



บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ เซพ-ซีเลคทีวิตี (Shape - selectivity Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซีโอไลต์ จะมีความสำคัญในลักษณะของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเซพ-ซีเลคทีวิตี เมื่อปรากฏการณ์การแพร่ของสารเคมีชนิดต่าง ๆ ทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ถูกกำหนดด้วยรูปร่าง และขนาดของช่องว่างภายในโครงผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ หมายความว่าขนาดโมเลกุลของสารเคมี และช่องว่างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี และชนิดของผลิตภัณฑ์

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ เซพ-ซีเลคทีวิตี มี 3 ชนิดคือ แบบเลือกสารตั้งต้น (reactant selectivity) ซึ่งเกิดจากกระบวนการที่ขนาดของโมเลกุลใหญ่เกินไป ที่จะแพร่ผ่านเข้าไปในช่องว่างภายในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และแบบสภาวะเลือกสารผลิตภัณฑ์ (product selectivity) เกิดขึ้นเมื่อสารผลิตภัณฑ์บางตัวมีขนาดของโมเลกุลใหญ่เกินไปที่จะแพร่ผ่านออกไปจากช่องว่าง ภายในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และแบบสภาวะเรซตริกทรานสิชัน (Restricted transition state selectivity) เกิดขึ้นเมื่อขนาดช่องว่างภายในโครงผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่อำนวยต่อการเกิดเป็นสารอินเทอร์มีเดียตของบางปฏิกิริยาใด ๆ รูปที่ 2.1 (Eric G. Derouane. 1980)

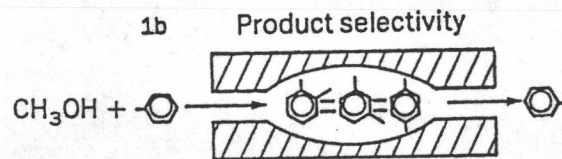
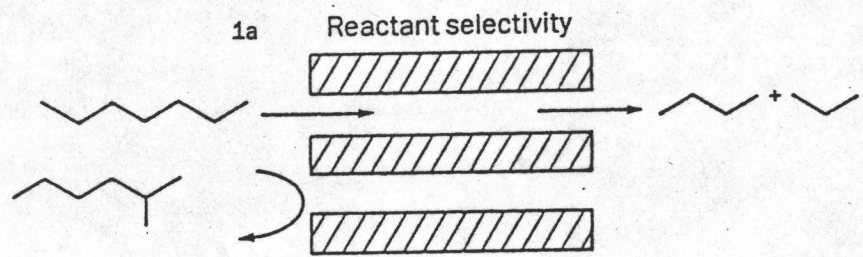
2.2 ขนาดของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา และขนาดของช่องว่างภายใน

(Catalyst granule and pore size)

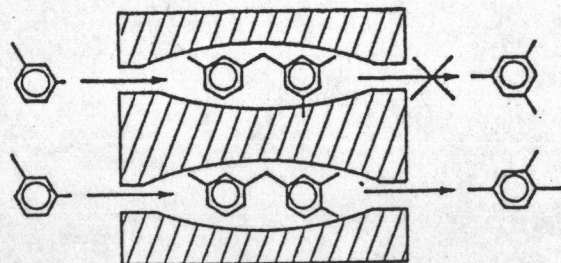
2.2.1 ความพรุนของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst granule porosity)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีความพรุนพอสมควร เพื่อให้สารตั้งต้นสามารถแทรกซึม (penetrate) เข้าไปถึงบริเวณที่สามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ (active site) รวมทั้งผลิตภัณฑ์ก็ต้องมีความสะดวกที่จะหนี (escape) ออกจากบริเวณกระตุ้น (active site) ได้เช่นกัน ฉะนั้นสามารถจะกล่าวได้ว่า ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยามีความพรุนมาก ย่อมจะมีผลดีต่อการแทรกซึมของสารตั้งต้น หรือการหนีของสารผลิตภัณฑ์ออกจากบริเวณกระตุ้นได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม โอกาสของการผูกพันเป็นผงของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะตามมา ซึ่งผงของตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะ

รูปที่ 2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ เซฟ-ซี เลคทีวิตี

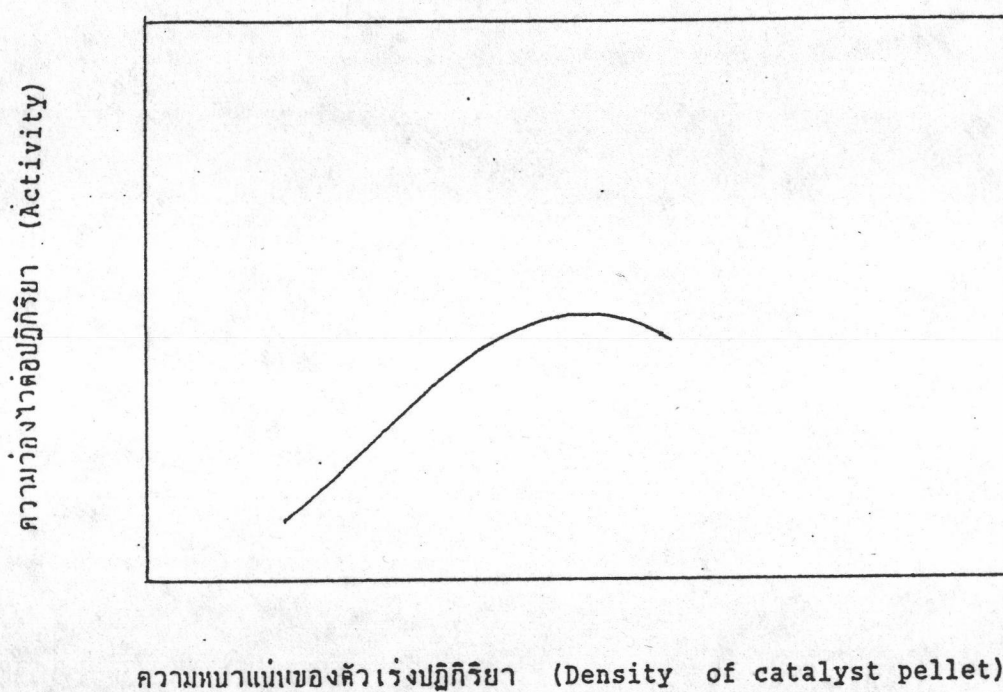


1c Restricted transition — state selectivity



เพิ่มความดันลงในระบบการไหลผ่านของสารเคมี ในเบดนิ่ง (fixed bed)

การหาค่าความพรุนที่ดีที่สุด สำหรับปฏิกิริยาเคมีใด ๆ ได้จากการเปรียบเทียบความว่องไวของปฏิกิริยา (activity) สัมพันธ์กับความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกอัดด้วยความดันสูงกว่าจะมีความหนาแน่นสูงกว่า และมีความทนทานต่อการฝุ่นกรองมากขึ้น) ดังตัวอย่างในกราฟ รูปที่ 2.2 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา กับความว่องไวของปฏิกิริยา โดยการทดลองที่สเปซไทม์คงที่ ($\text{Constant } V_c V_c^{-1} \text{ hr}^{-1}$)



รูปที่ 2.2 ผลของความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความว่องไวของปฏิกิริยา

จากรูปที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าความว่องไวของปฏิกิริยา จะเพิ่มขึ้น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น เพราะว่ามีพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น (ในปริมาตรเท่าเดิม) ย่อมจะมีบริเวณกระตุ้น (active site) มากขึ้นด้วย แต่เมื่อความหนาแน่นของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป บริเวณกระตุ้นบางส่วนจะถูกกีดกัน เป็นสาเหตุให้ความว่องไวของปฏิกิริยาลดลง

นอกจากความหนาแน่นของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีผลมาจากการอัดเม็ดจะเป็นตัวกำหนดความว่องไวของปฏิกิริยาเคมี แล้วก็ตาม แต่ขนาดของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสัมพันธ์กับความว่องไวของปฏิกิริยาค้ำยเช่นกัน กล่าวคือ เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กให้บริเวณพื้นที่ผิวมากกว่า แต่ต้องคำนึงความดันลดยใน เเบดแบบนึ่งค้ำย

2.2.2 ขนาดของช่องว่างภายใน

การคำนวณขนาดของช่องว่างภายในผลึกตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างคร่าว ๆ หาได้จาก การนับจำนวนอะตอมของออกซิเจน ซึ่งเชื่อมกันเป็นรูปร่างแหวนของหน่วยเตตระฮีดร่า (ดูจากภาคผนวก ง) แต่อย่างไรก็ตามได้มีผู้ศึกษาแล้ว สรุปว่าปัจจัยอย่างอื่นย่อมจะทำให้ขนาดของช่องว่างภายในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงได้ เช่น ชนิดของประจุบวก ซึ่งทำหน้าที่ให้เกิดสมดุลทางอิเล็กโตรนิก (ดูหัวข้อที่ 2.3) น้ำในโครงสร้างผลึก และโมเลกุลของสารประกอบบางชนิดที่เพิ่มเติมลงไป เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ

ขนาดของช่องว่างภายในผลึกตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องเพียงพอกับขนาดโมเลกุลของสารเคมีที่เป็นสารตั้งต้น หรือผลิตภัณฑ์ ขนาดของโมเลกุลของสารเคมี สามารถคำนวณได้จาก ทฤษฎีของ เลียนาร์ด โจนส์ ซึ่งสมมติให้อะตอมในโมเลกุลเป็นรูปทรงกลมแข็ง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อโมเลกุลประกอบด้วยธาตุหลาย ๆ ธาตุ และมีความสลับซับซ้อนมากขึ้น จำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยอย่างอื่นด้วยเช่น ความยาวของพันธะ (bond lengths) มุมของพันธะ (bond angles) และค่ารัศมีวัน เดอร์ วาล์วส์ (Van der Waals radii) ตารางที่ 2.1 แสดงขนาดของโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนด์ ซึ่งหามาจาก 3 วิธีการคือ จากทฤษฎีของเลียนาร์ด โจนส์ ทฤษฎีของพันธะ, และวิธีการของ Moore and Katzer. (Satterfield N. Charles, 1980) และรูปที่ 2.3 แสดงถึงขนาดของโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนด์ สัมพันธ์กับขนาดของช่องว่างภายในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Eric G. Derouane. 1980.)

2.3 บริเวณที่แสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาแซทเทิลด์ (Acid sites of Zeolites)

ความต้องการอันดับแรกในการนำซีโอไลต์ ซึ่งเป็นของแข็งมาใช้ในปฏิกิริยาเคมี ก็เพราะซีโอไลต์ให้ลักษณะที่เป็นกรด ซึ่งกรดจะสามารถทำให้สารไฮโดรคาร์บอนด์บางชนิดเปลี่ยนแปลงเป็นคาร์บอนเนียมอัลอน (ดูภาคผนวก ค) เพราะว่าคาร์บอนเนียมอัลอน เป็นสารอินเทอร์มีเดียตของปฏิกิริยาต่อไปนี้คือ ปฏิกิริยาแตกตัวของสารไฮโดรคาร์บอน (Cracking), ปฏิกิริยาโพลีเม-

ตารางที่ 2.1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนด์ (นาโนเมตร)
(values of selected critical molecular diameters, nm)

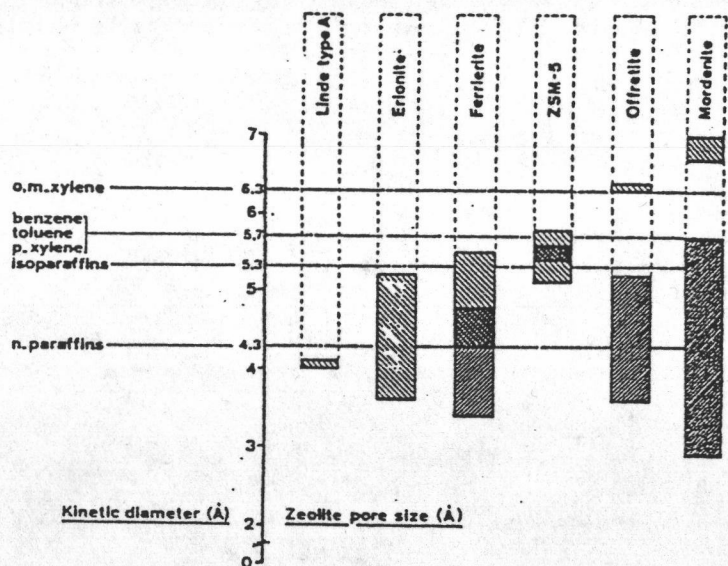
สารประกอบ	เส้นผ่านศูนย์กลาง		เส้นผ่านศูนย์กลาง*
	จากระบบโครงสร้าง		ไคเนติก
โพรเพน	-	-	0.43
นอร์มัลบิวเทน	-	-	0.43
ไอโซบิวเทน	0.56	-	0.50
นอร์มัลเพนเทนและนอร์มัลพาราฟิน ที่มีอะตอมคาร์บอนมากกว่า 5	0.49	-	-
นีโอเพนเทน	-		0.62
2,2,4-ไตรเมทิลเพนเทน	0.67	-	-
เบนซีน	0.63	0.675	0.585
โทลูอิน	-	0.675	-
คิวมีน	0.67	0.675	-
ไซโคลเฮกเซน	0.65	0.69	0.60
พาราไซลีน	-	0.675	-
1,3,5,-ไตรเมทิลเบนซีน	0.84	0.84	0.85
1,2,5,-ไตรเอทิลเบนซีน	0.92	0.92	-
1,3-ไดเอทิลเบนซีน	-	0.74	-
1-เมทิลแนพทาลีน	-	0.79	-

* คำนวนจากสหสัมพันธ์ตามทฤษฎีของเลียวนาร์ด โจน (Breck D.W. 1974)

+ คำนวนจากความยาวพันธะ มุมระหว่างพันธะ และรัศมีวัลเดอร์วาล์ว

+ คำนวนตามหลักของ นาย Mooer และ นาย Katzer (Moore, et al. 1972)

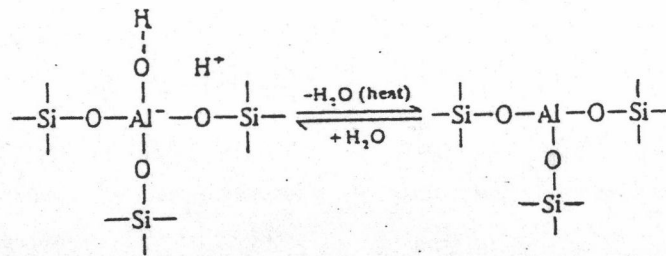
รูปที่ 2.3 ขนาดของ เส้นผ่านศูนย์กลางคอกเนติกของสารไฮโดรคาร์บอน เปรียบเทียบกับขนาดของ ช่องว่าง ภายในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา



โพรเซซัน (polymerization), ปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของสารอะโรมาติก (Aromatic alkylation) และปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) (Denise Barthomeuf, 1980)

2.3.1 ความเป็นกรดเกิดขึ้นได้อย่างไร?

โครงสร้างของอลูมิเนียมซิลิเกต (aluminosilicate) เกิดจากประจุของอลูมิเนียม (aluminium ion) ซึ่งมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเพียง 3 ตัว (trivalent) เข้าไปแทนที่ประจุของซิลิกอน (Silicon ion) ซึ่งมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดถึง 4 ตัว (quadrivalent) จากรูปที่ 2.4, (Satlerfield N. Charles, 1981)

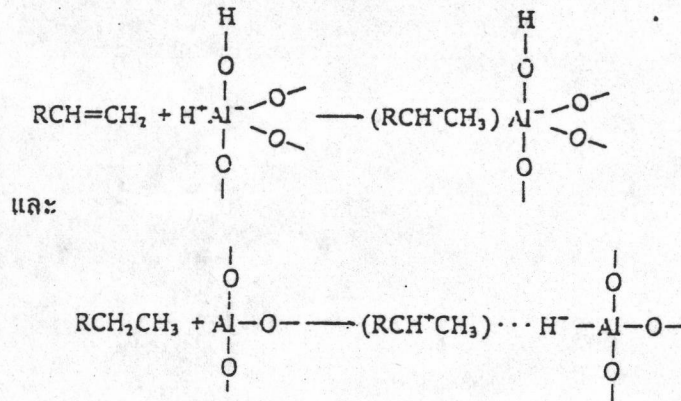


กรดแบบบรอนสเตด

กรดแบบลิวอิส

รูปที่ 2.4 โครงสร้างของกรดแบบบรอนสเตด และแบบลิวอิสของซีโอไลต์

จากรูปที่ 2.4 จะเห็นว่า (ในกรดแบบบรอนสเตด) ประจุลบของอลูมิเนียมจะต้องถูกทำให้สู่สภาวะเสถียรด้วยประจุบวก บริเวณใกล้เคียง กล่าวได้ว่าอะตอมของอลูมิเนียม ในซีโอไลต์เป็นอะตอมที่ชอบอิเล็กตรอน (electrophile) จึงสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนประเภทไม่อิ่มตัวหรืออื่น ๆ (ดูภาคผนวก ค) ได้ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การเกิดคาร์บอเนียม อีออน

2.3.2 ความรุนแรงของกรด (The acid strength)

ค่าความรุนแรงของกรดหาได้จากความสามารถ ในการเปลี่ยนแปลงเบส ให้กลายเป็นคอนจูเกตของกรด ตัวอย่างเช่นถ้าเป็นการเปลี่ยนแปลงของกรดแบบรอนสแตดท์ก็คือ จะมีโปรตอนเคลื่อนตัวจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามาทำปฏิกิริยากับ เบสแล้วได้เป็นคอนจูเกตของกรด ซึ่งเขียนเป็นสมการ ดังนี้

$$\text{H}_o = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

เมื่อ H_o = ฟังก์ชันแสดงความเป็นกรดของ แฮมเมต (the Hammett acidity function)

$[\text{B}]$ = ความเข้มข้นของเบสที่ใช้เป็นตัวอินดิเคเตอร์ (the concentration of the neutral base)

$[BH^+]$ = ความเข้มข้นของกรดคู่คอนจูเกตของเบส (the conjugate acid of the neutral base)

$$pK_a = pK_{[BH^+]}$$

สำหรับกรณีของกรดแบบลิวอิส ซึ่งปฏิกิริยาเกิดได้ โดยคู่อิเล็กตรอนจากเบส เคลื่อนตัวเข้า บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา เขียนเป็นสมการดังนี้

$$H_o = pK_a + \log [B]/[AB]$$

เมื่อ $[AB]$ = ความเข้มข้นของเบส ซึ่งทำปฏิกิริยากับกรดแบบลิวอิส หรือทำปฏิกิริยากับ บริเวณที่รับคู่อิเล็กตรอน

ตารางที่ 2.2 แสดงชนิดของเบสที่เป็นตัวอินดิเคเตอร์ ในการวัดค่าความรุนแรงของกรด (John R. Anderson et al. 1981)

2.3.3 ปริมาณของกรด (The amount of acid)

ปริมาณของกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงได้เป็นหน่วยของจำนวนโมล (มิลลิโมล) ของกรด ต่อหน่วยน้ำหนักหรือหน่วยพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้มาจากการวัดค่าปริมาณของเบสอินดิเคเตอร์ (ในตารางที่ 2.2), บางครั้งปริมาณของกรดอาจจะเรียกสั้น ๆ ว่า 'acidity'

ในการคำนวณปริมาณของกรด และความรุนแรงของกรด นอกจากจะใช้วิธีการไตเตรต โดยใช้อินดิเคเตอร์ประเภท เอมีนแล้ว ยังอาจจะใช้ก๊าซ ซึ่งเป็นเบสดูดซับ ลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย (John R. Anderson et al. 1981)

2.4 ประจุบวกของโลหะและโปรตอนในซีโอไลต์

2.4.1 ศูนย์กลางของขบวนการดูดซับ โดยประจุบวก (Cationic adsorption centers)

ในซีโอไลต์ทั่ว ๆ ไปจะมีศูนย์กลางของขบวนการดูดซับ อย่างน้อยสองประเภท คือ ประจุบวกของโลหะ และโปรตอน หมายความว่าในขณะที่มีการดูดซับที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโปรตอน

ตารางที่ 2.2 เบสที่เป็ตัวอินดิเคเตอร์ ในการวัดค่าความรุนแรงของกรด

อินดิเคเตอร์	สี		pKa*	[H ₂ SO ₄]**%
	ในรูปของกรด	ในรูปของเบส		
นิวทรัล เรด (Neutral red)	เหลือง	แดง	+ 6.8	8x10 ⁻⁸
เมทิล เรด (Methyl red)	เหลือง	แดง	+ 4.8	-
ฟีนิลลาโซแนฟธิลลามีน (Phenylazonaphthylamine)	เหลือง	แดง	+ 4.0	5x10 ⁻⁵
พี-ไดเมทิลลามีนอะโซเบนซีน (p-Dimethyl laminoazobenzene)	เหลือง	แดง	+ 3.3	3x10 ⁻⁴
2-อะมีโน-5-อะโซโทลูอีน (2-amino-5-azotoluene)	เหลือง	แดง	+ 2.0	5x10 ⁻³
เบนซีนอะโซไดฟีนิลลามีน (Benzeneazodipheny- lamine)	เหลือง	ม่วง	+ 1.5	2x10 ⁻²
คริสตอล ไวโอเล็ต (Crystal violet)	ฟ้า	เหลือง	+ 0.8	0.1
ไดซินนามาลอะซิโตน (Dicinnamal azetone)	เหลือง	แดง	- 3.0	48
เบนซาลอะซิโตน (Benzal azetophenone)	ไม่มีสี	เหลือง	- 5.6	71
แอนทราควิโนน (Anthra- quinone)	ไม่มีสี	เหลือง	- 8.2	90
2,4,6-ไตรไนโตรอะนิลีน				

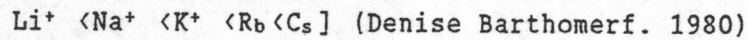
(2,4,6-trinitroaniline)	ไม่มีสี	เหลือง	-10.10	98
พี-ไนโตรโทลูอีน (p-Nitrotoluene)	ไม่มีสี	เหลือง	-11.35	C
เอ็ม-ไนโตรโทลูอีน (m-Nitrotoluene)	ไม่มีสี	เหลือง	-11.99	C

* $pK_a = pK_{BH^+}$ คำนวณรูปของกรดแบบบรอนสเตด

** ค่าร้อยละ โดยน้ำหนักของกรดกัมมะดันในสารละลายกรด ซึ่งมีค่าความรุนแรงของกรดเทียบเท่ากับค่า pK_a

C ตัวอินดิเคเตอร์มีสถานะ เป็นของ เหลวที่อุณหภูมิห้องและค่าค่า เข้มข้นของกรดกัมมะดันสูงมาก

ปรากฏการณ์ดูดซับด้วยสารไฮโดรคาร์บอนด์ เช่น อีเทน, โพรเพน, เพนเทน หรือ ไฮโดร-เฮกเซน บนพื้นผิว ซีโอไลต์ ชนิดเฟอร์ไรต์แบบ Y หรือ X แล้วหาค่าพลังงานที่ใช้ในการดูดซับที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่า พลังงานจะเพิ่มขึ้นตามชนิดของประจุดังต่อไปนี้



ประจุบวกซึ่งทำให้เกิดสภาวะสมดุลทางไฟฟ้า ในโครงสร้างผลึกนั้น สามารถจะถูกเปลี่ยนไปเป็นประจุบวกอีกชนิดหนึ่งได้ เรียกว่า ขบวนการแลกเปลี่ยนประจุ (Cation exchange) เช่น เปลี่ยนจาก 2Na^+ ไปเป็น 2K^+ หรือ Ca^{2+} ก็ได้ (ดูภาคผนวก ง) ผลจากการแลกเปลี่ยนประจุ ทำให้ระดับของควมมีขั้ว (Polarity) ของแต่ละระบบมีความแตกต่างออกไปดังนี้ ระดับควมมีขั้วของบริเวณที่มีประจุบวก จะสูงขึ้นเมื่อตัวเลขประจุบวก (Cation charge) สูงขึ้น และผลที่ตามมาคือ รัศมีของประจุบวก (cation radii) ก็ลดลงที่อุณหภูมิได้ด้วยเหตุผลง่าย ๆ คือ ซีโอไลต์ ที่ตัวเลขประจุบวกสูงกว่าจะสามารถดูดซับเอาควมชื้น ในอากาศได้มากกว่า

เมื่อซีโอไลต์ มีประจุบวกสองชนิดปะปนกันคือ โลหะประจุบวก และโพรตอน (ขั้นตอนการเกิด โพรตอนดูจากหัวข้อ (2.4.2) ย่อมจะมีการแข่งขันกันว่าขบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นที่บริเวณไหน สมมติว่าเปรียบเทียบกันระหว่าง ซีโอไลต์ NaHY กับซีโอไลต์ CaHY จะเห็นว่าควมถี่ของขบวนการดูดซับจะเกิดที่ Na^+ มากกว่าที่ Ca^{2+} ด้วยเหตุผลทางระดับของควมมีขั้วในทางกลับกัน บริเวณ H^+ ของซีโอไลต์ CaHY ก็จะมีสารไฮโดรคาร์บอนด์ ที่พร้อมจะเปลี่ยนแปลงเป็นคาร์บอนเนียมอออน โดยที่จำนวนของคาร์บอนเนียมอออน ที่เกิดขึ้น เนื่องจากการใช้ ซีโอไลต์แบบ CaHY ย่อมจะมากกว่า NaHY

2.4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างประจุบวกกับโพรตอน

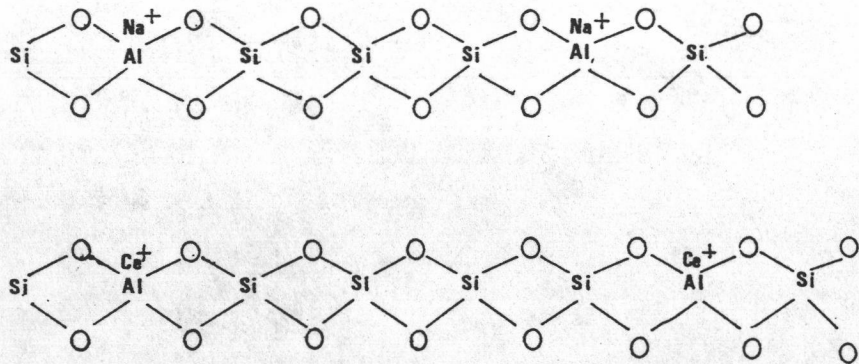
จุดประสงค์หลักของการศึกษา เรื่องความสัมพันธ์ระหว่างประจุบวกกับโพรตอน มี 3 ข้อคือ

- 1) เพื่อปรับปรุงให้ปรากฏการณ์ดูดซับในผลึกของซีโอไลต์ เปลี่ยนแปลงไป โดยการเปลี่ยนแปลงระดับของสนามไฟฟ้า
- 2) เพิ่มค่าควมรุนแรงของกรด

3) ำห้มีการสร้างโปรตอนขึ้นมาใหม่

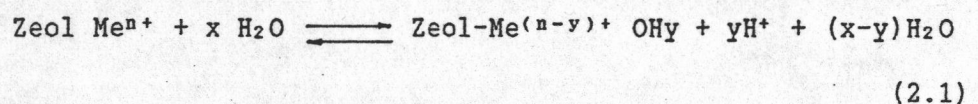
1) การเปลี่ยนแปลงระดับของสนามไฟฟ้า ปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของซีโอไลต์ ภายในโพรงผลึก (cage) คูดซับเอาสารเคมี โดยผ่านขบวนการ โพลารไรเซชัน หรือขบวนการอ็อกซิไดเซชันก็ตาม ก็เพื่อลดระดับของพลังงานอิสระของระบบของซีโอไลต์ และตัวถูกคูดซับนั้นเอง ซึ่งเป็นการยุ่งยากที่จะกำหนดลงไปว่า ระดับความมีขั้วของระบบ ซีโอไลต์ควรจะเท่ากับเท่าไรถึงจะเหมาะสมกับปฏิกิริยาเคมีชนิดใด การศึกษาเรื่องนี้ทำได้ โดยการเปลี่ยนแปลงชนิดของโลหะที่มีประจุบวก หรือเติมสารเคมีบางอย่างลงไป เพื่อลดหรือเพิ่มความแรงสนามไฟฟ้า

2) เพิ่มค่าความรุนแรงของกรด ทำได้โดยการำให้เกิดขบวนการโพลารไรเซชัน ประจุของโลหะต่างชนิดกัน มีระดับของขั้วไม่เท่ากัน ทำให้อบริเวณที่แสดงความเป็นกรด เช่น บริเวณอะตอมของโลหะอลูมิเนียมมีความต้องการการคูดซับของอิเล็กตรอนรุนแรงไม่เท่ากันซึ่งหมายถึงค่าความเป็นกรดของโปรตอนเพิ่มขึ้น (ดูรูป 2.6)

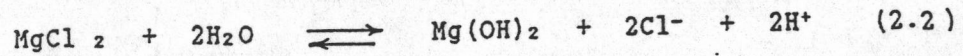


รูปที่ 2.6 ขบวนการโพลารไรเซชันของประจุบวกของโลหะ

3) การสร้างโปรตอนขึ้นมาใหม่ การเติมน้ำลงไปในผลึกของซีโอไลต์สามารถจะเพิ่มปริมาณของโปรตอนให้กับระบบได้ ดังสมการที่ (2.1)

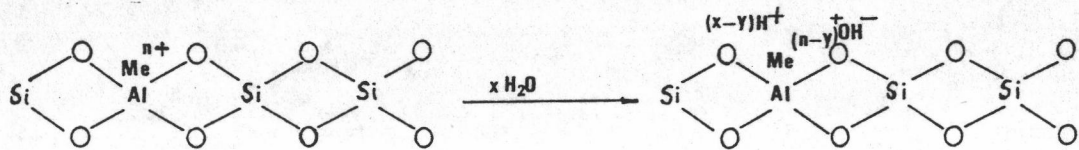


ปฏิกิริยาที่ (2.1) เกิดขึ้นทางอ้อมเดียวกันกับปฏิกิริยาของการแตกตัวของเกลือในน้ำ



พิจารณาสมการที่ (2.1) จะเห็นว่า เมื่อไรก็ตามค่าความรุนแรงของกรดแบบลิวอิสของซีโอไลต์ มีค่าสูงความต้องการคู่อิเล็กตรอนห่อมจะสูง เพราะฉะนั้นโอกาสที่จะเกิด โปรตอนตัวใหม่ก็จะสูงด้วยเช่นกัน (ดูรูปที่ 2.7)

เมื่อพิจารณาสัดส่วนของซิลิกาต่ออลูมินา ในผลึกของซีโอไลต์สัมพันธ์กับค่าความรุนแรงของกรด เรายอมรับกันแล้วว่าบริเวณกระตุ้น (acid site) อยู่ที่โหนดของอลูมิเนียมเชื่อมออกไซด์ ซึ่งมีความต้องการประจุบวก ถ้าเราเติมโหนดของน้ำ เข้าไปในโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์จะได้เป็น



รูปที่ 2.7 การเติมน้ำลงในโครงสร้างผลึก

โปรตอนที่อยู่บริเวณโครงสร้างของผลึกยังไม่สัมพันธ์กับอะตอมของธาตุดู แต่เนื่องจากอะตอมของอลูมินา มีความต้องการประจุบวกสูง เพราะประจุบวกตัวเดิมใช้อิเล็กตรอนของหมู่ไฮดรอกซิล เพราะฉะนั้นอะตอมของอลูมิเนียมจะพยายามดึงเอาโปรตอนมาไว้ เพื่อช่วยแบ่งใช้อิเล็กตรอน

จะเห็นว่า อะตอมของอลูมิเนียมจะพยายามดึงเอาอิเล็กตรอนจากหมู่ไฮดรอกซิลเข้ามา เพื่อให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดครบแปด ความรุนแรงในการดึงเอาอิเล็กตรอนเข้ามาจะมีค่ามากเมื่ออะตอมของอลูมิเนียมอยู่ห่างกันมาก ๆ มีผลทำให้โปรตอนมีค่าประจุบวกเพิ่มมากขึ้น แต่ถ้าอะตอมของอลูมิเนียมอยู่ใกล้กัน อิเล็กตรอนของหมู่ไฮดรอกซิลจะถูกดึงหลายทิศทาง จนทำให้อะตอมของอลูมิเนียมที่อยู่ใกล้ที่สุดรับเอาคู่อิเล็กตรอนมาไว้ได้ไม่เต็มที่เหมือนแบบเดิม มีผลให้โปรตอนมีค่าประจุบวกลดลง (Denise Barthomeuf. 1980)

2.5 การถ่ายเทมวลและความร้อนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.1 การถ่ายเทมวลและความร้อนบริเวณพื้นผิวภายนอก

เมื่อสารตั้งต้น ซึ่งเป็นส่วนประกอบในของไหลรอบนอก (bulk fluid) ไหลผ่านพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ บริเวณนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นได้ เพราะฉะนั้นจะมีมวลของผลิตภัณฑ์ เคลื่อนที่จากพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าสู่ของไหลรอบนอกเช่นกัน และถ้าหากว่าปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น เป็นปฏิกิริยาชนิดดูดหรือคายความร้อน การถ่ายเทความร้อนระหว่างพื้นผิว

ภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา กับของไหลรอบนอกก็ย่อมจะต้องนำมาพิจารณาด้วยเช่นกัน ทฤษฎีที่ถูกนำมาเกี่ยวข้องกับการถ่ายเทมวลและความร้อนของระบบนี้ก็คือ ทฤษฎีของบาวเดอริ์ เลเยอร์ คือให้สมมติว่ามีชั้นของบาวเดอริ์ ระหว่างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากับของไหลรอบนอก ที่กำหนดของการศึกษาทฤษฎีนี้ก็คือ ไม่มีปฏิกิริยาเคมี เกิดขึ้นในชั้นบาวเดอริ์ (ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นเฉพาะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น)

สมการแสดงฟลักซ์ เชิงโมลของสาร เคมีแต่ละชนิดคือ

$$N = k_c (C_o - C_s) \quad (2.5.1)$$

$$Q = h (T_s - T_o) \quad (2.5.2)$$

เมื่อ k_c = สัมประสิทธิ์การพามวล

N = ฟลักซ์เชิงโมล

h = สัมประสิทธิ์การพาความร้อน

Q = ฟลักซ์ของพลังงาน

C_o, T_o = ความเข้มข้นของสารที่พิจารณา อุณหภูมิของระบบนอก

C_s, T_s = ความเข้มข้นของสารที่พิจารณา อุณหภูมิของบริเวณพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ค่าสัมประสิทธิ์การพามวลและสัมประสิทธิ์ การพาความร้อนสามารถจะหาได้ในพจน์ของตัวเลขไร้มิติ คือตัวเลขเชอร์วูด (Sh) และตัวเลข นัสเซล (Nu)

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} \quad Nu = \frac{h d_p}{K} \quad (2.5.3)$$

เมื่อ d_p = เส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

D_{AB} = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร A ในสาร B

K = สัมประสิทธิ์การนำความร้อน

ค่าตัวเลขเชอร์วูดและตัวเลขนัสเซลอาจจะหาได้จากความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ที่หาได้จากตารางทดลอง เช่น ตัวเลขเชอร์วูด หาจากความสัมพันธ์กับตัวเลขเรโนลด์กับตัวเลขชมิทต์ (C.O. Bennett et al. 1988)

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.5.4)$$

หมายความว่าถ้าความเร็วของของไหลรอบนอกเท่ากับศูนย์แล้วตัวเลข เซอร์วูดจะเท่ากับ 2 ในทำนองเดียวกันตัวเลข นัสเซล อาจจะหามาจากความสัมพันธ์ ระหว่างตัวเลข เรย์นอลด์กับตัวเลข แพรนดท์ ดังนี้ (Charles E. Wicks et al. 1984)

$$Nu = 0.332 Re_x^{1/2} Pr^{1/2} \quad (2.5.5)$$

สมการที่ 2.5.5 ใช้สำหรับการไหลแบบลามินาร์ และพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบแผ่นเรียบ

2.5.2 การถ่ายเทมวลและความร้อนบริเวณพื้นที่ผิวภายใน

สารเคมีในของไหลรอบนอก (bulk flow) จะมีความสามารถเข้าไปในบริเวณพื้นผิวภายในของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ขึ้นอยู่กับปริมาตรของรู (pore) ของตัวเร่งปฏิกิริยา และความดันภายในปฏิกิริยาเคมีนั้น ๆ ขั้นตอนการส่งผ่านมวลและความร้อนจากของไหลรอบนอกเข้าไปในรูของตัวเร่ง

ปฏิกิริยาประกอบด้วย (ก) การแพร่ในของไหลรอบนอก (bulk diffusion) (ข) การแพร่แบบนัตเซน (Knudsen diffusion) และ (ค) การแพร่ในบริเวณพื้นผิว (surface diffusion) ที่พิจารณาเฉพาะบริเวณปากรู

การแพร่ในของไหลรอบนอก อาจจะมีผลภายในรูของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้ ถ้าหากว่าค่าความยาวอิสระเฉลี่ยของโมเลกุล ที่เกิดการแพร่ (mean free path of molecular diffusion) น้อยกว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของรูมาก ๆ สมมติเป็นระบบการแพร่ของสาร A ในสาร B จะได้ฟลักซ์เชิงโมลของสาร A และ B ดังนี้

$$N_A = -N_B = -D_{AB} \frac{dC_A}{dL} \quad (2.5.6)$$

เมื่อ N_A, N_B = ฟลักซ์เชิงโมลของสาร A และ B

C_A = ความเข้มข้นเชิงโมลของสาร A

L = ระยะทางที่พิจารณา

D_{AB} = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร A ในสาร B

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร A ในสาร B เป็นฟังก์ชัน โดยตรงกับอุณหภูมิ, เป็นฟังก์ชันผกผัน กับความดัน และเป็นฟังก์ชันกับคุณสมบัติเฉพาะของโมเลกุล A และ B อีกต่างหาก ดังสมการ (2.5.7)

$$D_{AB} = \frac{0.0001858 T^{3/2} [(M_A + M_B) / M_A M_B]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (2.5.7)$$

เมื่อ

D_{AB} = สัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร A ในสาร B (ซม²/วินาที)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

M_A, M_B = น้ำหนักโมเลกุลของสาร A และ B ตามลำดับ

P = ความดัน (บรรยากาศ)

σ_{AB} = เส้นผ่านศูนย์กลางการชน (Collision diameter) (อังสตรอม)

Ω_D = ผลบวกการชน (Collision integral) (ไม่มีหน่วย)

การแพร่แบบนัดเสนาจะเกิดขึ้น เมื่อความยาวอิสระเฉลี่ยของโมเลกุลที่เกิดการแพร่ยาวกว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของรู เพราะฉะนั้นการแพร่แบบนัดเสนาจะเป็นฟังก์ชัน โดยตรงกับขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรู และเป็นฟังก์ชันผกผันกับขนาดของโมเลกุลหรือน้ำหนัก โมเลกุลของสารที่เกิดการแพร่ดังนี้ (J.F. Richardson et al. 1982)

$$D_{KA} = \frac{8}{3} r_p \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \quad (2.5.8)$$

เมื่อ D_{KA} = สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนัดเสนา

r_p = รัศมีของรู

M_A = น้ำหนักโมเลกุลของสาร A

เนื่องจากเรากำหนดค่าให้รูเป็นรูปทรงกระบอกเล็ก ๆ ซึ่งตามความเป็นจริงแล้ว จะสลับซับซ้อนมากกว่านี้ ดังนั้น r_p ในสมการที่ (2.5.8) จึงถูกกำหนดใหม่เป็น r_e ซึ่งคำนวณจากลักษณะภายนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถหาค่าได้ ดังนี้

$$r_e = \frac{2V_b}{S_b} = \frac{2 \epsilon}{S_b \rho_b} \quad (2.5.9)$$

เมื่อ S_b = พื้นที่ผิวของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (surface area) ต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก

V_b = ปริมาตรของรู (pore volume) ต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนัก

$$= \frac{\text{(ปริมาตรของช่องว่าง)}}{\text{(ปริมาตรของช่องว่าง) + (ปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา)}}$$

$$= \frac{\text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา}}{\text{(ปริมาตรของช่องว่าง) + (ปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา)}}$$

แทนค่าสมการ (2.5.9) ลงใน (2.5.8) จะได้

$$D_{KA} = \frac{16}{3} \frac{\epsilon}{\rho_b S_b} \sqrt{\frac{RT}{2\tau M_A}} \quad (2.5.10)$$

ส่วนการแพร่บริเวณพื้นผิว (ปากรู) อาจจะเป็นตัวควบคุมขบวนการแพร่ก็ได้ ถ้าหากว่าขนาดของปากรูมีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า เส้นผ่านศูนย์กลางของรูมาก ๆ

สำหรับการพิจารณาการถ่ายเทความร้อน ภายในช่องว่างของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถบอกได้ว่า เมื่อปริมาตรช่องว่างลดลงค่าการถ่ายเทความร้อนจะมากขึ้น ยกตัวอย่างเปรียบเทียบกับเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีขนาดเล็ก (แสดงว่ามีช่องว่างระหว่างเม็ดน้อยกว่า) จะนำความร้อนส่งผ่านถึงกันและกันดีกว่า เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่

2.6 งานวิจัยในอดีต

การศึกษาปฏิกิริยาอัลคิล เลชั่นระหว่างโทลูอีนกับ เมทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซีโอไลต์ในอดีต จะเน้นไปในแนวทางของการปรับปรุงคุณสมบัติของซีโอไลต์ในแง่ของการควบคุมอัตราการแพร่ของสารเคมี แต่ละตัวผ่านช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา (Kaeding W.W. et al.1981), การแลกเปลี่ยนประจุบวก ซึ่งมีตัวเลขออกซิเดชันต่างกัน ซึ่งมีหน้าที่สร้างสมดุลทางประจุไฟฟ้าภายใน

ในโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์ (Hsu.T.S. et al. 1988), การศึกษาถึงปริมาณของโปรตอนในผลึก รวมถึงความรุนแรงของกรดในผลึกนั้น ๆ (Yashima T. et al. 1970) ในการรวบรวมผลงานวิจัยในอดีตครั้งนี้ แบ่งเป้าหมายของการปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้คือ

1. ศึกษาถึงผลของการปรับปรุงขนาดรูของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาถึงผลของการเปลี่ยนแปลงสภาพความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ รวมถึงปริมาณของโปรตอน และอิออนบวก รวมทั้งความรุนแรงของกรดในผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ต่อไปนี้จะ เป็นตัวอย่างของงานวิจัยในอดีต

อัตราการแพร่ของพาราไซลีนมากกว่าเมตาไซลีน และกลูโคไซลีนประมาณ 10,000 เท่า ในปฏิกิริยา ดิสโพรพอร์ชันเนชัน (Disproportionation) ของโทลูอีน บนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพนตาซิล (ZSM-5) ซึ่งได้ปรับปรุงขนาดของรูเรียบร้อยแล้ว (Chen, N.Y. et al 1988)

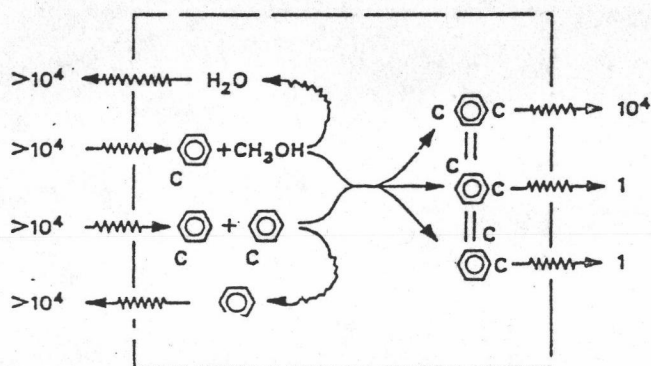
รูปที่ 2.8

การปรับปรุงคุณสมบัติของเพนตาซิล ซึ่งมีโปรตอนเป็นอิออนบวก (HZSM-5) โดยการแลกเปลี่ยนอิออนกับประจุบวกของลิเทียม (Li^+) ผ่านเกลืออะซิเตตของลิเทียม (LiOAc) ผ่านขบวนการแคลซิเนชัน (Calcination) จนผลสุดท้ายได้ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเพนตาซิลซึ่งมีลิเทียมอิออนเป็นอิออนบวก (LiZSM-5) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ไปใช้กับปฏิกิริยา อัลคิลเลชันของโทลูอีนกับ เมทานอลได้ ผลลัพท์เป็นพาราไซลีนร้อยละ 72.3 ของผลลัพท์ ที่เป็นไซลีนทั้งหมด และเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาดิสโพรพอร์ชันเนชันของโทลูอีน ได้ผลลัพท์เป็นพาราไซลีนร้อยละ 47.5 ของผลลัพท์ที่เป็นไซลีนทั้งหมด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านขบวนการปรับปรุงใด ๆ ให้ผลลัพท์เป็นพาราไซลีนเพียงร้อยละ 24.5 เท่านั้น ของทั้งสองปฏิกิริยา (Chu.C. Chium. 1981)

การที่ต้องการที่พาราไซลีนมากที่สุดในผลลัพท์ของปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของโทลูอีนกับ เมทานอล ต้องบังคับให้ปฏิกิริยาเกิดเฉพาะในรูเท่านั้น โดยการขจัดบริเวณกระตุ้นที่พื้นผิวภายนอกให้มากที่สุด โดยใช้ออกไซด์ของโลหะแมกนีเซียม และเบสเช่น ไพริดีน (pyridine) 4-เมทิล

รูปที่ 2.8 กลไกการแพร่ของพาราไซลีนในปฏิกิริยาคิสโปรพอนันเนชันหรือปฏิกิริยา

อัลคิลเลชันด้วยเมทานอลของโทลูอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5



พิบลิบ (4-methylguinoline) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือเพนตาซิล ซึ่งมีโปรตอนเป็นอ็อนบวก นอกจากนี้การลดจำนวนของของบริเวณกระตุ้นก็เป็นผลดีต่อการเพิ่มปริมาณของพาราไซลีนเทียบกับไซลีนตัวอื่น ๆ ด้วย เพราะว่าสามารถลดปฏิกิริยา ไอโซ เมอไรเซชันของพาราไซลีนลงได้ (Yashima. T. et al. 1985)

จากการศึกษาเปรียบเทียบความว่องไวของปฏิกิริยาอัลคิลเลชันของโพลูอินกับ เมธานอลโดยการเปลี่ยนประจุบวกได้ผลเรียงตามลำดับความว่องไวได้ดังนี้, ศึกษาจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟอร์ไรต์แบบ Y (Faujasite type Y), (Yashima. T. et al. 1970)

โซเดียม (Na) < ซิลิกา-อลูมินา (Silica-alumina) < ลิเทียม (Li) <
 สตรอนเทียม (Sr) < แมกนีเซียม (Mg) < แคดเมียม (Cd) <
 แมงกานีส (Mn) < โคบอลต์ (Co) < นิกเกิล (Ni) < ไฮโดรเจน (H) <
 ซีเรียม (Ce) < แลนทานัม (La)