



รายงานผลการวิจัย
ทุนอุดหนุนเพื่อเพิ่มพูนและพัฒนาประสิทธิภาพทางวิชาการ

เรื่อง

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไว

โดย

ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

กันยายน ๒๕๔๐

660.2995
ป621ก

รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ



การพัฒนาตัวเองปฏิบัติการที่ว่องไว

เสนอ

ฝ่ายวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โดย

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

สารบัญ

| | หน้า |
|-------------------|------|
| กิตติกรรมประกาศ | 1 |
| 1. บทนำ | 2 |
| 2. ผลงานที่ผ่านมา | 5 |
| 3. ผลงานที่ค้นพบ | 7 |
| 4. สรุปผล | 33 |
| เอกสารอ้างอิง | 34 |



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ คณะกรรมการส่งเสริมงานวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์ และ เทคโนโลยี เพื่ออุตสาหกรรมและฝ่ายวิจัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ได้ให้การสนับสนุนโครงการ พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่ๆ ขึ้นมาใช้แทนตัวเก่าที่ใช้ในเชิงการค้า ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่เหล่านี้ คาดว่าจะมีความว่องไวเหนือกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่แล้วอย่างน้อยที่สุดมากกว่า 20% ดังนั้นจึง เป็นไปได้ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะสามารถใช้ทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่เดิมในปัจจุบัน

สุดท้าย ผู้วิจัยหวังว่าจากผลการวิจัยครั้งนี้ จะสามารถจดสิทธิบัตรได้อย่างน้อย 1 เรื่อง และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยจะเป็นผู้นำในศาสตร์ทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไปในอนาคต



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. บทนำ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าเป็นศาสตร์ที่สำคัญมากในการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาคิวบิก ตัวเร่งปฏิกิริยาคิวบิกที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาสูง และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งนั้น แต่เดิมการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นศิลปะมากกว่าวิทยาศาสตร์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้งต่างๆ ที่วิธีการเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ผลที่ออกมาอาจไม่เหมือนกัน ทั้งนี้เพราะไม่สามารถควบคุมภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมือนกันทุกๆ ครั้งได้ แต่ปัจจุบันนี้วิทยาการเจริญขึ้น สามารถควบคุมภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ตลอดจนมีเครื่องมือสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทำให้ลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไปทางวิทยาศาสตร์มากขึ้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมมีหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีก็เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละอย่างไป แต่วิธีที่ใช้ทั่วไป มีดังนี้

1. วิธีการเคลือบผิว (Impregnation) เป็นวิธีที่ง่ายและใช้มากที่สุด ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีนี้ทำโดยเติมตัวรองรับ (support) ลงในสารละลายเกลือของสารที่ว่องไว เกลือของสารที่ว่องไวจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นจะทำการสลายเกลือของสารที่ว่องไวด้วย การเผาเหลือ (calcination) เพื่อให้ได้สารที่ว่องไวในรูปของออกไซด์เกาะอยู่บนตัวรองรับ

ตัวรองรับ คือ สารที่มีสมบัติดังต่อไปนี้ ข้อใดข้อหนึ่งหรือทุกข้อ

1. เพิ่มพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. มีความพรุน (porosity) ที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา
3. มีขนาดและความเป็นผลึกที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา
4. ยอมให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถขึ้นรูปเป็นรูปร่างใดๆ ได้ตามต้องการ
5. ทำปฏิกิริยากับสารที่ว่องไวแล้วทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มขึ้น
6. ลดการรวมตัว (sintering) ของสารที่ว่องไว
7. ลดการเกิดเป็นพิษ (poisoning) ของตัวเร่งปฏิกิริยา
8. สามารถยอมให้เกิดการถ่ายเท (spillover) สารเคมี บนผิวมัน
9. มีความแข็งแรงเชิงกลสูง
10. มีความหนาแน่นรวม (bulk density) ที่เหมาะสม
11. สามารถทำให้วัฏภาคที่ว่องไวเกินไป (over active phase) เจือจางลง

12. เป็นแหล่งให้ความร้อนหรือคายความร้อนที่ดี

13. ช่วยลดราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาลง

ตัวรองรับที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ อะลูมินา ในรูปแบบต่างๆ, ซิลิกา, ดินขาว และ แอคติเวทคาร์บอน เป็นต้น

วิธีการเคลือบผิวที่ใช้กันมี 2 วิธีคือ

ก. วิธีการเคลือบผิวแบบเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือของสารที่ว่องไวที่มีปริมาณมากเกินไป ดังนั้นผลต่างของปริมาณเกลือของสารที่ว่องไวก่อนและหลังการเตรียม จะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ

ข. วิธีการเคลือบผิวแบบแห้ง (Dry Impregnation)

วิธีนี้ต้องเตรียมสารละลายของเกลือของสารที่ว่องไวให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

2. วิธีการตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) วิธีนี้มีข้อได้เปรียบกว่าวิธีแรกคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารว่องไวในปริมาณสูงๆ ได้ การตกตะกอนร่วมทำโดยนำสารละลายของเกลือของสารที่ว่องไวกับสารละลายเกลือของตัวรองรับมาผสมกัน จากนั้นจะทำให้ตกตะกอนร่วมกันโดยเติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (precipitating agent) เช่น สารอัลคาไลหรือสารคาร์บอเนต แต่ที่นิยมใช้มากที่สุด คือ โซเดียมคาร์บอเนต หรือ โซเดียมไบคาร์บอเนต จากนั้นจะทำการเผาเกลือแล้ว เพื่อให้ได้สารที่ว่องไวในรูปออกไซด์เกาะอยู่บนตัวรองรับที่มีรูปออกไซด์ ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนร่วม คือ การควบคุมภาวะในระหว่างการเตรียม ภาวะดังกล่าวได้แก่ pH อัตราการผสมและอัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอนตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

หลังจากได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารว่องไวอยู่ในรูปออกไซด์ แล้ว จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว มาทำตามขั้นตอนดังต่อไปนี้ การล้าง, การทำให้แห้ง, การขึ้นรูป และการรีดิวซ์

การล้าง เพื่อกำจัดสารมลทินที่ไม่ต้องการออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำให้แห้ง สามารถทำได้ทั้งในเตาอบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบอุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทั้งนี้ให้แน่ใจว่าน้ำได้ออกจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาจนหมดแล้ว

การขึ้นรูป ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน โดยปกติถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบผิว การขึ้นรูปจะทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับ

รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นแกรนูล (granules) ทรงกลมเม็ดแบน (tablet) หรือ ทรงกระบอก การรีดิวซ์ ทำเพื่อเปลี่ยนรูปสารที่ว่องไวที่อยู่ในรูปของออกไซด์ให้อยู่ในรูปของสารที่ว่องไว การรีดิวซ์สามารถทำได้ทั้งในเครื่องปฏิกรณ์ ก่อนที่จะให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยา หรือทำภายในเตาเผาที่มีการควบคุมอุณหภูมิ อุณหภูมิในการรีดิวซ์ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่ว่องไวปกติสำหรับโลหะหมู่ VIII B ในตารางธาตุ อุณหภูมิในการรีดิวซ์จะอยู่ในช่วง 300-600 °C แก๊สที่ใช้ในการรีดิวซ์ได้แก่แก๊สที่มีสมบัติเป็นสารรีดิวซ์ ที่ควรใช้คือ แก๊ส H₂ หรือ แก๊สผสมของมัน

นอกจากการเติมสารที่ว่องไวลงในตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว บางครั้งจะมีการเติมสารเสริม (promoter) และสารปรับสภาพ (modifier) ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

สารเสริม คือ สารที่ทำหน้าที่ในการช่วยทำให้ความว่องไว (activity) และ/หรือการเลือกเกิด (selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาดียิ่งขึ้น ปริมาณของสารเสริมจะมากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารที่ว่องไว นอกจากนี้สารเสริมยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารว่องไวในตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย

สารปรับสภาพ คือ สารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อปรับสภาพทางเคมี และทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น ตัวอย่างเช่น สารที่ทำให้ความเป็นกรดของตัวรองรับลดลง สารที่ช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นรูปได้ดี เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาครั้งนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีธาตุหมู่ IB ในตารางธาตุ (Periodic Table of Element) ผสมกับธาตุ หรือสารประกอบของโลหะทรานซิชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวนี้อาจมีตัวรองรับ หรือไม่มี อาจมีสารปรับสภาพหรือไม่ก็ได้ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่องไวเพิ่มขึ้นโดยใช้ออกซิเจนและ/หรือสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปใช้งาน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. ผลงานที่ผ่านมา

ในปี พ.ศ. 2517 บริษัท METALLGES AG ได้เปิดเผยถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย Cu เป็นสารหลักและมีออกไซด์หรือคาร์บอนเนตของโลหะ Zn, Mn, Mg, Ca, Al, Ti และ/ หรือ Cr ประกอบ ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ก่อหน้าไปทำปฏิกิริยาผลิต H_2 จากไอผสมของ MeOH กับไอน้ำ จะมีการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ว่องไวด้วย H_2 ที่ $200^\circ C$

ในปี พ.ศ. 2519 ของ บริษัท ZAPOROZH KREMNIPO ได้เปิดเผยถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Si-Cu สำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ออร์แกโนคลอโรซิลเลน (organo-chloro-silane) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้อากาศ, ไอน้ำ, ออกซิเจน หรือแก๊สผสมของมันช่วยในการกระจายตัวของ Cu และ Si เพื่อให้ได้ออกซิเดชันตามต้องการ

ในปี พ.ศ. 2524 นาย BARNETT ALLAN E และ นาย CARTER JAMES L ได้เปิดเผยถึงการใช้ Cu ในปริมาณน้อยไปเสริมตำแหน่งที่ว่องไว (active site) ของนิกเกิลที่เป็นก้อน (massive nickel) โดยใช้ Cu 2-10% โดยน้ำหนักและ Ni 25-50% โดยน้ำหนัก ก่อหน้าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไปใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบอินทรีย์ จะทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศของแก๊สรีดิวซ์ที่อุณหภูมิในช่วง $75-400^\circ C$

ในปี พ.ศ. 2525 ของบริษัท ASAHI CHEMICAL IND ได้เปิดเผยถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแอสโลจินเตดคอปเปอร์ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 1-20 เมื่อเทียบกับ Pt โดยใช้ในการเตรียมไดเอสเตอร์ของกรดไดคาร์บอกซิลิก (dicarboxylic acid diester) จากปฏิกิริยาของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวกับ CO และแอลกอฮอล์กับแก๊สที่มีโมเลกุลของออกซิเจนภายใต้ความดัน 5-300 กก/ซม³ อุณหภูมิ 20-200 °C โดยได้ใช้แก๊สที่มีโมเลกุลของออกซิเจนเป็นสารตั้งต้นที่โดยมิได้ใช้แก๊สที่มีโมเลกุลที่มีออกซิเจนอยู่ด้วย เป็นสารกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยาว่องไวเพิ่มขึ้นก่อก่อนนำไปใช้ในปฏิกิริยา

ในปี พ.ศ. 2527 นาย Grasshoff E. และคณะ ได้เปิดเผยถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd ที่มีสารเสริมคือ Cu, Ni, Ag กับปฏิกิริยาซีเล็กทีฟไฮโดรจิเนชันของอะเซทิลีนที่ปนอยู่ในเอทิลีน พบว่ามีการสูญเสียเอทิลีนน้อยลง ขณะเดียวกัน stability ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



ในปี พ.ศ. 2532 นาย DE THOMAS WALDO และ นาย TAYLOR PAUL D ได้เปิดเผยถึงการนำ Cu 8-40% โดยน้ำหนัก ร่วมกับ Pd 0.05-5% โดยน้ำหนัก หรือส่วนผสมของ Pd กับโลหะอื่นที่มีน้ำหนักอะตอมมากกว่า 100 และผสมร่วมกับโลหะอัลคาไล หรืออัลคาไลเอิร์ธ 1.5-10% โดยน้ำหนัก โดยมีตัวรองรับ คือ แมกนีเซียมซิติเลต ในปริมาณประมาณ 45-97% ของน้ำหนักทั้งหมด ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแลคโตน (lactones) เป็นไดออล (diols) โดยมีได้ระบุว่ามีการใช้ออกซิเจนหรือสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ว่องไวเพิ่มขึ้นก่อนนำไปใช้งาน

ในปี พ.ศ. 2533 สิทธิบัตรเลขที่ HU T51932 ออกเมื่อวันที่ 28 มิถุนายน พ.ศ. 2533 ของนาย MALLAT T และคณะ ได้เปิดเผยถึงวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Cu ในบรรยากาศรีดิวซ์ โดยทำปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์และตัวทำละลายชนิดมีขั้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย Pd 0.1-20% อะตอม เมื่อเทียบกับ Pd อุณหภูมิของบรรยากาศรีดิวซ์อยู่ระหว่าง 0 °C ถึงจุดเดือดของกรดอินทรีย์ (ซึ่งมี pH น้อยกว่า 5) และตัวทำละลายชนิดมีขั้ว

ในปี พ.ศ. 2536 บริษัท UBE INDUSTRIES ได้เปิดเผยถึงการนำตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Cu ในปฏิกิริยาออกซิเดทีฟคัปปลิง (oxidative coupling) ของเอสเทอร์ของกรดฟาลาติก (phthalic acid ester) และออกซิเจน เพื่อเตรียมเอสเทอร์ของกรดไบฟีนิลเทตระคาร์บอกซิลิก (biphenyltetracarboxylic acid) โดยได้ใช้ออกซิเจนเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา มิได้ใช้ออกซิเจนเพื่อช่วยกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ว่องไวเพิ่มขึ้นก่อนนำไปใช้งาน

จะเห็นได้ว่าจนถึงปัจจุบันนี้ยังไม่มีการใช้ออกซิเจนและหรือสารที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย เพื่อกระตุ้นให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ว่องไวเพิ่มขึ้นก่อนนำไปใช้งาน อย่างไรก็ตาม ในทางอุตสาหกรรมยังมีความต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงขึ้น และมีสมบัติอื่นที่ดียิ่งขึ้นกว่าในปัจจุบัน



3. ผลงานที่ค้นพบ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ส่วนที่ 1

การปรับปรุง และ/หรือ ดัดแปร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย
โลหะหมู่ I B และโลหะทรานซิชัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ขณะนี้ได้พัฒนา และปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยธาตุหมู่ I B และโลหะทรานซิชัน ขึ้นใหม่ 5 ตัว รายละเอียดต่างๆจะแสดงดังต่อไปนี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบเลือกเกิดของอะเซทิลีน

a. ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า

G-58D/C31-1B(Pd = 0.018 wt%, Ag = 0.045 wt%) ขนาด 40/60 mesh

เครื่องมือทดลอง Quartz reactor เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 mm

วิธีการทดลอง การทดลองแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานตามปกติ

ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 g นำมาใส่ใน Quartz reactor เพิ่มอุณหภูมิเป็น 100 °C ด้วย Ar รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาใน H₂ ด้วยอัตราไหล 100 cc/min นาน 2 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิจน ถึง 60 °C ด้วย Ar เริ่ม run reaction โดยให้สายป้อนไหลผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ในระหว่างการทดลองจะทำการดึงตัวอย่าง ในปริมาณ 1 cc บริเวณทางออกของเครื่อง ปฏิกรณ์ และ ดึงตัวอย่างสายป้อนตรงทางเข้าด้วยปริมาณเดียวกัน เพื่อนำมาวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ ด้วย GC

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงาน

ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 g นำมาใส่ใน Quartz reactor เพิ่มอุณหภูมิเป็น 100 °C ด้วย Ar รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาใน H₂ ด้วยอัตราไหล 100 cc/min นาน 2 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิจน ถึง 90 °C ด้วย Ar ฉีด N₂O ปริมาณ 5 µl ลดอุณหภูมิเป็น 60 °C ด้วย Ar เริ่ม run reaction โดยให้ สายป้อนไหลผ่านเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ในระหว่างการทดลองจะทำการดึง ตัวอย่าง ในปริมาณ 1 cc บริเวณทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ และ ดึงตัวอย่างสายป้อนตรงทางเข้า ด้วยปริมาณเดียวกัน เพื่อนำมาวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วย GC

หมายเหตุ

- ภาวะการทดลอง

อัตราไหลของสายป้อน :

| | | |
|----------|-----|--------|
| Reactant | 30 | cc/min |
| Argon | 30 | cc/min |
| Hydrogen | 100 | cc/min |

อุณหภูมิ

| | | |
|----------------------------|-----|----|
| Reaction | 60 | °C |
| Reduction | 100 | °C |
| N ₂ O injection | 90 | °C |

- องค์ประกอบของสายป้อน

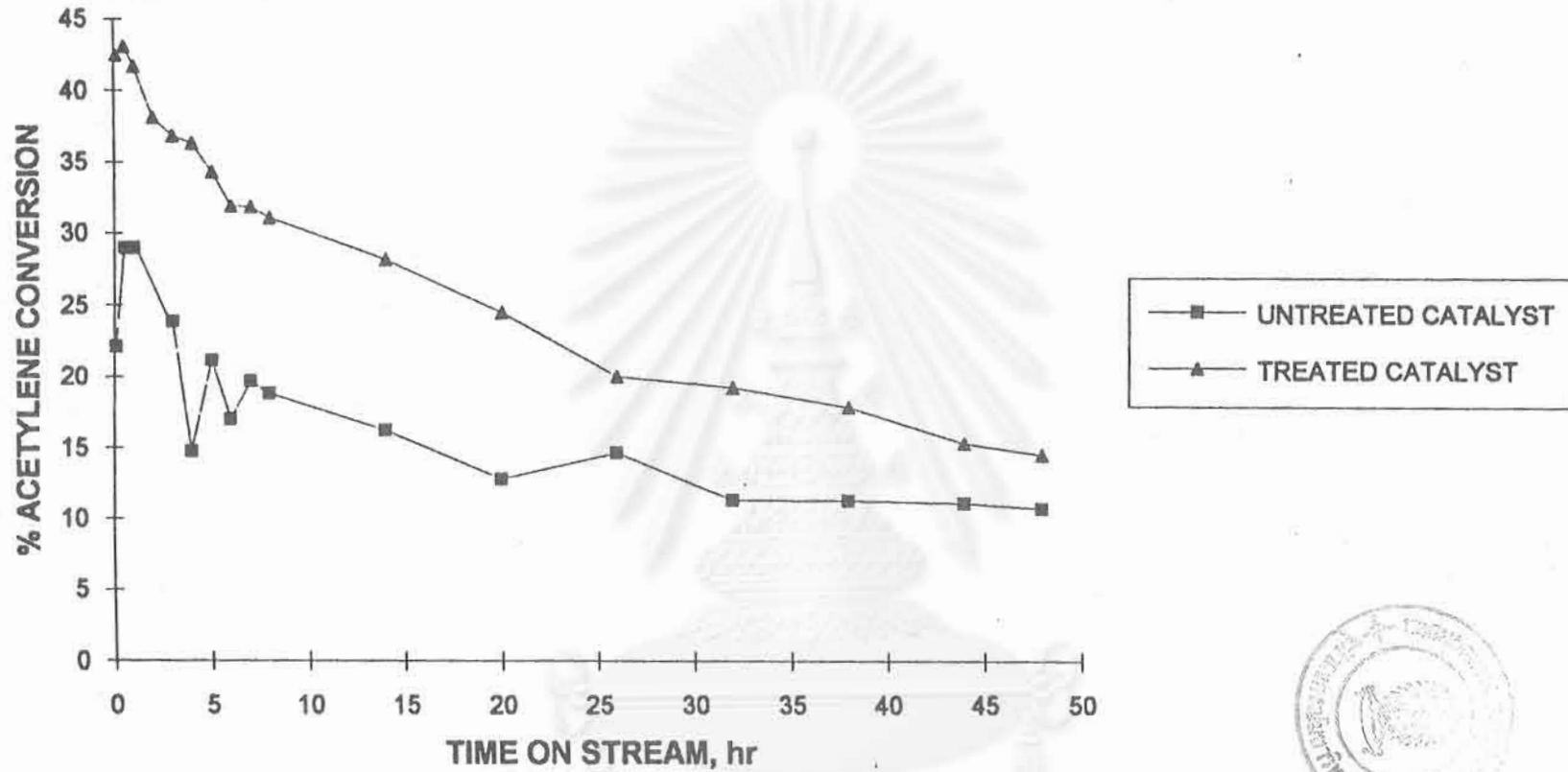
Hydrogen 0.8%, Acetylene 0.3% ที่เหลือเป็น ethylene

b. ผลของการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา (ดูรูปที่ 1 และ 2 ตามลำดับ)

จากรูปพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า หลังจากกระตุ้นด้วย N₂O ในปริมาณที่เหมาะสม จะมีความว่องไวเพิ่มขึ้นเกือบ 100% นอกจากนี้ยังได้เอทิลีนเพิ่มขึ้นมากกว่า 1 เท่าอีกด้วย (ดูรูป 2)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FIGURE 1: SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE



OPERATING CODITIONS: REACTION TEMPERATURE 60 °C , TIME 48 hr

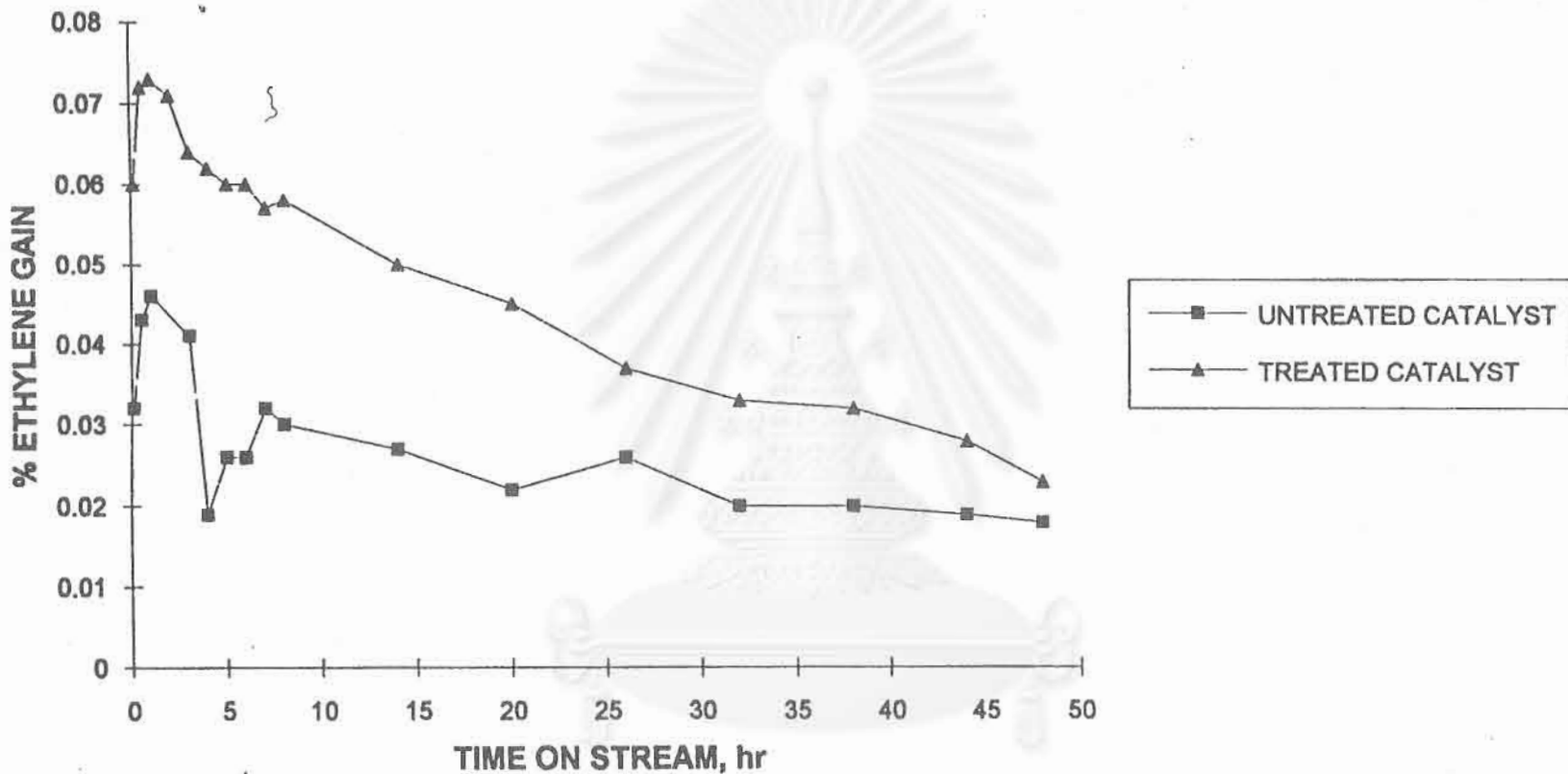
REDUCTION TEMPERATURE 100 °C , TIME 2 hr

GHSV 7000 h⁻¹

AMOUNT OF N₂O 5 μl



FIGURE 2: SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE



OPERATING CODITIONS: REACTION TEMPERATURE 60 °C , TIME 48 hr

REDUCTION TEMPERATURE 100 °C , TIME 2 hr

GHSV 7000 h⁻¹

AMOUNT OF N₂O 5 μl

2. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้าสำหรับปฏิกิริยาการผลิตเมทานอล

a. ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า

MK - 101 (Cu/Zn) ของบริษัท Haldor Tops e

วิธีการทดลอง แบ่งการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานตามปกติ

1.1 ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา MK - 101 ปริมาณ 1 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์

1.2 เปิดแก๊สไนโตรเจน ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา และ เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 250 °C ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมงที่ความดัน 1 บรรยากาศ

1.3 ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย 10% H₂ ใน N₂ ที่อุณหภูมิ 250°C ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

1.4 ผ่านแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน CO/H₂ = 33/67 ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีภาวะการปฏิบัติการดังนี้

ความดัน 20 บรรยากาศ, ความเร็วเชิงสเปซ = 17,000 h⁻¹

อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ 400 °C ตามลำดับ

1.5 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในตาราง 1

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงาน

2.1 ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา MK - 101 ปริมาณ 1 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์

2.2 เปิดแก๊สไนโตรเจน ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา และ เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึง 250 °C ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมงที่ความดัน 1 บรรยากาศ

2.3 ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย 10% H₂ ใน N₂ ที่อุณหภูมิ 250°C ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2.4 ลดอุณหภูมิลงถึง 90 °C โดยใช้ N₂ แล้วฉีด N₂O ปริมาตร 2.4 cc ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5 ผ่านแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วน CO/H₂ = 33/67 ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีภาวะการปฏิบัติการดังนี้

ความดัน 20 บรรยากาศ, ความเร็วเชิงสเปซ = $17,000 \text{ h}^{-1}$

อุณหภูมิ 250, 300, 350 และ $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ

2.6 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในตาราง 1

ตาราง 1 แสดงการเปรียบเทียบความว่องไว และ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานตามปกติกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงาน

| Temp(C) | 250 | | 300 | | 350 | | 400 | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | A | B | A | B | A | B | A | B |
| Conversion(%) | 4.48 | 6.81 | 6.67 | 7.95 | 9.58 | 9.46 | 11.13 | 7.99 |
| Selectivity(%) | 62.26 | 54.01 | 61.97 | 97.50 | 57.37 | 61.13 | 62.44 | 31.65 |
| YPP(%) | 2.79 | 3.68 | 4.15 | 7.72 | 5.50 | 5.78 | 6.95 | 2.53 |

หมายเหตุ : A = ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานตามปกติ

B = ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงาน

b. ผลการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา MK - 101

จากตาราง 1 จะพบว่า หลังจากการฉีด N_2O ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา MK - 101 จะทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สำหรับช่วงอุณหภูมิไม่เกิน $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MK - 101 จะเพิ่มขึ้นหลังจากฉีด N_2O ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา MK - 101 ในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$

3. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา Copper chromite สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมเอทานอลจากอะเซทาลดีไฮด์

a. ตัวเร่งปฏิกิริยา copper chromite (เตรียมขึ้นเองโดยอาศัยสูตรจากสิทธิบัตรต่างประเทศ)

องค์ประกอบตัวเร่งปฏิกิริยา

| | | | |
|-----------|---|-------|---|
| CuO | = | 43% | |
| | | | 20% ของ Al_2O_3 |
| Cr_2O_3 | = | 45% | |
| Cu | = | 13.8% | (เตรียมโดยใช้ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) |
| Cr | = | 6.2% | (เตรียมโดยใช้ $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) |
| Al_2O_3 | = | 80% | |

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ใช้ Al_2O_3 เป็นตัวรองรับ โดยมีขนาดเท่ากับ 40/60 mesh ล้างตัวรองรับด้วยน้ำกลั่น แล้วอบแห้งที่ $110\text{ }^{\circ}C$ ซ้ำมคืน จากนั้นทำการเผาเหลือเถ้า ที่ $300\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. เตรียมสารละลายเชิงซ้อนของโลหะ
3. เคลือบฝังสารละลายเชิงซ้อนของโลหะลงในตัวรองรับ
4. อบแห้งตัวรองรับที่เคลือบฝังแล้วที่ $110\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. เผาเหลือเถ้าตัวรองรับที่เคลือบฝังแล้วที่ $350\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

b. การทดลอง

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานตามปกติ
 - 1.1 ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์
 - 1.2 รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H_2 ที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
 - 1.3 ผ่าน H_2 และ อะเซทาลดีไฮด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยควบคุมปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}C$ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในกราฟรูป 3



2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงาน แบบ 1

2.1 ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์

2.2 รีดิวิซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H_2 ที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.3 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเย็นลงโดยใช้อากาศ

2.4 ผ่าน H_2 และ อะเซทาลดีไฮด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยควบคุมปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}C$ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์ห้ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในกราฟรูป 3

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงาน แบบ 2

3.1 ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์

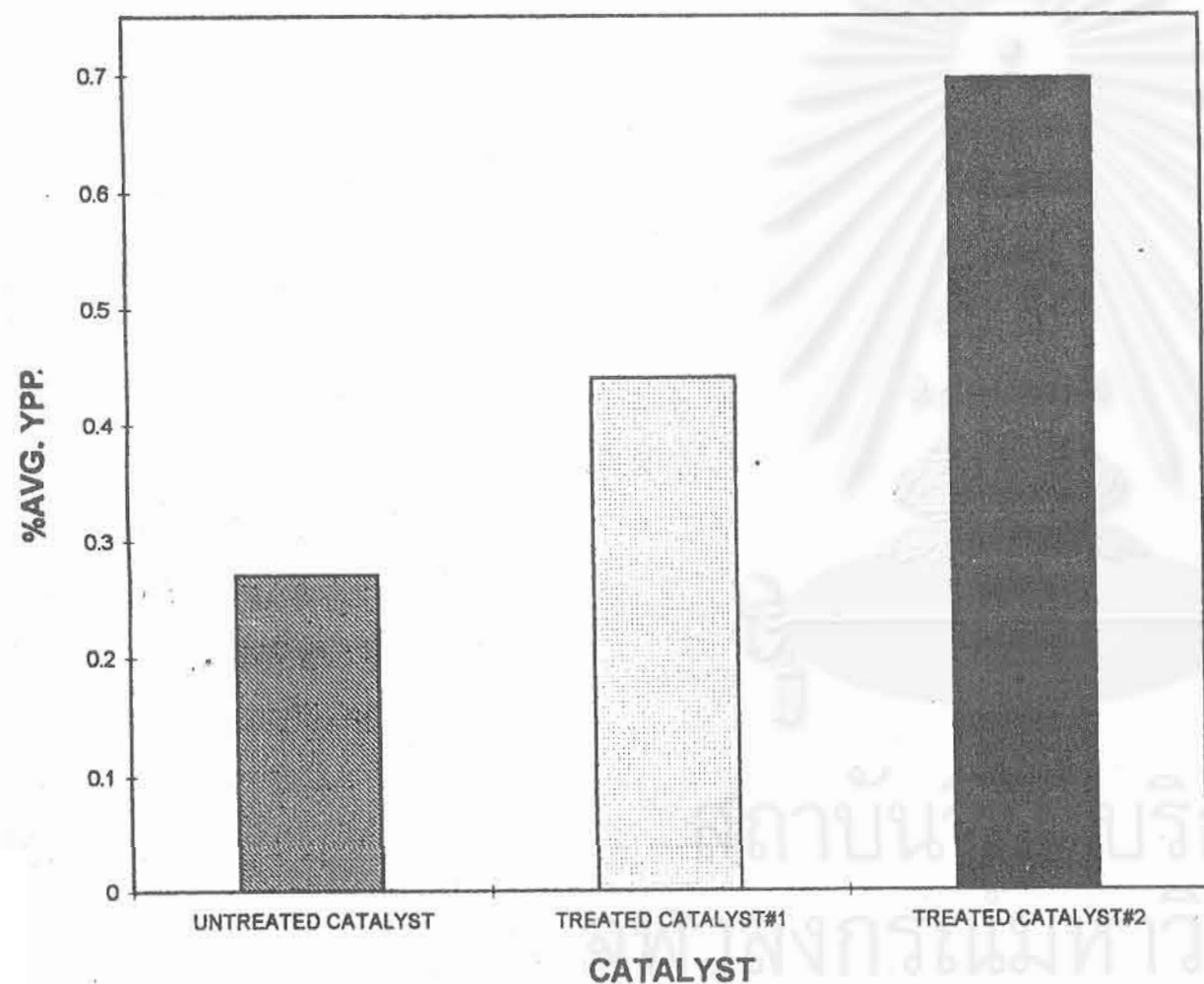
3.2 รีดิวิซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H_2 ที่อุณหภูมิ $150\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเย็นลงแล้วฉีด N_2O 30 μl บนตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4 ผ่าน H_2 และ อะเซทาลดีไฮด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยควบคุมปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $190\text{ }^{\circ}C$ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาวิเคราะห์ห้ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในกราฟรูป 3

จากกราฟรูป 3 จะเห็นได้ชัดว่า การผ่านอากาศหรือ N_2O บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการรีดิวิซ์ จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพสูงขึ้นอย่างชัดเจน

FIG.3 HYDROGENATION OF ACETALDEHYDE TO ETHANOL



■ UNTREATED CATALYST

□ TREATED CATALYST#1

■ TREATED CATALYST#2

UNTREATED CAT. : COPPER CROMITE # 0.2 g

TREATED CAT.#1 : COPPER CROMITE + AIR FLOW

60 CC/MIN, at ROOM TEMP. for 1 Hr

TREATED CAT.#2 : COPPER CROMITE with 30 μ l of N_2O

at 90 C (REDUCTION TEMP. 500 C,

TIME 1.5 Hr)

OPERATING CONDITIONS:

REACTION TEMP. 190 C, TIME 1 Hr

REDUCTION TEMP. 150 C, TIME 2 Hr

HYDROGEN FLOW RATE 60 CC/MIN

4. ปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา copper chromite สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเบนซีน

a. ตัวเร่งปฏิกิริยา copper chromite (เตรียมขึ้นเองโดยอาศัยสูตรจากสิทธิบัตรต่างประเทศ)
องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

| | | |
|-------------------------|-------|--|
| Cu | 5.3% | (เตรียมโดยใช้ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) |
| Ni | 5.4% | (เตรียมโดยใช้ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) |
| Cr | 2.5% | (เตรียมโดยใช้ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) |
| Na | 1.1% | (Na มาจาก $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) |
| Al_2O_3 | 85.7% | |

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ใช้ Al_2O_3 ขนาด 40/60 mesh เป็นตัวรองรับ โดยก่อนนำไปใช้งานจะล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วอบแห้งที่ 110°C ซ้ำมคืนจากนั้นทำการเผาเหลือเถ้าที่ 300°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. เตรียมสารละลายเชิงซ้อนของโลหะ
3. เคลือบฝังสารละลายเชิงซ้อนของโลหะในตัวรองรับ
4. อบแห้ง ตัวรองรับที่เคลือบฝังแล้วที่ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
5. เผาเหลือเถ้าตัวรองรับที่เคลือบฝังแล้วที่ 400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

b. การทดลอง

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานตามปกติ

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา copper chromite 50 mg นำมาบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์รีดิทซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย $10\% \text{H}_2$ ที่ 150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นผ่านเบนซีน พร้อม H_2 เข้าในเครื่องปฏิกรณ์ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง วัด % การเปลี่ยนแปลงของเบนซีน ไปเป็นไซโคลเฮกเซน ผลลัพธ์แสดงในรูป 4.

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงาน แบบ 1

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา copper chromite 50 mg นำมาบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ รีดิทซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย $10\% \text{H}_2$ ที่ 150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อากาศนาน 1

ชั่วโมง แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150°C แล้วผ่านแก๊ส H_2 และเบนซีน เข้าทำปฏิกิริยากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัด % การเปลี่ยนแปลงของเบนซีนไปเป็นไซโครเฮกเซน ผลลัพธ์ดังแสดงในรูป 4

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงานแบบ 2

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา copper chromite 50mg นำมาบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ รีดิวิซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย 10% H_2 ที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิลงเหลือ 90°C แล้วฉีด N_2O ปริมาณ 30 μL จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150°C แล้วผ่านแก๊ส H_2 และเบนซีน เข้าทำปฏิกิริยากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัด % การเปลี่ยนของเบนซีนไปเป็นไซโครเฮกเซนผลลัพธ์แสดงในรูปที่ 4

4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดัดแปรการทำงานแบบ 3

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา copper chromite 50mg นำมาบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์รีดิวิซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย 10% H_2 ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิลงเหลือ 90°C แล้วฉีด N_2O ปริมาณ 30 μL จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150°C แล้วผ่านแก๊ส H_2 และเบนซีน เข้าทำปฏิกิริยากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัด % การเปลี่ยนของเบนซีนไปเป็นไซโครเฮกเซนผลลัพธ์แสดงในรูปที่ 4

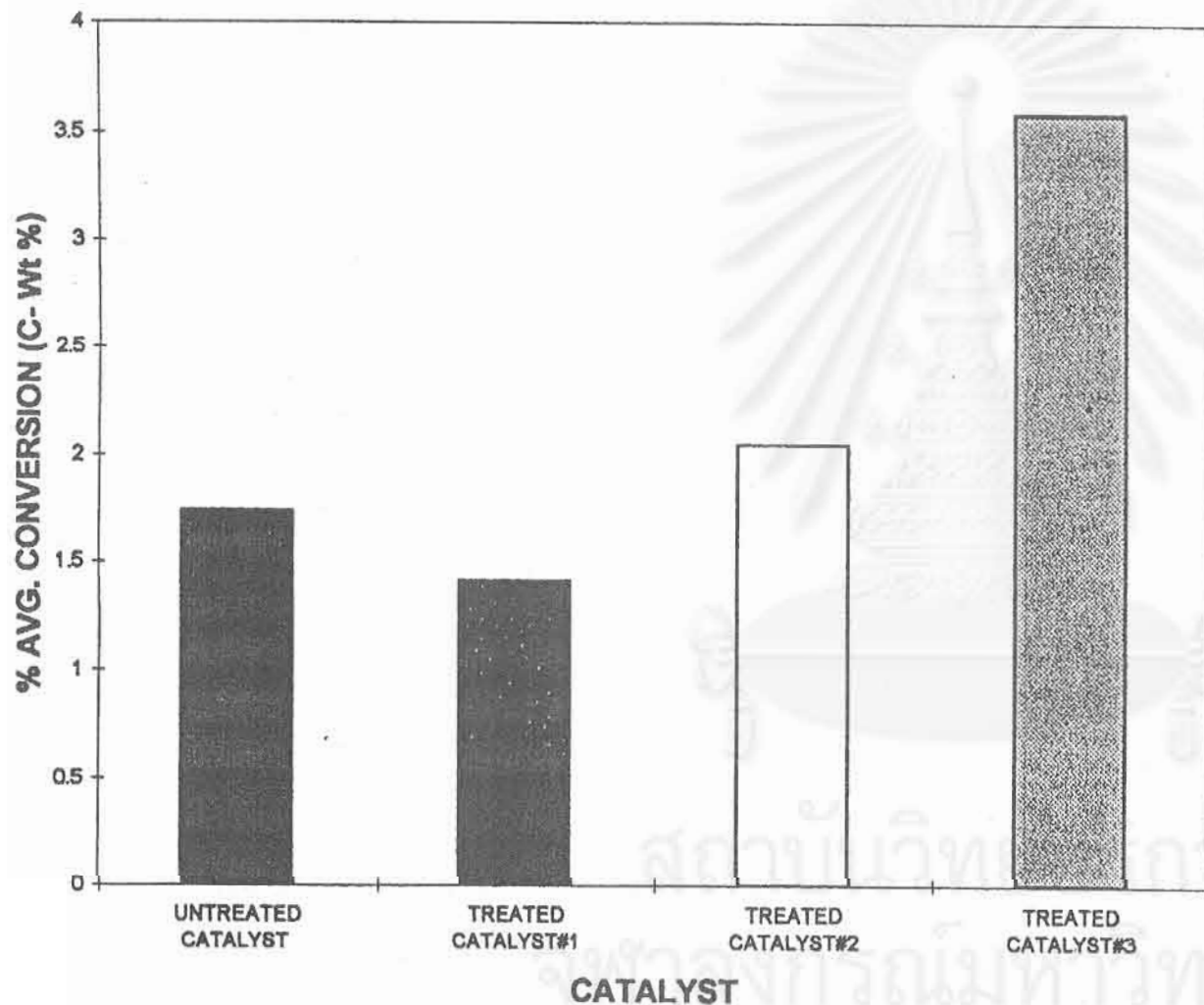
c. ผลการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูป 4 จะพบว่า

1. อากาศไม่ได้ช่วยในการปรับปรุงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา Copper chromite แต่อย่างใด
2. การใช้ N_2O หลังจากรีดิวิซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยา copper chromite จะช่วยเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีที่รีดิวิซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 500°C

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FIG. 4 HYDROGENATION OF BENZENE



- UNTREATED CATALYST
- TREATED CATALYST#1
- TREATED CATALYST#2
- ▨ TREATED CATALYST#3

UNTREATED CAT. : COPPER CROMITE # 0.05 g

TREATED CAT.#1 : COPPER CROMITE + AIR FLOW

60 CC/MIN, at ROOM TEMP. for 1 Hr

TREATED CAT.#2 : COPPER CROMITE with 30 μ l of N_2O

at 90 C

TREATED CAT.#3 : COPPER CROMITE with 30 μ l of N_2O

at 90 C (REDUCTION TEMP. 500 C,

TIME 1.5 Hr)

OPERATING CONDITIONS:

REACTION TEMP. 150 C, TIME 1 Hr

REDUCTION TEMP. 150 C, TIME 2 Hr

HYDROGEN FLOW RATE 60 CC/MIN

UNIVERSITATIS SUKSES
FACULTAS KIMIA
JL. KAMPUS SUKSES
BUNYANREJO, SUKSES

5. การดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของเบนซีน

ได้ทำการดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล โดยเติมโลหะทองแดงในปริมาณเพียงเล็กน้อยลงในตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วผ่านแก๊ส N_2O ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ดัดแปรแล้ว

a. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

1. เตรียมสารละลายนิกเกิลในเตรท
2. เคลือบฝังนิกเกิลในเตรทลงบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีน้ำหนัก 2 กรัม
3. อบตัวรองรับที่เคลือบฝังด้วยนิกเกิลในเตรทที่ $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. เผาเหลือแก้วตัวรองรับที่เคลือบฝังด้วยนิกเกิลในเตรทที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีนิกเกิลอยู่ 8%

b. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3% Cu 8% Ni/ Al_2O_3

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามวิธีดังข้อ a.
2. เคลือบฝัง คอปเปอร์ในเตรท ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล
3. อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบฝังด้วย คอปเปอร์ในเตรทที่ $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. เผาเหลือแก้ว ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่เคลือบฝังด้วยคอปเปอร์ในเตรทที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ที่ดัดแปรด้วยทองแดง โดยมีทองแดงอยู่ 0.3%

c. การทดลอง

1. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา 50 mg นำมาบรรจุด้วยเครื่องปฏิกรณ์ รีดิคซ์ด้วย 10% H_2 ที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิลงเหลือ $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ แล้วฉีด N_2O 27 μl ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ แล้วผ่านแก๊ส H_2 พร้อมเบนซีน เข้าทำปฏิกิริยากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งเก็บที่ช่วงเวลาต่าง ๆ มาหาค่าเฉลี่ยของ % การเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นไซโคลเฮกเซน ผลลัพธ์แสดงในรูป 5

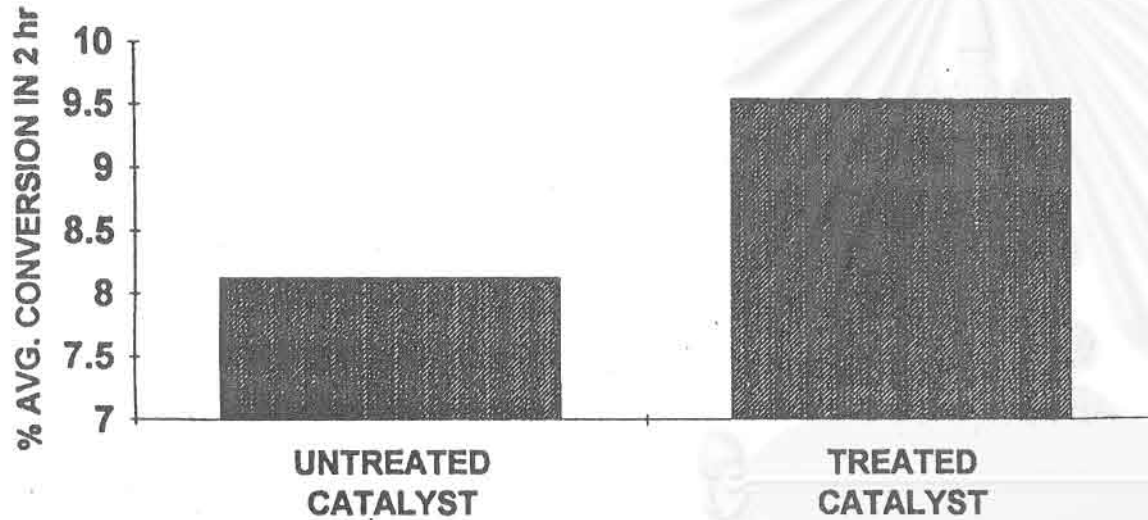
d. ผลของการตัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูป 5 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ตัดแปรด้วยทองแดงเพียงเล็กน้อย และใช้ N_2O กระตุ้นให้ว่องไวยิ่งขึ้นก่อนการใช้งาน จะให้ความว่องไวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลแบบธรรมดา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDROGENATION OF BENZENE TO CYCLOHEXANE #TU061294



OPERATING CODITIONS:

REACTION TEMPERATURE 100 °C , TIME 2 hr

REDUCTION TEMPERATURE 400 °C , TIME 1.5 hr

MIXTURE FLOWRATE 60 cm³/min

AMOUNT OF N₂O 27 μl

FIGURE 5 : การเปรียบเทียบความว่องไวของ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ได้ตัดแปรด้วย
ทองแดงเพียงเล็กน้อย



ส่วนที่ 2

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย โลหะหมู่ IA และโลหะทรานซิชัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ได้พยายามดัดแปรตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IA และโลหะทรานซิชัน นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3% Pt-0.3%Sn-0.6%Na/Al₂O₃ พบว่าเมื่อผ่าน N₂O บนตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งานในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีน กลับทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

a. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3% Pt-0.3%Sn-0.6%Na/Al₂O₃ ทำได้ดังนี้

1. ใช้ Al₂O₃ ขนาด 60/80 mesh เป็นตัวรองรับ โดยล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วอบที่ 110 °C ช้ามคืน จากนั้นทำการเผาเหลือเถ้าที่ 300 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. เตรียมสารละลายเชิงซ้อนของโลหะ Pt และ Sn
3. ทำการเคลือบฝังสารละลายเชิงซ้อนของโลหะ Pt และ Sn บนตัวรองรับ Al₂O₃
4. ทำการเผาเหลือเถ้าของตัวรองรับที่เคลือบฝังด้วยสารละลายเชิงซ้อนของโลหะ Pt และ Sn
5. ทำการเคลือบผิวอีกครั้งด้วยสารละลายโลหะ Na
6. ทำการเผาเหลือเถ้าของตัวรองรับที่เคลือบผิวด้วยสารละลายโลหะ Na จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3% Pt-0.3%Sn-0.6%Na/Al₂O₃

b. การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3% Pt-0.3%Sn-0.6%Na/Al₂O₃

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานตามปกติ

- 1.1 ชั่งตัวเร่งประมาณ 0.1 g ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
- 1.2 รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H₂ ที่ 500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 1.3 ผ่าน 20% C₃H₈ และ H₂ ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้อัตราส่วนของ H₂/HC = 1.0 และอุณหภูมิของปฏิกิริยาเท่ากับ 640 °C วัดผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในตาราง 2

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดัดแปรการทำงาน

- 2.1 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 g ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์
- 2.2 รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย H₂ ที่ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2.3 ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงแล้วฉีด O₂ 2 CC ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4 เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เป็น 640 °C แล้วผ่านแก๊ส 20% C₃H₈ และ H₂ ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยให้อัตราส่วนของ H₂/HC = 1.0 วัดผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในตาราง 2

ตาราง 2 การเปรียบเทียบประสิทธิผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3% Pt-0.3%Sn-0.6%Na /Al₂O₃ ที่ทำงานปกติ และที่ดัดแปรการทำงานด้วย O₂

| Time on Stream (min) | ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำงานตามภาวะปกติ | | | ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งดัดแปรการทำงานด้วย O ₂ | | |
|----------------------|--------------------------------------|--------|--------|---|--------|--------|
| | Conv.(%) | Sel(%) | YPP | Conv.(%) | Sel(%) | YPP |
| 5 | 49.40 | 77.44 | 0.3825 | 46.95 | 79.70 | 0.3742 |
| 10 | 44.46 | 77.90 | 0.3465 | 43.28 | 80.08 | 0.3466 |
| 20 | 40.55 | 75.09 | 0.3045 | 38.97 | 77.92 | 0.3037 |
| 30 | 39.96 | 73.61 | 0.2942 | 37.61 | 76.26 | 0.2868 |
| 40 | 39.82 | 72.15 | 0.2873 | 37.47 | 73.61 | 0.2758 |

c. การทดสอบ

แม้ว่าการผ่านแก๊ส O₂ ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยให้ค่าการเลือกเกิด selectivity ของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้นก็ตาม แต่กลับพบว่าประสิทธิผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3% Pt-0.3%Sn-0.6%Na/Al₂O₃ ลดลง

ส่วนที่ 3

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB และโลหะ rare earth



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ได้พยายามดัดแปร ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB และโลหะ rare earth โดยใช้โลหะหมู่ IB เป็น Cu และโลหะทรานซิชันเป็น Ce, Pr, Nd, Sm, Gd และ Tb ด้วยองค์ประกอบต่างๆดังนี้

1. 1.13%Cu - 1%Ce/Al₂O₃
2. 2%Cu - 0.25%Pr/Al₂O₃
3. 2%Cu - 1%Pr/Al₂O₃
4. 2%Cu - 4%Pr/Al₂O₃
5. 2%Cu - 4%Nd/Al₂O₃
6. 2%Cu - 4%Sm/Al₂O₃
7. 2%Cu - 0.25%Gd/Al₂O₃
8. 2%Cu - 1%Gd/Al₂O₃
9. 2%Cu - 0.25%Tb/Al₂O₃
10. 2%Cu - 1%Tb/Al₂O₃

พบว่าเมื่อผ่าน N₂O หรืออากาศบนตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการใช้งานในปฏิกิริยาการสังเคราะห์เมทานอล จะให้ประสิทธิผลของตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งเพิ่มขึ้นหรือลดลง แตกต่างกันไป โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

a) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB และโลหะ rare earth ยกตัวอย่างเช่น 1.31%Cu - 1%Ce/Al₂O₃ ทำได้ดังนี้

1. ใช้ Al₂O₃ ขนาด 40/60 mesh เป็นตัวรองรับ โดยล้างด้วยน้ำกลั่นแล้วอบแห้งที่ 110 °C ซ้ำมคิน จากนั้นทำการเผาเหลือเถ้าที่ 300 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2. เตรียมสารละลายเชิงซ้อนของโลหะ Cu และ Ce

3. ทำการเคลือบฝังสารละลายเชิงซ้อนของโลหะ Cu และ Ce บนตัวรองรับ Al₂O₃

4. ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สผสม 10%H₂/N₂ ที่ 500 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.31%Cu - 1%Ce/Al₂O₃

หมายเหตุ

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ สามารถเตรียมได้เหมือนกับวิธีข้างต้น แตกต่างกันที่การเตรียมสารละลายเชิงซ้อนของโลหะให้ได้ตามต้องการเท่านั้น

b) การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB และโลหะ rare earth

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานตามปกติ

1.1 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1 g ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์

1.2 รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สผสม 10% H₂ ใน N₂ ที่ 300 °C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง

1.3 ผ่าน CO และ H₂ ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้อัตราส่วนของ CO/H₂ = 0.33 และอุณหภูมิปฏิกิริยาเท่ากับ 300 °C และ 350 °C ทั้งไว้ 10 นาที วัดผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในตาราง 3

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดัดแปรการทำงาน

2.1 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1 g ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์

2.2 รีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สผสม 10% H₂ ใน N₂ ที่ 300 °C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง

2.3 ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงแล้วฉีด N₂O หรืออากาศลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4 เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เป็น 300 °C หรือ 350 °C แล้วผ่าน CO และ H₂ ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้อัตราส่วนของ CO/H₂ = 0.33 ทั้งไว้ 10 นาที วัดผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟี ผลลัพธ์แสดงในตาราง 3

ตาราง 3 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB และโลหะ rare earth ที่ทำงานปกติและที่ดัดแปรการทำงาน

| ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา | อุณหภูมิของปฏิกิริยา (c) | ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำงานตามภาวะปกติ | | | ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งดัดแปรการทำงานด้วย N ₂ O หรืออากาศ | | |
|--|--------------------------|--------------------------------------|-------|-------|---|-------|-------|
| | | Conv% | Sel% | ypp | Conv% | Sel% | ypp |
| 1. 1.31%Cu - 1%Ce/Al ₂ O ₃ | 300 | 4.84 | 63.38 | 3.070 | 7.25 | 8.93 | 0.650 |
| | 350 | 7.45 | 57.04 | 4.250 | 8.55 | 5.53 | 0.470 |
| 2. 2%Cu - 0.25pr/Al ₂ O ₃ | 300 | 5.27 | 2.05 | 0.110 | 2.74 | 1.60 | 0.040 |
| | 350 | 6.31 | 3.32 | 0.210 | 4.05 | 4.72 | 0.190 |
| 3. 2%Cu - 1%Pr/Al ₂ O ₃ | 300 | 13.26 | 0.24 | 0.032 | 29.20 | 0.25 | 0.074 |
| | 350 | 15.2 | 0.25 | 0.039 | 2.45 | 2.30 | 0.056 |
| 4. 2%Cu - 4%Pr/Al ₂ O ₃ | 300 | 26.38 | 0.20 | 0.054 | 19.41 | 0.25 | 0.049 |
| | 350 | 15.12 | 0.41 | 0.063 | 26.26 | 0.42 | 0.110 |
| 5. 2%Cu - 4%Nd/Al ₂ O ₃ | 300 | 7.14 | 15.34 | 1.100 | 0.36 | 79.25 | 0.280 |
| | 350 | 9.39 | 16.86 | 1.580 | 0.95 | 85.82 | 0.820 |
| 6. 2%Cu - 4%Sm/Al ₂ O ₃ | 350 | 9.80 | 5.43 | 0.530 | 6.05 | 7.43 | 0.045 |
| 7. 2%Cu - 0.25%Gd/Al ₂ O ₃ | 300 | 5.30 | 0.79 | 0.042 | 1.80 | 6.30 | 0.114 |
| | 350 | 20.00 | 0.67 | 0.134 | 11.50 | 2.18 | 0.250 |
| 8. 2%Cu - 4%Gd/Al ₂ O ₃ | 300 | 9.40 | 0.93 | 0.088 | 8.10 | 1.56 | 0.126 |
| | 350 | 25.40 | 0.46 | 0.116 | 21.60 | 1.27 | 0.273 |
| 9. 2%Cu - 4%Gd/Al ₂ O ₃ | 300 | 35.4 | 0.40 | 0.142 | 14.3 | 0.75 | 0.108 |
| 10. 2%Cu - 0.25Tb/Al ₂ O ₃ | 300 | 25.32 | 0.41 | 0.104 | 36.9 | 0.06 | 0.021 |
| | 350 | 30.62 | 0.30 | 0.091 | 47.8 | 0.05 | 0.023 |
| 11. 2%Cu - 1%Tb/Al ₂ O ₃ | 300 | 19.56 | 2.34 | 0.458 | 48.79 | 0.07 | 0.034 |
| | 350 | 23.72 | 0.30 | 0.072 | 36.09 | 0.14 | 0.051 |

c) การทดสอบ

เมื่อผ่านแก๊ส N_2O หรืออากาศลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า

1. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $2\% Cu - 0.25\% Gd/Al_2O_3$ และ $2\% Cu - 4\% Gd/Al_2O_3$ จะทำให้ทั้งค่าการเลือกเกิดและประสิทธิผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น
2. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $2\% Cu - 4\% Nd/Al_2O_3$ และ $2\% Cu - 4\% Sm/Al_2O_3$ จะทำให้ค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น แต่กลับพบว่าประสิทธิผลของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง
3. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $1.31\% Cu - 1\% Ce/Al_2O_3$, $2\% Cu - 0.25\% Tb/Al_2O_3$ และ $2\% Cu - 1\% Tb/Al_2O_3$ จะทำให้ทั้งค่าการเลือกเกิด (selectivity) และประสิทธิผล (performance) ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง
4. สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB เป็น Cu และโลหะทรานซิชันเป็น Pr จะให้ผลที่ไม่แน่นอน

d) สรุปผล

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB และโลหะ rare earth ซึ่งดัดแปรการทำงานด้วย N_2O หรืออากาศ จะให้ค่าการเลือกเกิด selectivity และประสิทธิผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันขึ้นอยู่กับโลหะ rare earth ที่ใช้



4. สรุปผล

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดได้ข้อสรุปดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB และโลหะทรานซิชันจะมีความว่องไวเพิ่มขึ้น โดยการใช้ออกซิเจนหรือสารประกอบออกซิเจนกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วย H_2 แล้วก่อนนำไปใช้งาน
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IB และโลหะ rare earth บางตัว ตัวอย่างเช่น Gd จะมีประสิทธิผลสูงขึ้นโดยใช้ออกซิเจนหรือสารประกอบออกซิเจนกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วย H_2 แล้วก่อนนำไปใช้งาน
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ IA และโลหะทรานซิชันจะมีค่าการเลือกเกิดสูงขึ้นแต่ค่าประสิทธิผลจะลดลงหลังจากการกระตุ้นด้วยออกซิเจนหรือสารประกอบออกซิเจน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย