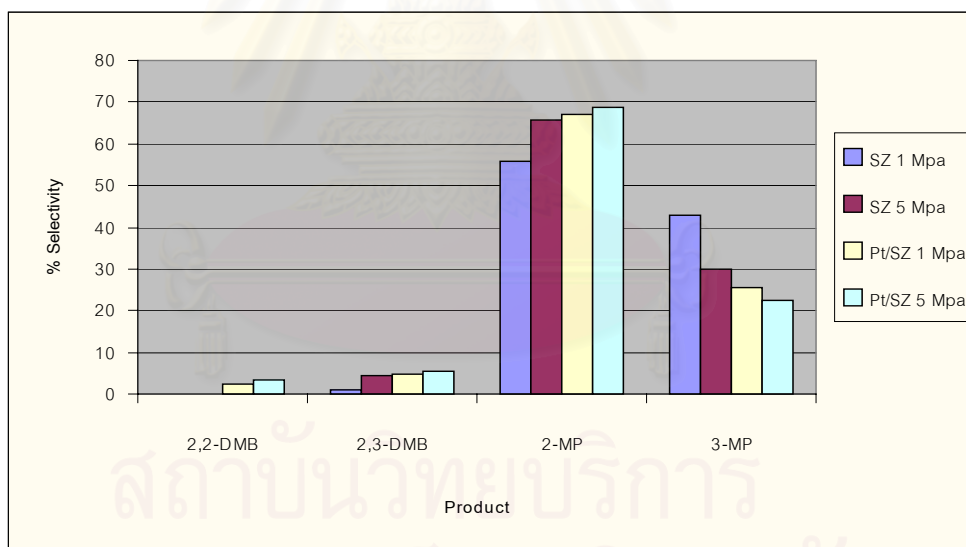
รูปที่ 4.15 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



รูปที่ 4.16 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min



รูปที่ 4.17 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min



รูปที่ 4.18 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 1 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 360 min

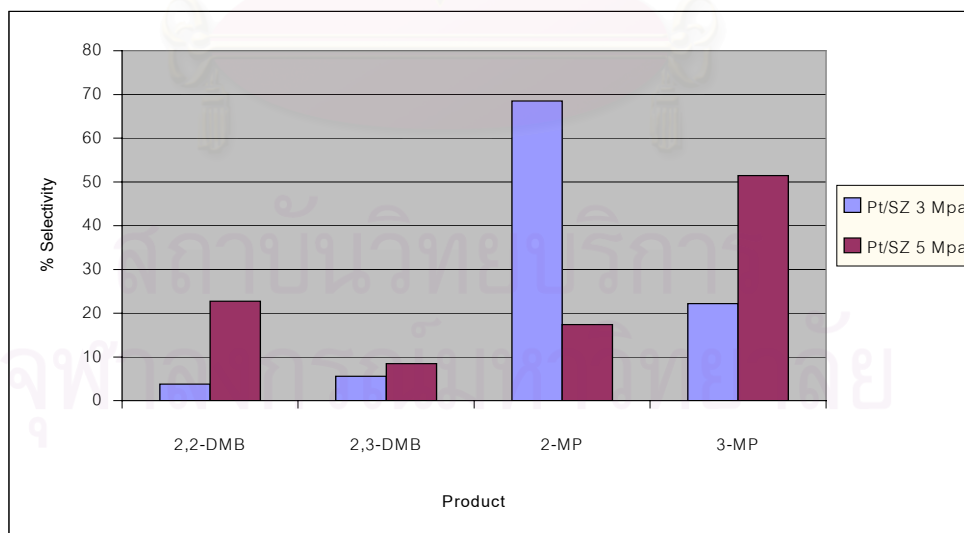


จากรูปที่ 4.16 พบว่า ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร เป็นภาวะที่ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการที่ดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกภาวะนี้เพื่อนำมาทำการทดลองเปรียบเทียบผลของความดันไฮโดรเจนที่ 3 เมกะปาสคาล ผลการทดลองที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ที่ความดันไฮโดรเจน 3 และ 5 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

				ร้อยละการเลือกเกิด			
Pt/SZ (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1.00	330	3	120	3.77	5.58	68.48	22.17
1.00	330	5	120	22.72	8.45	17.39	51.44

จากตารางที่ 4.8 นำมาสร้างแผนภูมิเปรียบเทียบผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อกระบวนการไอโซเมโรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ดังแสดงในรูป 4.19



รูปที่ 4.19 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ความดันไฮโดรเจน 3 และ 5 MPa โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 min

จากตารางที่ 4.4-4.5,4.8 และรูปที่ 4.11-4.19 พบว่า เมื่อความดันไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำการทดลองเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย

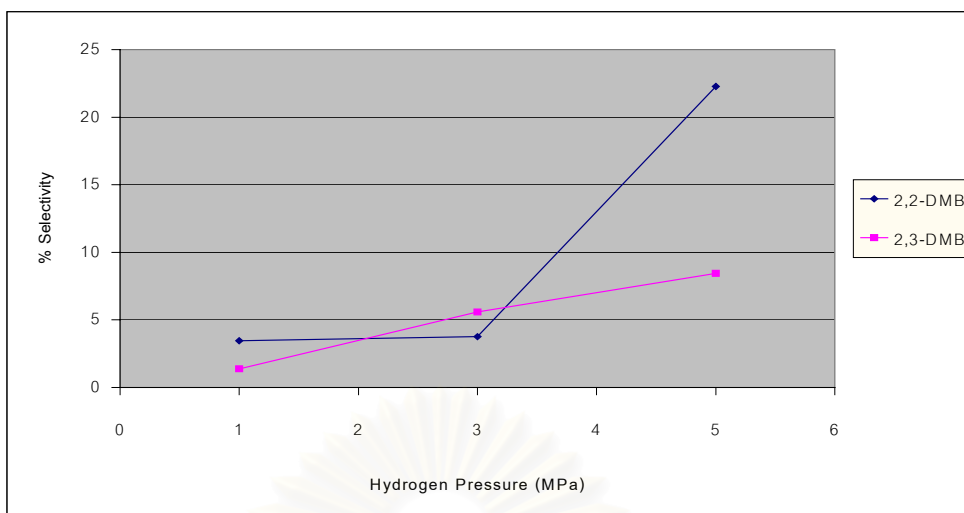
เมื่อเปรียบเทียบผลของความดันไฮโดรเจนที่ 1 , 3 และ 5 เมกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนียประมาณ 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-ไดเมทิลบิวเทน และ 2,3-ไดเมทิลบิวเทน ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 1 , 3 และ 5 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

				ค่าร้อยละการเลือกเกิด	
Pt/SZ (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	2,2-DMB	2,3-DMB
1.0036	330	1	120	3.45	1.38
1.0014	330	3	120	3.77	5.58
1.0023	330	5	120	22.72	8.45

จากตารางที่ 4.9 นำมาสร้างแผนภูมิเพื่อพิจารณาแนวโน้มที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงความดันไฮโดรเจนที่ใช้ในการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.20

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

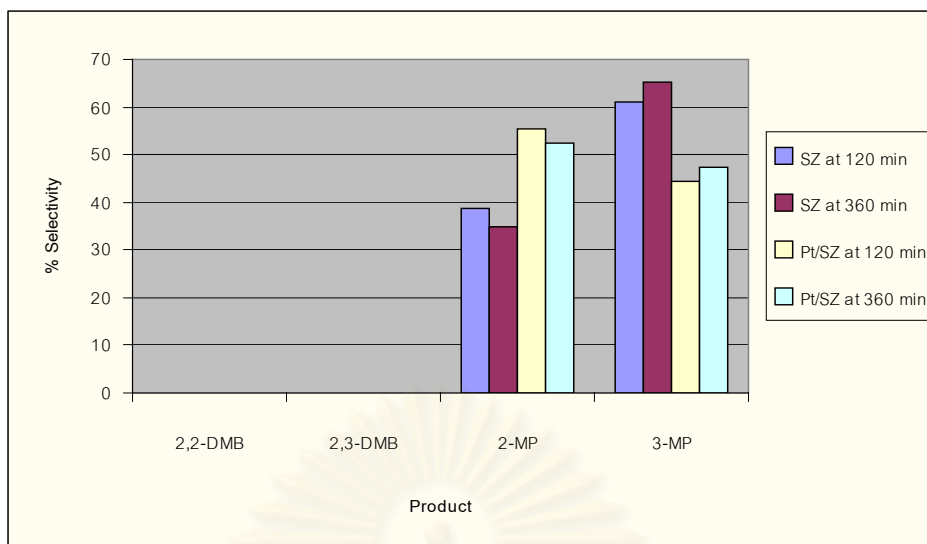


รูปที่ 4.20 ผลของความดันไฮโดรเจนที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่ ความดันไฮโดรเจน 1 ,3 และ 5 MPa อุณหภูมิ 330 °C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 min และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml

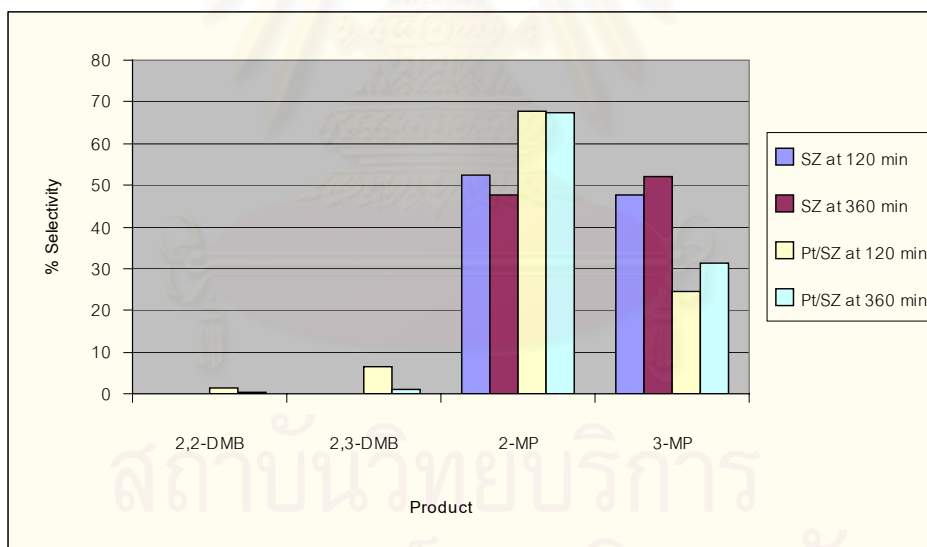
จากรูปที่ 4.20 พบว่าเมื่อความดันไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ (2,2-DMB และ 2,3-DMB) จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนมีสมบัติเป็น stabilizer ช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนยังช่วยยืดอายุ reaction intermediates บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย เพราะที่ความดันไฮโดรเจนต่ำ ปฏิกิริยา hydride transfer ซึ่งเป็นปฏิกิริยาขั้นกำหนดอัตรา จะเกิดได้ดีมาก เมื่อความดันไฮโดรเจนสูง ปฏิกิริยา hydride transfer จะเกิดได้ช้าลง ส่งผลให้อายุของ reaction intermediates บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยายาวนานขึ้น และแก๊สไฮโดรเจนยังแตกตัวเป็นไฮโดรดีไอออน ซึ่งเป็น intermediate ที่สำคัญสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ซึ่งไฮโดรดีไอออนที่เกิดจากการแตกตัวของแก๊สไฮโดรเจนนี้ จะเข้าไปทดแทนไฮโดรดีไอออนบางส่วนที่สูญเสียไประหว่างเกิดปฏิกิริยา (Raul A. Comelli , 1997) นอกจากนี้การเพิ่มความดัน ยังช่วยให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาที่วัฏภาคของเหลว

#### 4.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

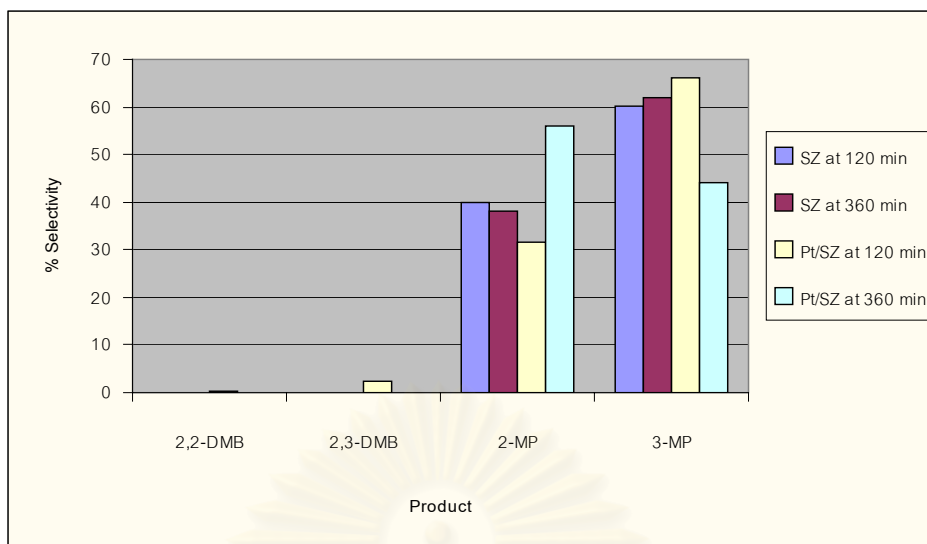
จากภาวะที่เหมาะสมในการทำการทดลอง เมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.21-4.28



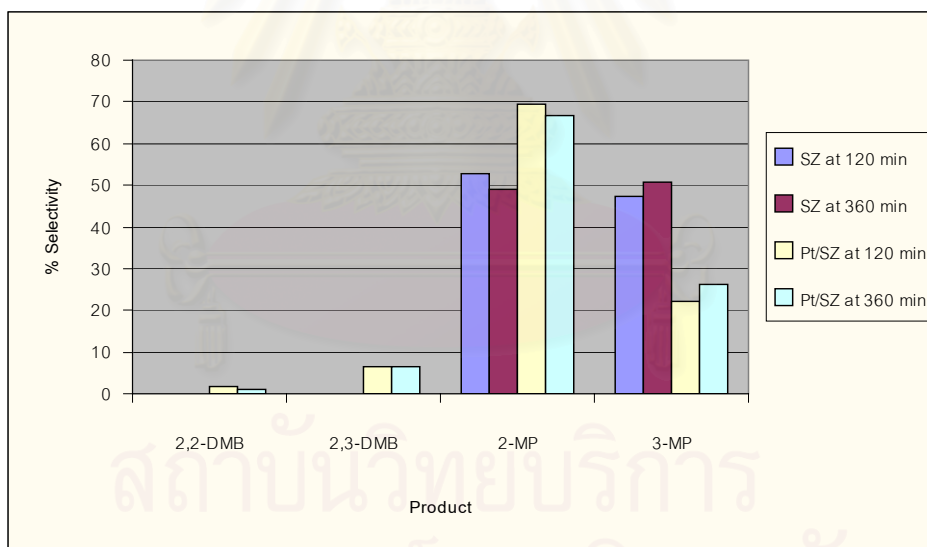
รูปที่ 4.21 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C และความดันไฮโดรเจน 1 MPa



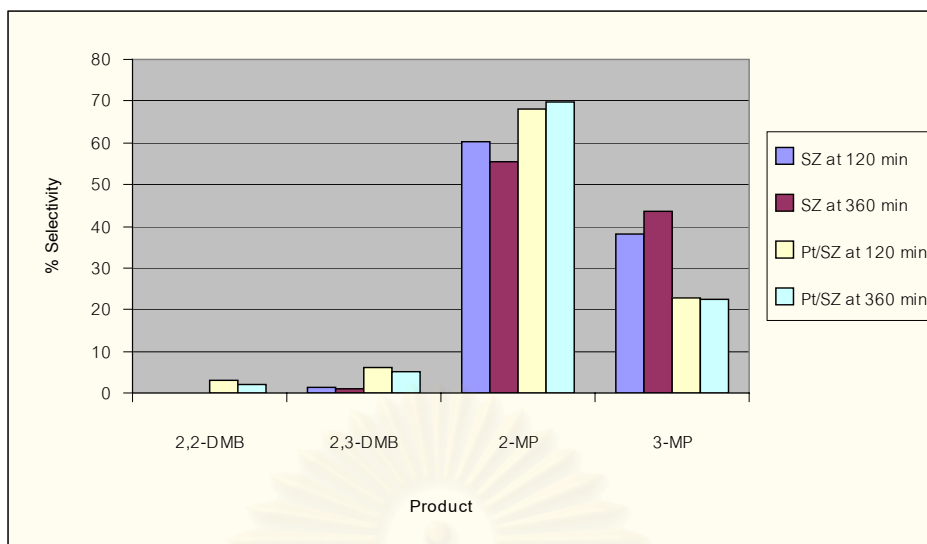
รูปที่ 4.22 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa



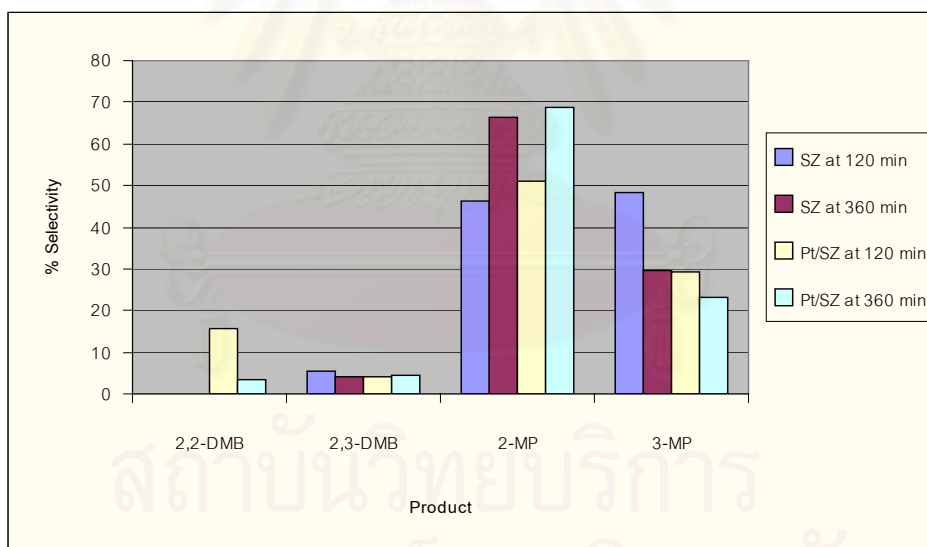
รูปที่ 4.23 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 1 MPa



รูปที่ 4.24 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa

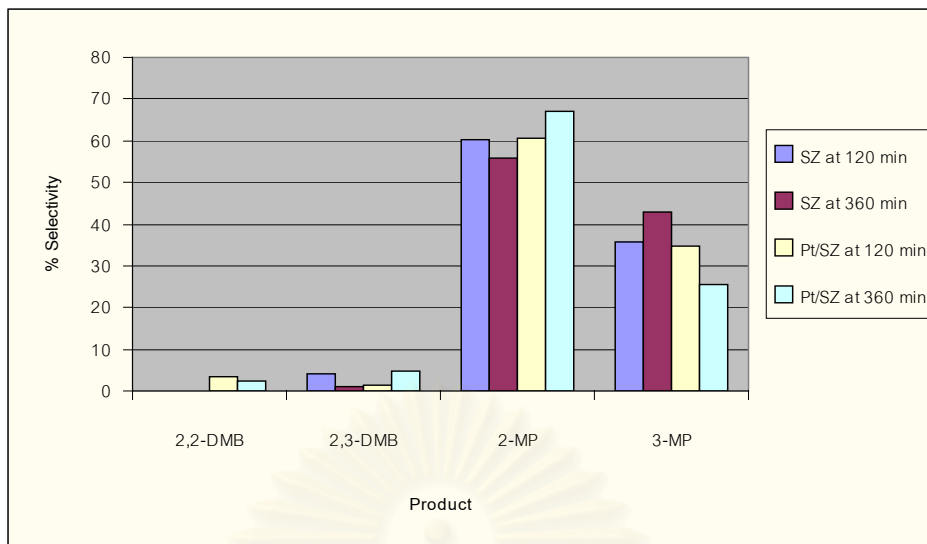


รูปที่ 4.25 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C และความดันไฮโดรเจน 1 MPa

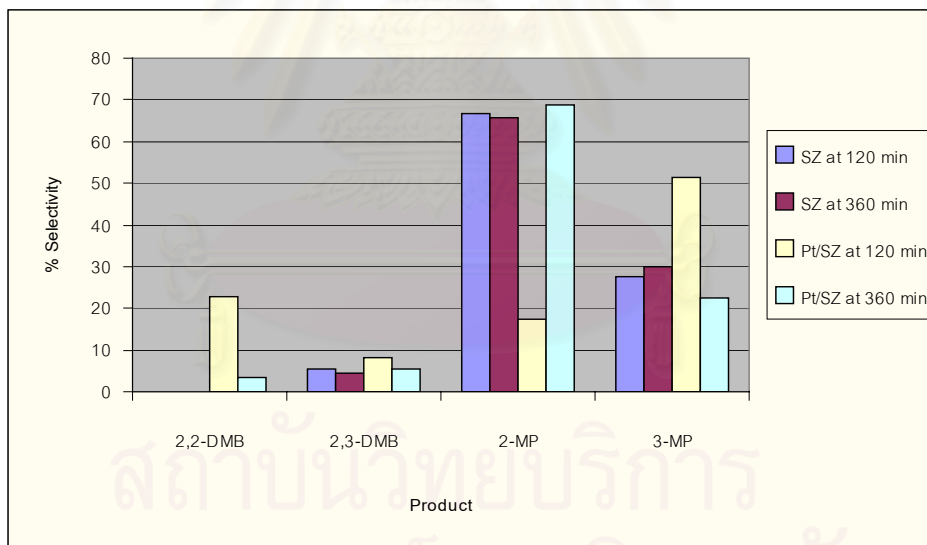


รูปที่ 4.26 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa





รูปที่ 4.27 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 1 MPa



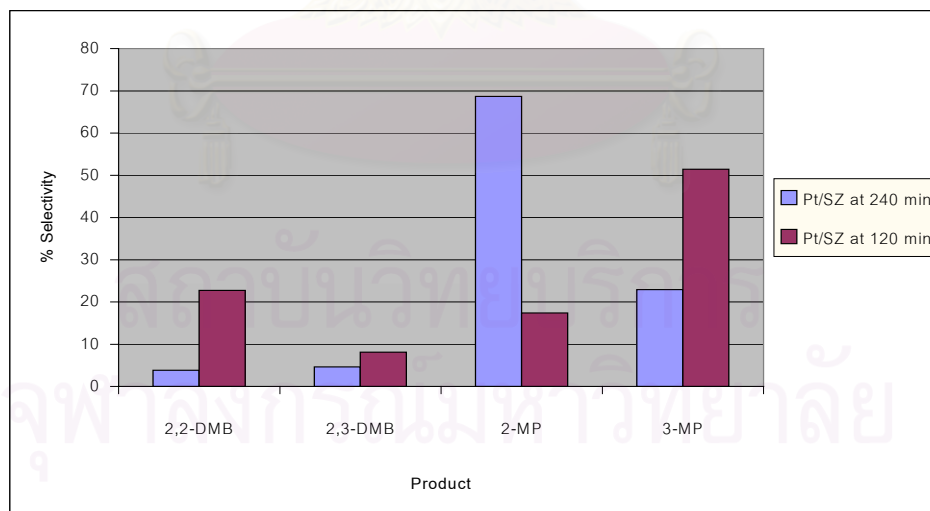
รูปที่ 4.28 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 360 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa

จากรูปที่ 4.28 พบว่า ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร เป็นภาวะที่ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการที่ดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกภาวะนี้เพื่อนำมาทำการทดลองเปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 240 นาที ผลการทดลองที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 240 นาที อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

				ร้อยละการเลือกเกิด			
Pt/SZ (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1.00	330	5	120	22.72	8.45	17.39	51.44
1.00	330	5	240	3.80	4.63	68.66	22.92

จากตารางที่ 4.10 นำมาสร้างแผนภูมิเปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ดังแสดงในรูปที่ 4.29



รูปที่ 4.29 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 240 min โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย 1.00 g ต่อปริมาณสารป้อน 10 ml อุณหภูมิ 330 °C และความดันไฮโดรเจน 5 MPa

จากตารางที่ 4.4-4.5 ,4.10 และรูปที่ 4.21-4.29 พบว่า เมื่อความเวลาที่ใช้ในการทำการทดลองเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB จะมีค่าลดลง

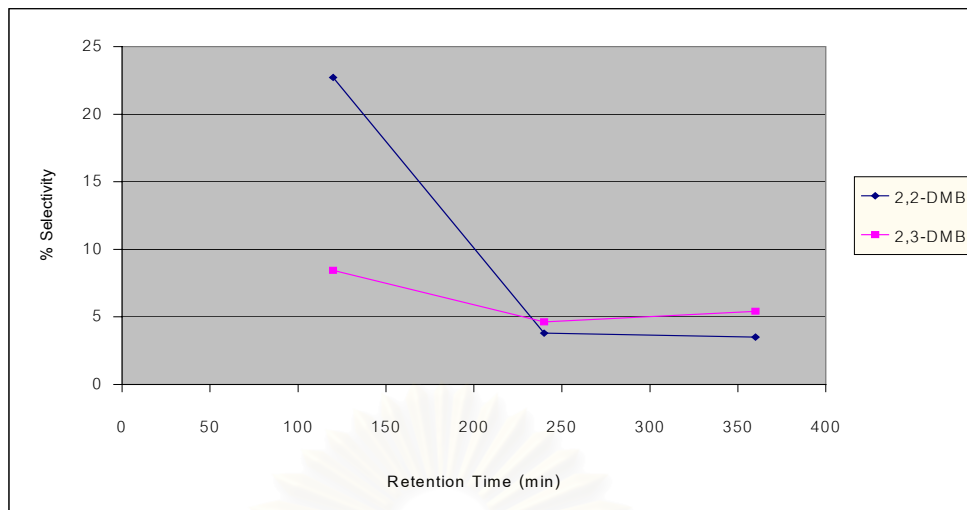
เมื่อเปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 , 240 , 360 นาที ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเฮกซะออร์โคเนียมประมาณ 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-ไดเมทิลบิวเทน และ 2,3-ไดเมทิลบิวเทน ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 , 240 และ 360 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

				ค่าร้อยละการเลือกเกิด	
Pt/SZ (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	2,2-DMB	2,3-DMB
1.0023	330	5	120	22.72	8.45
1.0020	330	5	240	3.80	4.63
1.0011	330	5	360	3.50	5.42

จากตารางที่ 4.11 นำมาสร้างกราฟเพื่อพิจารณาแนวโน้มที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 4.30

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

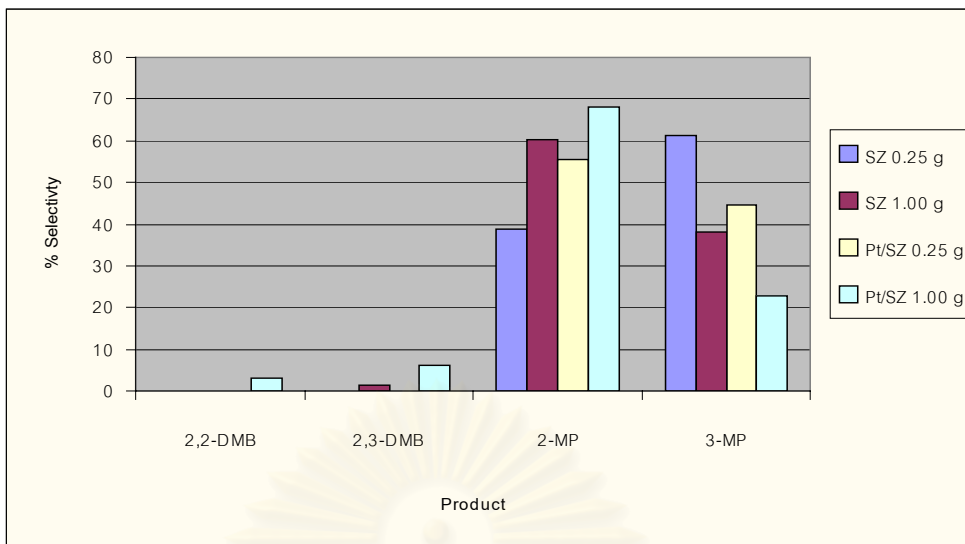


รูปที่ 4.30 ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 , 240 , 360 min อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml

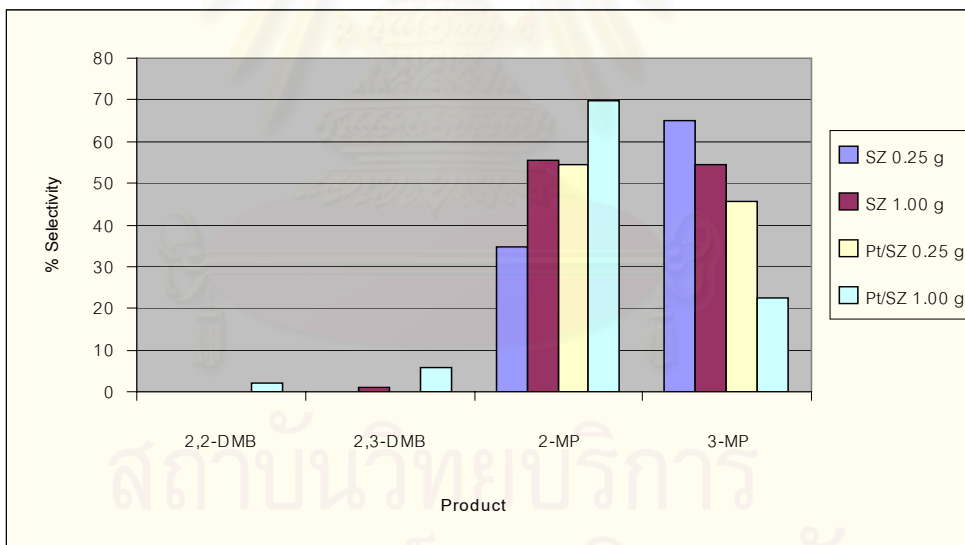
จากรูปที่ 4.30 พบว่า เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการจะมีค่าน้อยลง เนื่องจากเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น สารตั้งต้นนอร์มัลเฮกเซน และผลิตภัณฑ์ไอโซเฮกเซน จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวกลายเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ( $C_1-C_3$ ) ทำให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ (2,2-DMB และ 2,3-DMB) มีค่าน้อยลง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งอาจเกิดจากหลายสาเหตุ ยกตัวอย่างเช่น เกิด coke deposition ทำให้พื้นผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง และการสูญเสียซัลเฟอร์ เนื่องจากซัลเฟอร์บางส่วนเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) ส่งผลให้โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนจาก tetragonal เป็น monoclinic ซึ่งความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง (Thomas Buchholz , 1999)

#### 4.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

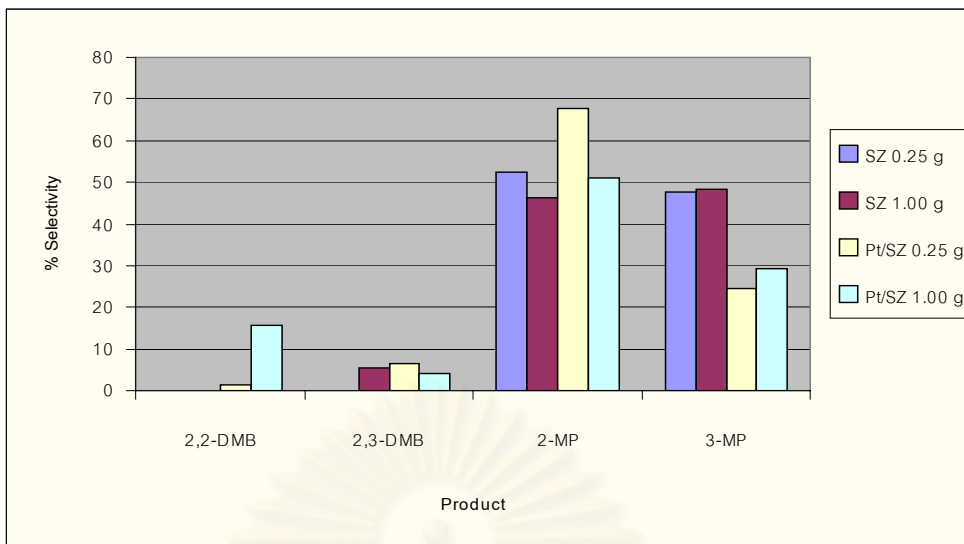
จากภาวะที่เหมาะสมในการทำการทดลอง เมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาเปรียบเทียบผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 4.31-4.38



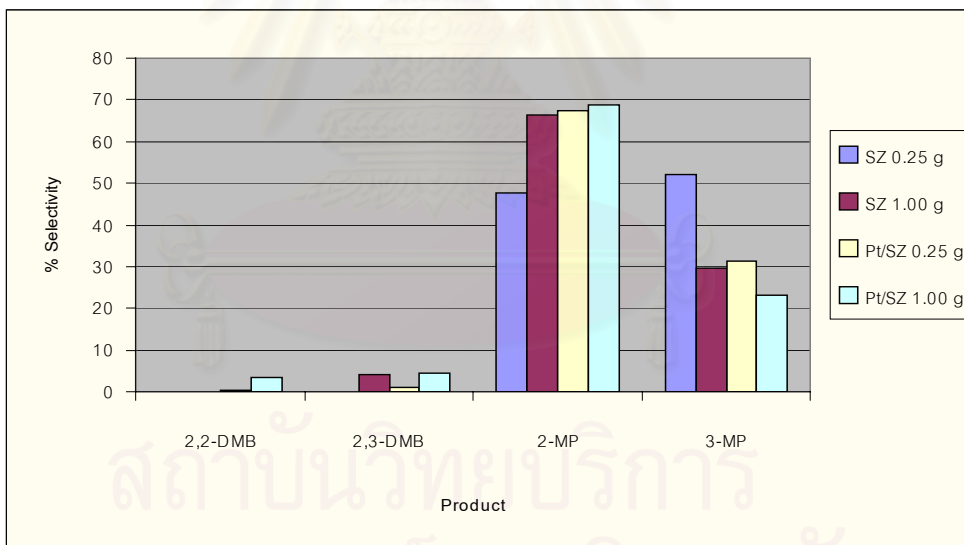
รูปที่ 4.31 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 min



รูปที่ 4.32 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 360 min

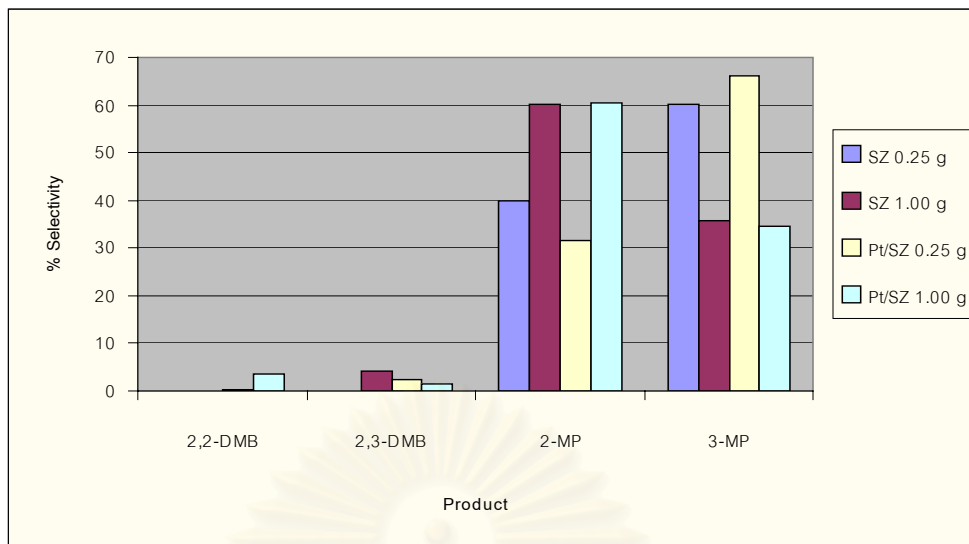


รูปที่ 4.33 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 min

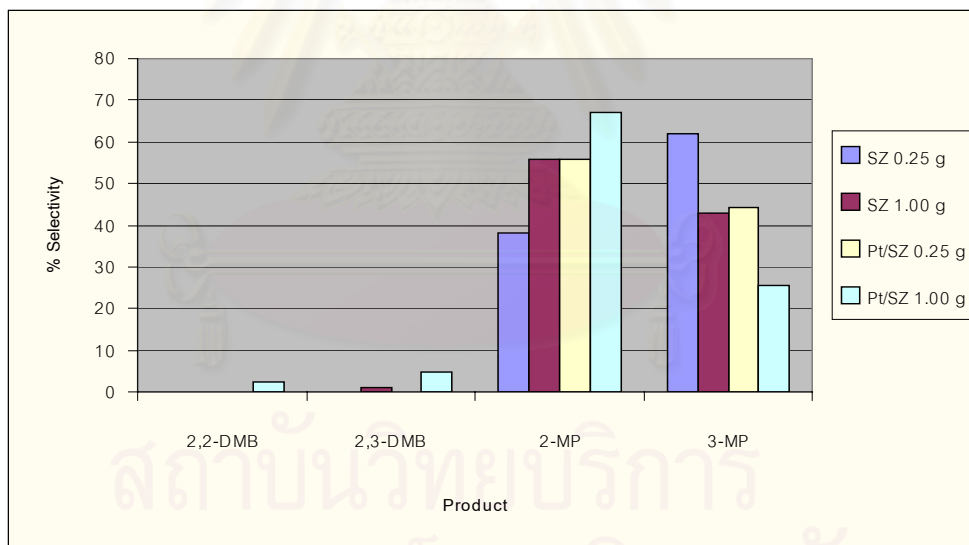


รูปที่ 4.34 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 210 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 360 min

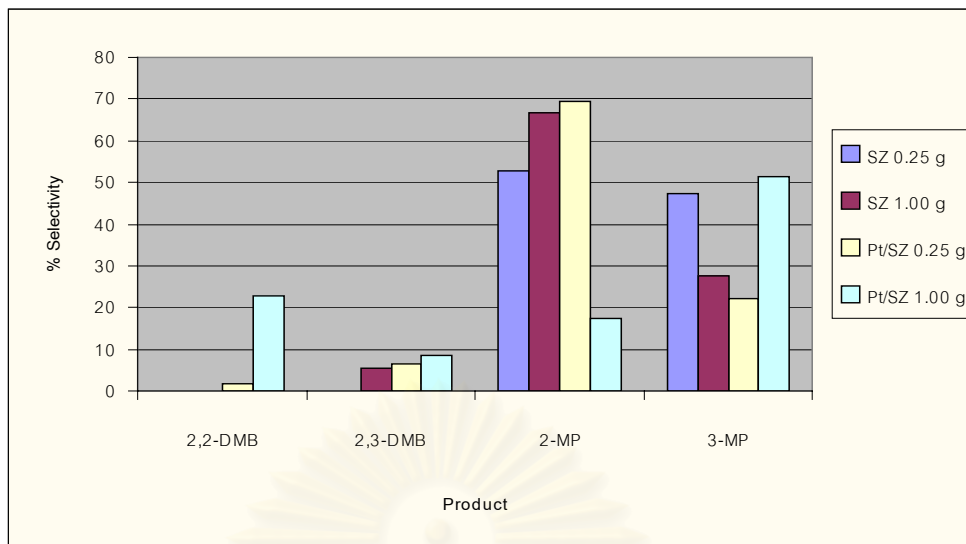




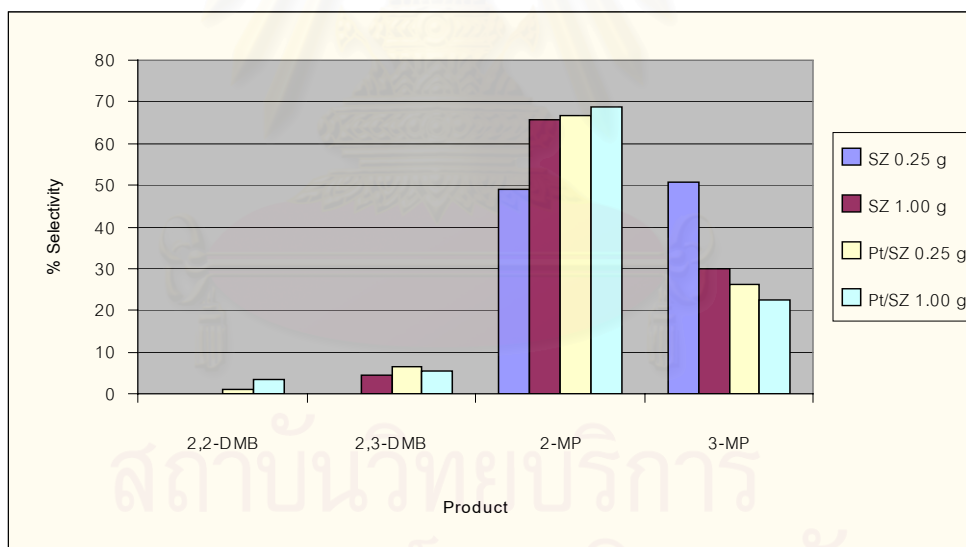
รูปที่ 4.35 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 min



รูปที่ 4.36 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 1 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 360 min



รูปที่ 4.37 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 min



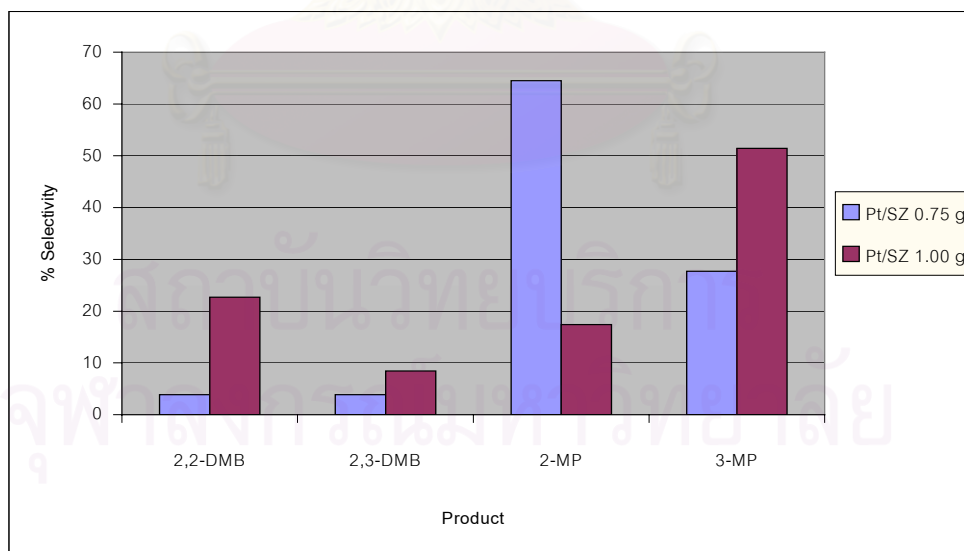
รูปที่ 4.38 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 และ 1.00 g ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 ml อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 360 min

จากรูปที่ 4.37 พบว่า ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเตตระไฮโดรโคเนียม 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร เป็นภาวะที่ให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการที่ดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกภาวะนี้เพื่อนำมาทำการทดลองเปรียบเทียบผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเตตระไฮโดรโคเนียม 0.75 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร ผลการทดลองที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการ ที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 และ 240 นาที อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเตตระไฮโดรโคเนียม 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

Pt/SZ (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	ร้อยละการเลือกเกิด			
				2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
0.75	330	5	120	3.86	3.87	64.54	27.72
1.00	330	5	120	22.72	8.45	17.39	51.44

จากตารางที่ 4.12 นำมาสร้างแผนภูมิเปรียบเทียบผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ดังแสดงในรูปที่ 4.39



รูปที่ 4.39 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณสารตั้งต้นที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ ณ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเตตระไฮโดรโคเนียม 0.75 และ 1.00 g ต่อสารตั้งต้นปริมาณ 10 ml อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 min

จากตารางที่ 4.4-4.5, 4.12 และรูปที่ 4.31-4.39 พบว่า เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำการทดลองเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB จะมีค่าเพิ่มมากขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนียที่ใช้ในการทำ

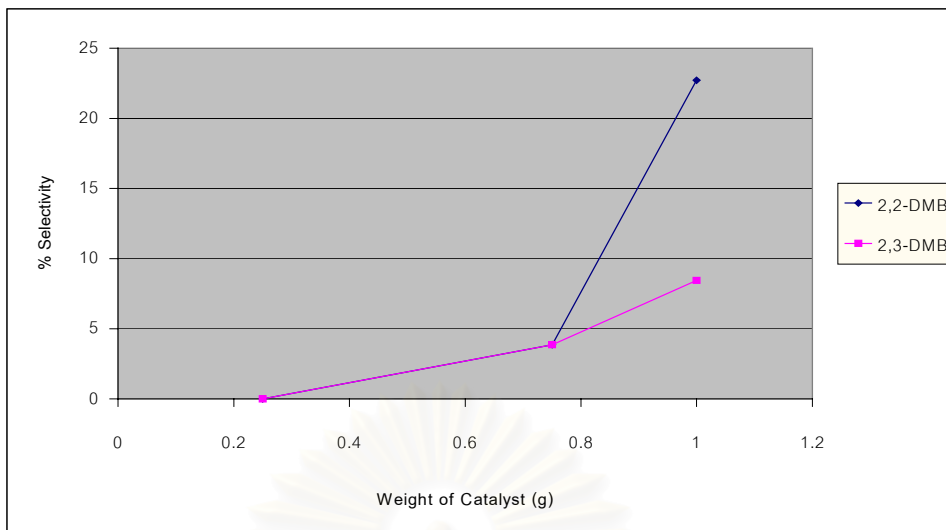
ปฏิกิริยา 0.25 , 0.75 , 1.00 กรัม ต่อสารป้อน 10 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะปาสคาล และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ผลที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-ไดเมทิลบิวเทน และ 2,3-ไดเมทิลบิวเทน ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะปาสคาล เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 นาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 , 0.75 และ 1.00 กรัม ต่อปริมาณสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร

				ค่าร้อยละการเลือกเกิด	
Pt/SZ (g)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	เวลา (min)	2,2-DMB	2,3-DMB
0.2514	330	5	120	0	0
0.7516	330	5	120	3.86	3.87
1.0023	330	5	120	22.72	8.45

จากตารางที่ 4.13 นำมาสร้างกราฟเพื่อพิจารณาแนวโน้มที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 4.40

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.40 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำการทดลองที่มีต่อค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-DMB และ 2,3-DMB ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 , 0.75 และ 1.00 g ต่อสารตั้งต้น 10 ml ที่อุณหภูมิ 330 °C ความดันไฮโดรเจน 5 MPa และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 นาที

จากรูปที่ 4.40 พบว่า เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำการทดลองเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการก็จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะทำให้สารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยามีโอกาสสัมผัสกันได้มากขึ้น นอกจากนี้การเติมแพลตินัมลงในตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพมากขึ้น เพราะแพลตินัมจะช่วยให้แก๊สไฮโดรเจนแตกตัวเป็นไฮโดรต์ไอออนได้ดีขึ้น ทดแทนไฮโดรต์ไอออนบางส่วนที่หายไประหว่างเกิดปฏิกิริยา ซึ่งไฮโดรต์ไอออนนี้เอง เป็นสาร intermediate ที่สำคัญสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชัน (Raul A. Comelli , 1997)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัย และข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

ตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ได้แก่

1. อุณหภูมิ โดยที่เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำทดลองสูงขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการจะมีค่าสูงขึ้นด้วย
2. ความดันไฮโดรเจน โดยที่เมื่อความดันไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย
3. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการจะมีค่าน้อยลง
4. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร โดยที่เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตรเพิ่มมากขึ้น ค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ต้องการจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนียปริมาณ 1.00 กรัมต่อสารตั้งต้น 10 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 5 เมกะปาสคาล และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 120 นาที โดยที่ภาวะนี้จะได้

- |  |              |
|--|--------------|
| ■ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น       | ร้อยละ 36.69 |
| ■ ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,2-ไดเมทิลบิวเทน | ร้อยละ 22.72 |
| ■ ค่าร้อยละการเลือกเกิดของ 2,3-ไดเมทิลบิวเทน | ร้อยละ 8.45  |

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง และเครื่องวิเคราะห์แบบต่อโดยตรง (on-line) เพื่อความสะดวก และให้ความผิดพลาดน้อยกว่าทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ
2. ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างสำหรับเครื่องแก๊สโครมาทกราฟี และชนิดของคอลัมน์ ควรจะมีความเหมาะสมกับสารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์



## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

- กฤษฎา เพ็งแก้ว. ผลของสารประกอบซัลเฟอร์ต่อปฏิกิริยาอีพอกซิฟอร์มมิงแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของนอร์มัลเฮกเซน. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีวิศวกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.
- ไข่มุก เย็นเสนาะ. ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.
- ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์สุนทรอภเชต, 2533.
- มานะ อมรกิจบำรุง. ไฮโดร-ไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2536.
- แมน อมรสิทธิ์. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ : ชวนพิมพ์, 2539.

### ภาษาอังกฤษ

- Alan G. Lucas. Modern Petroleum Technology. Volume 2. London : John Wiley&Sons, 2000.
- Belov P. Fundamentals of Petroleum Chemical Technology. Moscow : Mir Publishers, 1970.
- Charles N. Saterfield. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2<sup>nd</sup> edition. New York : McGraw-Hill , Inc., 1991.
- Coman S. , Parvulescu V. , Grange P. and Parvulescu V.I. Transformation of C6 Hydrocarbons over Sulfated Zirconia. Applied Catalysis A:General (176) 1999 : 45-62.
- Comelli R.A. , Canavese S.A. , Vaudagna S.R. and Figoli N.S. Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ZrO<sub>2</sub>:Characterization and Influence of Pretreatments on n-hexane Isomerization. Applied Catalysis A:General (135) 1996 : 287-299.
- Comelli R.A. , Zunilda R. Fenelli , Sergio R. Vaudagna and Nora S. Figoli. Hydroisomerization of n-hexane on Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -ZrO<sub>2</sub>:Effect of Total and Hydrogen Partial Pressure. Catalysis Letters (45) 1997 : 227-231.

- Harold H. Schobert. The Chemistry of Hydrocarbons Fuels. Pennsylvania : Butterworths, 1990.
- Hobson G.D. Modern Petroleum Technology. Volume 1. 5<sup>th</sup> edition. London : John Wiley&Sons, 1984.
- Huntington R.L. Natural Gas and Natural gasoline. Chemical Engineering Series. Oklahoma : Mc Graw-Hill Book Company, 1950.
- John J. McKetta. Petroleum Processing Handbook. . New York : Marcel Dekker , 1992.
- Laizet J.B. , Soiland A.K., Leglise J. and Duchet J.C. Influence of Sulfation and Structure of Zirconia on Catalytic Isomerization of n-hexane. Topics in Catalysis (10)2000 : 89-97.
- Langhui Li and Richard D. Gonzalez. The Effect of Coke Deposition on The Deactivation of Sulfated Zirconia Catalyst. Applied Catalysis A:General (174) 1998 : 109-119.
- Marlyn V. Twigg. Catalyst Handbook. 2<sup>nd</sup> edition. London : Manson Publishing, 1996.
- Naonobu Katada , Jun-ichi Endo , Kei-ichi Notsu , Naoko Yasunobu , Norihiro Naito and Miki Niwa. Superacidity and Catalytic Activity of Sulfated Zirconia. J.Phys.Chem.B (104) 2000 : 10321-10328.
- Nelson W.L. Petroleum Refinery Engineering. 4<sup>th</sup> editon. Auckland : Mc Graw-Hill Book Company, 1985.
- Robert A. Meyers. Handbook of Petroleum Refining Processes. New Yor : Mc Graw-Hill Book Company, 1986.
- Skinner D.R. Introduction to Petroleum Production. Volume 1. Texas : Gulf Publishing Company, 1981.
- Staff of The Royal Dutch/Shell Group of Companies. The Petroleum Handbook. 6<sup>th</sup> edition. New York : Elsevier, 1983.
- Thomas Buchholz , Ute Wild , Martin Muhler , Gabor Resofszki and Zoltan Paal. Hydroisomerization of n-hexane over Pt/Sulfated Zirconia:Activity , Reverible Deactivation , and Surface Analysis. Applied Catalysis A:General (189) 1999 : 225-236.
- Virgil B. Guthrie. Petroleum Products Handbook. 1<sup>st</sup> edition. New York : Mc Graw-Hill Book Company, 1960.

William F. Bland and Robert L. Davidson. Petroleum Processing Handbook. New York :  
Mc Graw-Hill Book Company, 1967.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก.

## วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยสังเขป

ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

1. ละลาย  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  10 กรัม ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร และเติมสารละลาย  $NH_3$  15 มิลลิลิตร หลังจากนั้นกวนสารละลายจนเหลือ 50 มิลลิลิตร จะได้  $Zr(OH)_4$
2. ล้าง  $Zr(OH)_4$  ด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งไม่เหลือ Cl ตกค้างอยู่เลย ซึ่งทำการตรวจสอบด้วยสารละลาย  $AgNO_3$  หลังจากนั้นทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
3. หลังจากนั้นนำ  $Zr(OH)_4$  ที่แห้งแล้วมาบด และร่อนให้ได้ขนาด 100 mesh หลังจากนั้นให้กรองด้วย  $H_2SO_4$  0.5 M หลังจากนั้นนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 20 ชั่วโมง เป็นเวลา 7 วัน ภายใต้ความดันบรรยากาศ และนำไปบด และร่อนให้ได้ขนาด 20-40 mesh
4.  $SO_4^{2-} - Zr(OH)_4$  จะนำไปอบที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย

1. เตรียม  $SO_4^{2-} - Zr(OH)_4$  ดังวิธีดังกล่าวข้างต้น
2. ละลาย platinum chloride 1.0263 กรัม ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร จะได้สารละลาย  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (platinum chloride)
3. กวนสารผสมระหว่าง  $SO_4^{2-} - Zr(OH)_4$  และ  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารละลายกลายเป็นแป้ง
4. หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
5. นำไปบด และร่อนให้ได้ขนาด 20-40 mesh
6. นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

## ภาคผนวก ข.

วิธีการใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่ได้  
จากกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน

การเปิดเครื่อง

1. เปิดวาล์วถังแก๊สฮีเลียม
2. ปรับวาล์วแก๊สฮีเลียมที่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีไปที่ 50 กิโลปาสคาล
3. ปรับ purge vent ไปที่ 1-3 มิลลิลิตรต่อนาที
4. ปรับ split vent ไปที่ 10 มิลลิลิตรต่อนาที

การเตรียมคอลัมน์

1. เสียบปลั๊ก
2. เปิดปุ่ม POWER สีดำ รอจนกระทั่งปุ่ม IN USE ขึ้นเป็นสีแดง
3. เปิดปุ่ม POWER สีขาว
4. ตั้งภาวะสำหรับการวิเคราะห์โดย

อุณหภูมิ injector	เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ detector	เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ column	เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส
เวลา	เท่ากับ 360 นาที

5. เปิด heater
6. กดปุ่ม START
7. เมื่อเวลาครบ 360 นาทีกดปุ่ม STOP

การฉีดสารตัวอย่าง

1. ตั้งภาวะสำหรับการวิเคราะห์โดย

อุณหภูมิ injector	เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ detector	เท่ากับ 150 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ column	เท่ากับ 30 องศาเซลเซียส
เวลา	เท่ากับ 30 นาที

2. รอให้ปุ่ม READY ขึ้นเป็นสีเขียว แล้วเปิดวาล์วถังแก๊สไฮโดรเจน และอากาศ



3. ปรับวาล์วแก๊สไฮโดรเจนที่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีไปที่ 3 มิลลิลิตรต่อนาที และอากาศไปที่ 2 มิลลิลิตรต่อนาที
4. จุดไฟที่ ignition port
5. ตั้งค่า PRINTER

### การตั้ง PRINTER

1. กดปุ่ม SHIFT DOWN , START และ ENTER เพื่อดู base line
2. พยายามปรับปุ่ม zero เพื่อให้ได้ค่า base line เข้าใกล้ 0 มากที่สุด
3. ตั้งค่าโปรแกรมโดย

STOP-TIME	เท่ากับ 30 นาที
MIN-AREA	เท่ากับ 200
ATTEN	เท่ากับ 2

4. เริ่มฉีดสารตัวอย่าง พร้อมกับกดปุ่ม START พร้อม ๆ กัน
5. เมื่อเวลาครบ 30 นาทีจึงค่อยฉีดสารตัวอย่างต่อไป

### การปิดเครื่อง

1. ปิดวาล์วแก๊สไฮโดรเจน และอากาศที่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
2. ปิดวาล์วถังแก๊สไฮโดรเจน และอากาศ
3. ปิดฝาครอบ ignition port
4. ตั้งภาวะสำหรับการปิดเครื่องโดย

อุณหภูมิ injector	เท่ากับ 25 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ detector	เท่ากับ 25 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ column	เท่ากับ 25 องศาเซลเซียส

5. ปิด heater
6. รอเวลาประมาณ 30 นาที จนสุดท้ายแล้วภาวะที่ได้
 

อุณหภูมิ injector	น้อยกว่า 100 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ detector	น้อยกว่า 100 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิ column	ประมาณ 25 องศาเซลเซียส
7. ปิด PRINTER และปิดปุ่ม POWER สีขาว
8. ปิดวาล์วแก๊สฮีเลียมทั้งที่เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี และถังแก๊สฮีเลียม
9. ปิดปุ่ม POWER สีดำ และถอดปลั๊ก

## ภาคผนวก ค.

## วิธีวิเคราะห์ผลที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

## วิธีการคำนวณค่า Correction Factor

วิธีการคำนวณหาค่า Correction Factor เพื่อนำมาคำนวณหาความเข้มข้นขององค์ประกอบของสารตัวอย่างสำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการ *Normalization Method* โดยการฉีดสารผสมของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ที่เกิดจากกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน ซึ่งได้แก่

- 2,2-dimethylbutane
- 2,3-dimethylbutane
- 2-methylpentane
- 3-methylpentane

กับสารมาตรฐานที่มีค่า Correction Factor เป็นหนึ่ง ซึ่งได้แก่

- benzene

ในปริมาณเท่า ๆ กัน ซึ่งในที่นี้คือ 0.8  $\mu\text{L}$  หลังจากนั้นนำผลที่ได้มาคำนวณหาค่า Correction Factor โดย

$$\text{Correction Factor (F)} = \frac{A/W \text{ ของสารตัวอย่าง}}{A/W \text{ ของสารมาตรฐาน}}$$

โดยที่ A คือ พื้นที่ใต้กราฟของสาร  
W คือ น้ำหนักของสาร (mg) หาได้จาก

$$D = M/V$$

โดยที่ D คือ ความหนาแน่นของสาร (g/ml)  
M คือ น้ำหนักของสาร (mg)  
V คือ ปริมาตรสารที่ฉีด ( $\mu\text{L}$ )

ตารางที่ ค1. ค่า Correction factor (F) สำหรับการวิเคราะห์หาความเข้มข้นขององค์ประกอบ  
ของสารตัวอย่าง

Name	Density (g/ml)	Volume ( $\mu$ L)	Weight (mg)	Area	A/W	F
2,2-DMB	0.649	0.8	0.5192	226988	437188	1.185074
2,3-DMB	0.661	0.8	0.5288	74623	141118	0.382524
2-MP	0.653	0.8	0.5224	210886	403687	1.094263
3-MP	0.663	0.8	0.5304	100607	189681	0.514164
n-Hexane	0.659	0.8	0.5272	254254	482272	1.307283
Benzene	0.879	0.8	0.7032	259419	368912	1



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### ภาคผนวก ง.

วิธีการคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น และค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์

วิธีการคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง (\% conversion)} = \frac{\text{น้ำหนักของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลง}}{\text{น้ำหนักของสารตั้งต้นเริ่มแรก}} * 100$$

วิธีการคำนวณหาค่าร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนัก (\% by wt)} = \frac{F * A}{\text{sum of } F * A} * 100$$

โดยที่ F คือ Correction Factor

A คือพื้นที่ใต้กราฟของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์

วิธีการคำนวณหาน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์

$$\text{น้ำหนัก (wt)} = \frac{\text{ร้อยละโดยน้ำหนัก} * \text{น้ำหนักรวมของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์}}{100}$$

วิธีการคำนวณหาค่าร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์

$$\text{ร้อยละการเลือกเกิด (\% selectivity)} = \frac{\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ}}{\text{น้ำหนักรวมของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ}} * 100$$

No.	SZ (g)	T (°C)	P (MPa)	time (min)	Correction Area of Product						% Selectivity					
					n-C <sub>6</sub>	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP	total	wt of product	% conversion	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1	0.2516	210	1	120	4425409	0	0	1025	1634	4428069	4.37	33.76	0	0	38.55	61.45
2	0.2518	330	1	120	2909417	0	0	742	1111	2911270	2.36	64.25	0	0	40.04	59.96
3	0.2517	210	1	360	2028280	0	0	356	720	2029355	3.31	49.80	0	0	33.07	66.93
4	0.2516	330	1	360	2095956	0	0	346	772	2097074	2.09	68.23	0	0	30.94	69.06
5	0.2509	210	5	120	2140156	0	0	1086	987	2142228	0.32	95.14	0	0	52.38	47.62
6	0.2514	330	5	120	3431372	0	0	1524	1586	3434483	2.98	54.88	0	0	49.01	50.99
7	0.2540	210	5	360	2504506	0	0	630	931	2506067	1.20	81.83	0	0	40.38	59.62
8	0.2539	330	5	360	2906763	0	0	1076	1196	2909035	2.37	64.01	0	0	47.34	52.66
9	1.0030	210	1	120	1724739	0	0	1146	792	1726676	1.20	81.89	0	0	59.13	40.87
10	1.0060	330	1	120	2603784	0	150	2273	1389	2607596	2.01	69.50	0	3.93	59.62	36.44
11	1.0058	210	1	360	3983948	0	102	3000	2206	3989258	1.16	82.45	0	1.93	56.52	41.55
12	1.0045	330	1	360	4022933	0	0	2661	2012	4027607	3.15	52.24	0	0	56.94	43.06
13	1.0024	210	5	120	1944480	0	0	550	787	1945817	1.55	76.54	0	0	41.17	58.83
14	1.0051	330	5	120	1435612	0	271	3295	1356	1440534	3.09	53.23	0	5.50	66.94	27.56
15	1.0029	210	5	360	3740334	0	411	6624	2938	3750306	2.10	68.20	0	4.12	66.42	29.46
16	1.0024	330	5	360	10214627	0	1300	19620	8805	10244352	2.87	56.64	0	4.37	66.01	29.62

ตารางที่ 1. ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ครั้งที่ 1

No.	SZ (g)	T (°C)	P (MPa)	time (min)	Correction Area of Product						% Selectivity					
					n-C <sub>6</sub>	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP	total	wt of product	% conversion	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1	0.2510	210	1	120	1676881	0	0	395	614	1677890	4.82	26.83	0	0	39.13	60.87
2	0.2501	330	1	120	12210402	0	0	3234	4871	12218507	4.68	29.01	0	0	39.90	60.10
3	0.2510	210	1	360	2686605	0	0	593	1023	2688221	4.07	38.28	0	0	36.71	63.29
4	0.2509	330	1	360	11836757	0	0	4763	5789	11847310	3.98	39.72	0	0	45.14	54.86
5	0.2511	210	5	120	1831685	0	0	907	818	1833410	3.16	52.12	0	0	52.60	47.40
6	0.2503	330	5	120	2047433	0	0	1327	1029	2049789	2.67	59.60	0	0	56.32	43.68
7	0.2522	210	5	360	2651677	0	0	1610	1310	2654597	3.82	42.11	0	0	55.13	44.87
8	0.2513	330	5	360	1725636	0	0	779	236	1726651	2.81	57.39	0	0	76.71	23.29
9	1.0009	210	1	120	3431696	0	172	3454	1994	3437317	1.57	76.19	0	3.06	61.47	35.48
10	1.0010	330	1	120	2635957	0	185	2664	1547	2640354	2.33	64.76	0	4.21	60.60	35.19
11	1.0021	210	1	360	2802207	0	0	1745	1454	2805407	2.01	69.59	0	0	54.54	45.46
12	1.0042	330	1	360	3299737	0	89	2167	1685	3303677	3.32	49.71	0	2.25	54.98	42.77
13	1.0029	210	5	120	1841738	0	288	1381	1028	1844435	1.88	71.49	0	10.67	51.20	38.13
14	1.0015	330	5	120	3645509	0	694	8118	3415	3657736	3.32	49.73	0	5.67	66.40	27.93
15	1.0033	210	5	360	2423024	0	286	4396	1967	2429673	2.51	62.00	0	4.31	66.11	29.58
16	1.0021	330	5	360	3737097	0	467	7209	3301	3748074	2.89	56.30	0	4.25	65.67	30.07

ตารางที่ 2. ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย ครั้งที่ 2



No.	Pt/SZ (g)	T (oC)	P (MPa)	time (min)	Correction Area of Product						wt of product	% conversion	% Selectivity			
					n-C6	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP	total			2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1	0.2531	210	1	120	2674058	0	0	1102	1050	2676210	4.19	36.50	0	0	51.20	48.80
2	0.2506	330	1	120	15325181	5540	1228	19325	1544319	16895593	2.10	71.15	0.35	0.08	1.23	98.34
3	0.2508	210	1	360	2626128	0	0	1378	1111	2628616	3.62	45.06	0	0	55.36	44.64
4	0.2514	330	1	360	1432663	0	0	921	788	1434372	3.31	49.90	0	0	53.91	46.09
5	0.2508	210	5	120	11946442	726	3384	35596	12782	11998931	4.82	27.11	1.38	6.45	67.82	24.35
6	0.2517	330	5	120	2084442	429	1648	16754	5454	2108727	4.80	27.96	1.77	6.79	68.99	22.46
7	0.2506	210	5	360	16598416	281	1297	40704	18533	16659228	4.26	35.56	0.46	2.13	66.93	30.47
8	0.2510	330	5	360	5223854	448	1559	17345	6533	5249739	4.34	34.40	1.73	6.02	67.01	25.24
9	1.0047	210	1	120	3423063	6564	12454	140082	45652	3627816	2.69	61.50	3.21	6.08	68.42	22.30
10	1.0036	330	1	120	1281144	0	0	1259	780	1283184	2.00	69.63	0	0	61.74	38.26
11	1.0048	210	1	360	1621857	0	571	6912	2202	1631542	1.80	72.77	0	5.89	71.37	22.74
12	1.0020	330	1	360	4867072	902	1894	26094	9764	4905726	4.07	38.73	2.33	4.90	67.51	25.26
13	1.0064	210	5	120	1912450	680	228	2461	1439	1917259	3.33	49.60	14.15	4.75	51.18	29.93
14	1.0023	330	5	120	11820453	0	1124	756	4773	11827106	4.09	38.01	0	16.90	11.36	71.74
15	1.0013	210	5	360	1143266	6813	8853	138536	44501	1341969	2.67	65.54	3.43	4.46	69.72	22.40
16	1.0011	330	5	360	1034861	4732	7179	90755	29542	1167069	3.18	57.17	3.58	5.43	68.65	22.35
17	1.0009	330	3	120	1459716	7206	10677	130991	42413	1651003	3.24	56.52	3.77	5.58	68.48	22.17
18	1.0015	330	5	240	4091860	26950	32847	487258	162623	4801537	2.92	32.27	3.80	4.63	68.66	22.92
19	1.0019	270	5	120	2073167	3726	1813	18010	5997	2102712	3.44	48.53	12.61	6.14	60.96	20.30
20	0.7513	330	5	120	3381001	2364	2360	39366	16908	3441999	3.54	47.17	3.88	3.87	64.54	27.72

ตารางที่ 3. ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย ครั้งที่ 1

No.	Pt/SZ (g)	T (oC)	P (MPa)	time (min)	Correction Area of Product						wt of product	% conversion	% Selectivity			
					n-C6	2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP	total			2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1	0.2512	210	1	120	4626384	0	0	3546	2378	4632309	4.03	38.94	0	0	59.86	40.14
2	0.2506	330	1	120	2545107	0	226	3063	1674	2550071	2.09	68.41	0	4.56	61.71	33.73
3	0.2514	210	1	360	2254655	0	0	1070	927	225653	3.37	48.94	0	0	53.58	46.42
4	0.2511	330	1	360	2886095	0	0	2344	1709	2890148	3.19	51.65	0	0	57.83	42.17
5	0.2509	210	5	120	9916529	571	2694	28245	10325	9958364	4.80	27.40	1.37	6.44	67.51	24.68
6	0.2521	330	5	120	12474462	3031	9737	108899	34148	12630276	4.18	37.33	1.95	6.25	69.89	21.92
7	0.2514	210	5	360	2355908	0	215	5170	2452	2363746	4.59	30.55	0	2.74	65.97	31.29
8	0.2508	330	5	360	1907079	0	822	7980	3251	1919133	4.32	34.80	0	6.82	33.21	26.98
9	1.0029	210	1	120	2690351	4194	8334	94862	32726	2830467	3.15	54.54	2.99	5.95	67.70	23.36
10	1.0031	330	1	120	2162868	391	157	3372	1751	2168540	3.30	49.99	6.90	2.77	59.46	30.88
11	1.0015	210	1	360	3169545	782	1060	12553	4121	3188066	2.00	68.82	4.22	5.73	67.79	22.26
12	1.0010	330	1	360	3101900	566	1130	15301	5937	3124835	4.15	37.47	2.47	4.93	66.72	25.89
13	1.0009	210	5	120	2706278	1240	232	3710	2075	2713534	3.53	46.53	17.08	3.20	21.12	28.59
14	1.0018	330	5	120	2163393	1308	0	674	897	2166272	3.12	52.65	45.44	0	23.41	31.15
15	1.0034	210	5	360	2228893	12206	16463	247065	83349	2587976	3.88	49.34	3.40	4.58	68.80	23.21
16	1.0041	330	5	360	2003338	8400	13241	138258	55133	2248371	3.58	51.64	3.43	5.40	68.67	22.50
17	1.0009	330	3	120	1459716	7206	10677	130991	42413	1651003	3.24	56.52	3.77	5.58	68.48	22.17
18	1.0015	330	5	240	4091860	26950	32847	487258	162623	4801537	2.92	32.27	3.80	4.63	68.66	22.92
19	1.0019	270	5	120	2073167	3726	1813	18010	5997	2102712	3.44	48.53	12.61	6.14	60.96	20.30
20	0.7513	330	5	120	3381001	2364	2360	39366	16908	3441999	3.54	47.17	3.88	3.87	64.54	27.72

ตารางที่ 4. ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย ครั้งที่ 2

ตารางที่ 5. ค่าเฉลี่ยร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ จากกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซัลเฟตเซอร์โคเนีย

No.	SZ (g)	T (°C)	P (MPa)	time (min)	% conversion	% Selectivity			
						2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1	0.25	210	1	120	37.69	0	0	38.84	61.16
2	0.25	330	1	120	46.99	0	0	39.97	60.03
3	0.25	210	1	360	45.31	0	0	34.89	65.11
4	0.25	330	1	360	71.14	0	0	38.04	61.96
5	0.25	210	5	120	30.32	0	0	52.49	47.51
6	0.25	330	5	120	65.04	0	0	52.66	47.34
7	0.25	210	5	360	59.76	0	0	47.75	52.25
8	0.25	330	5	360	57.23	0	0	49.14	50.86
9	1.00	210	1	120	76.02	0	1.53	60.3	38.17
10	1.00	330	1	120	54.01	0	4.07	60.11	35.82
11	1.00	210	1	360	68.31	0	0.97	55.53	43.5
12	1.00	330	1	360	61.98	0	1.13	55.96	42.91
13	1.00	210	5	120	55.74	0	5.33	46.18	48.48
14	1.00	330	5	120	60.81	0	5.59	66.67	27.72
15	1.00	210	5	360	67.17	0	4.21	66.27	29.52
16	1.00	330	5	360	56.47	0	4.31	65.83	29.85

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 6. ค่าเฉลี่ยร้อยละการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ไอโซเมอร์ จากกระบวนการไอโซเมอไรเซชันของนอร์มัลเฮกเซน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมซัลเฟตเซอร์โคเนีย

No.	Pt/SZ (g)	T (°C)	P (MPa)	time (min)	% conversion	% Selectivity			
						2,2-DMB	2,3-DMB	2-MP	3-MP
1	0.25	210	1	120	47.99	0	0	55.53	44.48
2	0.25	330	1	120	48.33	0.18	2.32	31.47	66.03
3	0.25	210	1	360	44.06	0	0	54.47	45.53
4	0.25	330	1	360	27.04	0	0	55.87	44.13
5	0.25	210	5	120	73.72	1.37	6.44	67.67	24.52
6	0.25	330	5	120	79.26	1.86	6.52	69.44	22.19
7	0.25	210	5	360	50.88	0.23	1.07	67.38	31.32
8	0.25	330	5	360	74.13	0.87	6.42	66.61	26.11
9	1.00	210	1	120	52.96	3.1	6.02	68.06	22.83
10	1.00	330	1	120	32.96	3.45	1.38	60.6	34.57
11	1.00	210	1	360	51.21	2.11	5.82	69.67	22.4
12	1.00	330	1	360	49.1	2.40	4.91	67.11	25.57
13	1.00	210	5	120	51.44	15.61	3.97	51.15	29.26
14	1.00	330	5	120	37.69	22.72	8.45	17.39	51.44
15	1.00	210	5	360	43.57	3.45	4.57	68.92	23.06
16	1.00	330	5	360	39.42	3.50	5.42	68.66	22.42
17	1.00	330	3	120	57.29	3.77	5.58	68.48	22.17
18	1.00	330	5	120	58.84	3.80	4.63	68.66	22.92
19	1.00	270	5	240	48.53	12.61	6.13	60.96	20.30
20	0.75	330	5	120	52.55	3.88	3.87	64.54	27.72

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว ณมรุชา สติรจินดา เกิดเมื่อวันที่ 9 ตุลาคม พ.ศ. 2521 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2541 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2542



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย