

รายงานฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/ดีบุก
สำหรับโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน

Development of Pt/Sn Catalyst for Propane
Dehydrogenation

โดย

ศ.ดร. สมชาย ไอสวรรณ
(หัวหน้าโครงการ)

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย

งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2540

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติเป็น
ทุนจากงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2540 และขอขอบคุณผู้ร่วมวิจัย นางสาวกมลวรรณ ว่องกลกิจ
ศิลป์ และ นางสาวณัฐจิรา สายมงคล ขอขอบคุณ รศ.ดร. ริชาร์ด จี มาลลินสัน แห่งมหาวิทยาลัย
โอคลาโฮมา สหรัฐอเมริกา และ ศ.ดร.ปราโมทย์ ไชยเวช ที่ปรึกษาของบริษัทปิโตรเคมีแห่งชาติ
จำกัด (มหาชน) ที่ให้คำปรึกษาแนะนำตลอดมา

บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปฏิกิริยาโพรเพนต์ไฮโดรจีนชั้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอะลูมินาเป็นตัวพวยง ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส การเจือโลหะที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา (แพลทินัม) ด้วยโลหะที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (ดีบุก) เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาความว่องไวของเอนเซมเบิลของแพลทินัมอะตอม

การเจือดีบุกลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อปฏิกิริยาและเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น เนื่องจากดีบุกที่เติมลงไปช่วยลดจำนวนของแพลทินัมอะตอมที่อยู่ติดกันทำให้แพลทินัมอะตอมว่างมากขึ้น และยังพบว่าที่อุณหภูมิสูง (600 องศาเซลเซียส) จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงขึ้นและได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น

นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาสารเพิ่มประสิทธิภาพ 2 ตัว คือ ดีบุกและลิเทียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม/อะลูมินา พบว่าช่วยลดอัตราการเกิดโค้กหรือคาร์บอนที่เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งให้การเปลี่ยนและค่าการเลือกของปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้สารเพิ่มเพียงอย่างเดียว

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ**ABSTRACT**

Propane dehydrogenation was studied over alumina-supported catalysts at 500 °C and 600 °C. The dilution of catalytically active platinum (Pt) atoms with catalytically inactive tin (Sn) atoms was employed as a means of studying the activity of ensemble of contiguous Pt atoms.

For dilution of Pt catalyst with Sn, the catalyst has a higher activity and selectivity due to Sn, which reduces the Pt ensembles that are required for side reactions. It is found that high reaction temperature (600 °C) gives higher conversion and selectivity.

Moreover, the addition of both Sn and Li to the Pt/Al₂O₃ promotes the activity of dehydrogenation reaction and decrease the rate of coke formation on the catalyst surface. The catalytic effects of two promoters (Sn and Li) exhibit a surprising uniformity; give the higher conversion and selectivity of dehydrogenation reaction than one promoter.

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iii
สารบัญ.....	iv
สารบัญตาราง	v
สารบัญรูป	vi
1. บทนำ.....	1
1.1 ที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	2
1.3 วัตถุประสงค์.....	4
2. การทดลอง.....	5
2.1 วัตถุประสงค์.....	5
2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
2.3 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	6
2.4 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	6
2.5 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยา	8
2.5.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
2.5.2 การวัดอัตราการเกิดโค้ก (Coking Rate Measurement).....	9
2.5.3 การทำปฏิกิริยา-คืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction-Regeneration Cycles)....	9
3. ผลการทดลอง	10
3.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
3.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา	10
3.2.1 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	10
3.2.2 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส.....	12
3.3 บทบาทของตึบุกในการเกิดโค้ก.....	16
3.4 การทำปฏิกิริยา-การคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction-Regeneration Cycles)	18
4. สรุปผลการทดลอง	20
เอกสารอ้างอิง	21

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	10
3.2	คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และใช้งานแล้ว	17

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	7
3.1	11
3.2	12
3.3	13
3.4	13
3.5	14
3.6	15
3.7	15
3.8	17
3.9	18
3.10	19

1. บทนำ

อุตสาหกรรมปิโตรเคมีของประเทศไทยได้มีการขยายตัวอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เนื่องจากประเทศไทยมีก๊าซธรรมชาติอยู่มาก ก๊าซธรรมชาติจะประกอบด้วยก๊าซหลัก ได้แก่ มีเทน (Methane) อีเทน (Ethane) และโพรเพน (Propane) โดยก๊าซมีเทนที่แยกส่วนใหญ่จะนำไปใช้เป็นสารเชื้อเพลิง ส่วนก๊าซอีเทนและโพรเพน จะถูกแยกออกไปเพื่อผลิตเอทิลีน (Ethylene) และ โพรพิลีน (Propylene) ซึ่งเป็นวัตถุดิบในการผลิตโพลิเอทิลีน (Polyethylene) และโพลิโพรพิลีน (Polypropylene) ต่อไป

ในส่วนของการผลิตโพรพิลีนจากโพรเพน ต้องใช้กระบวนการดึงไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ในกระบวนการดังกล่าวจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้เป็นแพลทินัม (Platinum) บนตัวพุง (Support) อะลูมินา เมื่อใช้ไประยะหนึ่งจะเกิดการสะสมคาร์บอน (Coke) บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยคาร์บอนนี้อาจอยู่ในรูปของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจนถึงคาร์บอนกราฟท์ และรูปแบบของโค้กก็ขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา สารตั้งต้น และธรรมชาติของปฏิกิริยา (Hughes, 1984) การเกิดโค้กนี้ทำให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนโพรเพนเป็นโพรพิลีนต่ำลง จำเป็นจะต้องทำการคืนสภาพ (Regeneration) โดยการเผาทำลายคาร์บอนที่เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำให้สภาพผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง ซึ่งทำให้ความว่องไวปฏิกิริยาลดต่ำลงได้ จึงต้องมีการทดแทนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่

ในงานวิจัยนี้ต้องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดปัญหาการเกิดคาร์บอนบนผิว ซึ่งทำให้อายุการใช้งานยาวนานมากขึ้น และลดค่าใช้จ่ายในการคืนสภาพด้วย ในการลดการเกิดคาร์บอนนี้ มีการทดลองที่สนับสนุนว่าโลหะดีบุก (Sn) มีคุณสมบัติเป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพ (Promoter) และช่วยลดการเกิดคาร์บอน แต่สัดส่วนโลหะดีบุกที่เหมาะสมยังไม่มีการศึกษาอย่างจริงจัง นอกจากนี้การผสมโลหะดีบุกนี้จะสามารถลดราคาตัวเร่งปฏิกิริยาให้ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

1.1 ที่มาของงานวิจัย

สภาวะการณ์ในปัจจุบันนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเป็นอุตสาหกรรมพื้นฐานที่สำคัญยิ่งอุตสาหกรรมหนึ่ง เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดอุตสาหกรรมอื่นๆ ที่ต่อเนื่องและเป็นตัวจักรผลักดันให้เกิดการพัฒนาอุตสาหกรรมต่างๆ นำความเจริญมาสู่ประเทศชาติทั้งในด้านเศรษฐกิจและคุณภาพชีวิต ในบรรดาอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเหล่านี้มีผลิตผลพลอยได้ที่สำคัญ คือ สารไฮโดรคาร์บอนชนิดเบา (C_3-C_5) ซึ่งเป็นสารที่มีราคาถูกแต่สามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อเปลี่ยนรูปเป็นสารที่มีราคาสูงขึ้น และเป็นที่ต้องการอย่างมากสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆ ที่ต่อเนื่องโดยเฉพาะอย่างยิ่งเอทิลีนและโพรพิลีน

ก๊าซโพรเพนที่ได้จากโรงแยกก๊าซธรรมชาติและที่ได้จากวัฏจักรย้อนกลับ (Recycle) ในอุตสาหกรรมจะนำเข้าสู่กระบวนการผลิตโพรพิลีน ซึ่งอาศัยปฏิกิริยาดึงไฮโดรเจนออกจากโพรเพน

โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัมเป็นองค์ประกอบ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนโพรเพนเป็นโพรพิลีนนี้เรียกว่า ดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) เป็นวิธีการดึงไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัว โดยมีเป้าหมายหลักที่จะนำโพรเพนที่แยกออกมาจากก๊าซธรรมชาติมาผลิตโพรพิลีนอันเป็นวัตถุดิบของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีต่อเนื่องผลิตเม็ดพลาสติกประเภทต่างๆ สำหรับผลิตภัณฑ์พลาสติกต่อไป อันจะทำให้ก๊าซธรรมชาติมีมูลค่าเพิ่มสูงขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตก๊าซโพรพิลีน เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการและหาวิธีที่จะลดต้นทุนการผลิตให้มากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาดึงไฮโดรเจนออกจากโพรเพนต้องการพลังงานสูงมาก เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายและรวดเร็วจึงต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมเป็นโลหะที่มีความว่องไว (Active) จึงนิยมนำมาเป็นองค์ประกอบหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นสิ่งที่มีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนากระบวนการผลิตโพรพิลีนนี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนมากจะไม่สามารถรักษาความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไว้เหมือนเดิมได้ตลอดเวลา อาจเนื่องมาจากการที่สารแปลกปลอมเข้ามาเกาะบริเวณกระตุ้นของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดการเสื่อมสภาพจากการเป็นพิษซึ่งอาจจะเร็วมาก ผลก็คือการเกิดโค้กหรือสารประกอบคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

สิ่งเหล่านี้จึงเป็นที่มาของการวิจัยเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและมีเสถียรภาพที่ดีขึ้น โดยการใช้สารเพิ่มประสิทธิภาพ (Promoter) เข้าช่วยเพิ่มความว่องไวในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ปกติแล้วสารเพิ่มประสิทธิภาพจะมีความว่องไวในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ปกติแล้วสารเพิ่มประสิทธิภาพจะมีความว่องไวในขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีส่วนช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไว ความเสถียรและเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (Emmett, 1954) ซึ่งนอกเหนือจากจะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาดึงไฮโดรเจนออกจากสารตั้งต้นได้ดีแล้ว ยังก่อให้เกิดผลในการลดอัตราการเกิดของคาร์บอนที่มากเกาะบนตัวผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ต่ำที่สุด ด้วยเหตุนี้ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาถึงผลกระทบของโลหะที่เป็นองค์ประกอบหลัก รวมทั้งโลหะอื่นที่เพิ่มเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น โดยเลือกใช้โลหะดีบุกเป็นโลหะที่เพิ่มเข้าไป เนื่องจากเป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการดึงไฮโดรเจน แต่ยังไม่มียงานวิจัยที่แสดงถึงปริมาณที่เหมาะสมที่ควรจะใช้เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด เนื่องจากถ้ามีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพมากเกินไปอาจจะทำให้เกิดสารประกอบใหม่ และอาจมีผลให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง (Berkman และคณะ, 1940)

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gorriz และคณะ (1992) ได้ศึกษาการผลิตโพรพิลีนจากโพรเพน โดยปฏิกิริยาดึงไฮโดรเจนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเคลือบบนผิวอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดเนื่องจากให้การเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาสูง แต่ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้มีปัญหาการเกิดคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสูงตามไปด้วย Emmett และคณะ (1940) ได้ทำการวิเคราะห์คาร์บอนที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเป็นสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลยาว ซึ่งจะ

ขัดขวางก๊าซโพรเพนไม่ให้สัมผัสกับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ประสิทธิภาพการเกิดก๊าซโพรพิลีน ลดต่ำลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการคืนสภาพซึ่งกระทำได้โดยการเผา ปัจจุบันที่มีผลต่อการคืนสภาพ ได้แก่ ความเข้มข้นของออกซิเจน อุณหภูมิการเผาไหม้ และเวลาในการเผาไหม้

Burch และ Garla (1981) ศึกษาการเปลี่ยนของนอร์มอลเฮกเซน (n-hexane) เป็น อะลิฟาติก ไอโซเมอร์ (Aliphatic Isomers) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งมีดีบุกเป็นสารเพิ่ม ประสิทธิภาพ พบว่าการเติมดีบุกลงไปจะช่วยทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรมากขึ้นและเกิดปฏิกิริยา ไอโซเมโรเซชัน (Isomerization) และอะโรมาติเซชัน (Aromatization) ได้รวดเร็ว

ในการเกิดโค้กหรือสารประกอบคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษา ของ Oudar และ Wise (1985) ซึ่งได้ทำการวิเคราะห์คาร์บอนที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอาจเป็นธาตุคาร์บอน โพลีไซคลิก อะโรมาติก (Polycyclic Aromatic) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง หรือโพลิเมอร์ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งอาจจะอยู่ในสภาพก๊าซ บนตัวเร่งปฏิกิริยา บนตัวพวยหรือ ส่วนใด ๆ ในระบบ

Barbier และคณะ (1985) ได้ทำการการคืนสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผา พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำคาร์บอนบนผิวโลหะเท่านั้นจะถูกทำลายไป แต่ถ้าเผาที่อุณหภูมิสูงคาร์บอนบนผิวของ โลหะและบนผิวแกนพวย (Supporting media) จะถูกทำลายทั้งหมด

Le Page และคณะ (1987) ได้ศึกษาปฏิกิริยาการตั้งไฮโดรเจนออกจากโพรเพน พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาไอโซเมโรเซชัน (Isomerization) ปฏิกิริยา ไฮโดรเจนโนไลซิส (Hydrogenolysis) และการเกิดโค้ก (Coking) จะมีอิทธิพลมากที่อุณหภูมิสูง

Lieske และคณะ (1987) ได้ศึกษาอิทธิพลของดีบุกซึ่งเป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพ โดย ทำการทดลองในตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมเพื่อศึกษาการเกิดโค้กบนไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ พบว่า การเติมดีบุกลงไปจะช่วยลดการเกิดโค้กเนื่องมาจากผลของเอนเซมเบิล

Kirszensztejn และคณะ (1991) พบว่าการเติมดีบุกบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งมี อะลูมินาเป็นตัวพวยจะช่วยสนับสนุนให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี และยับยั้งการเกิดโค้กซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ ต้องการในกระบวนการคะตะไลติกของสารไฮโดรคาร์บอน

Cortright และ Dumesic (1994) Dautzenberg และคณะ (1980) ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา แพลทินัมหรือดีบุกบนตัวพวยที่เป็นกลาง พบว่าจะให้ค่าการเลือกของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันที่สูง และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรสำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันของสารไฮโดรคาร์บอนเบา

จากการศึกษาที่ผ่านมา Cortright และ Dumesic (1994) Resasco และคณะ (1994) เสนอว่าดีบุกจะช่วยปรับปรุงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีความเสถียรและความว่องไว มากขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นี้มีอายุการใช้งานนานขึ้นภายใต้สภาวะการทำงานที่เหมือนเดิม นอกจากนี้ได้มีนักวิจัยหลายท่าน Burch (1981) Burch และ Garla (1981) Lieske และ Volter (1984) ศึกษากลไกของดีบุกบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมต่อปรากฏการณ์เอนเซมเบิล (Ensemble)

และ/หรือ ลิแกนด์ (Ligand Effect) เพื่อเสนอแบบจำลอง (Model) ของทินอออน (Sn^{2+}) ที่เข้าทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลงานวิจัยต่างๆ ข้างต้น ทำให้เกิดการปรับปรุงวิธีการเตรียมและวิธีการทดสอบเพื่อพัฒนาสารเพิ่มประสิทธิภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาโพรเพนต์ไฮโดรจีเนชันและทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการชุบหรืออิมเพรกเนชัน (Impregnation Method) สำหรับการผลิตโพรพิลีนจากโพรเพน ให้มีคุณสมบัติตามต้องการ
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของสารเพิ่มประสิทธิภาพ (Promoter) ที่มีต่อความว่องไว (Activity) และการเกิดโค้กในปฏิกิริยาโพรเพนต์ไฮโดรจีเนชัน
3. เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวและโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังจากการทำปฏิกิริยาและการคืนสภาพ และนำไปสู่การหาสภาวะที่เหมาะสมในการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

2. การทดลอง

การทดลองนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ 1) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา 2) การทดลองปฏิกิริยาโพรเพนต์ไฮโดรจีเนชัน เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเปลี่ยนก๊าซโพรเพนต์เป็นก๊าซโพรพิลีน และ 3) การศึกษาการเกิดโค้ก โดยการทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพและทางเคมีของโค้กที่เกิดขึ้น และทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

2.1 วัสดุดิบ

ก๊าซที่ใช้ในการทดลอง (research grade) ใช้ของบริษัทอุตสาหกรรมแก๊สไทย จำกัด (TIG) ได้แก่

ก๊าซโพรเพนต์บริสุทธิ์ 99.5%

ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99.999%

ก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ 99.999%

ส่วนสารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย ได้แก่

ไฮโดรเจน เฮกซะคลอโรแพลททิน (IV) ไฮเดรต ($H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$) ของบริษัท Aldrich Chemicals

ทิน (II) คลอไรด์ ไฮเดรต (แสดนเนส คลอไรด์ ; $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) ของบริษัท Ajax Chemicals

ลิเทียมไนเตรต ($LiNO_3$) ของบริษัท Riedel-de haen ag

กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 37.25% ของบริษัท J.T. Baker

กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ความเข้มข้น 49% ของบริษัท J.T. Baker

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ของบริษัท Merck

โพแทสเซียม โบรไมด์ (KBr) AR grade ของบริษัท Fluka Chemicals

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้เตรียมโดยวิธีการซุบหรืออิมเพรกเนชัน ทำได้โดยนำอะลูมินา (γ -alumina) ซึ่งเป็นตัวพุงไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง สารละลายที่ใช้ในการเตรียมอิมเพรกเนชันประกอบด้วยสารเชิงซ้อนไตรคลอโรแสดนเนส (II) คลอโรแพลททิน แอนไอออนิก (Wilhelm, 1976) โดยการละลายกรดเฮกซะคลอโรแพลททินในน้ำกลั่น แล้วผสมให้เข้ากันกับสารละลายแสดนเนสคลอไรด์ในกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง

ความเข้มข้นของดีบุกและแพลทินัมในสารละลายให้มีปริมาณดีบุกร้อยละ 0.20 ถึง 1.00 โดยน้ำหนัก และแพลทินัมร้อยละ 0.4 โดยน้ำหนัก ในตัวเร่งปฏิกิริยาทุกประเภทที่เตรียมไว้ (อัตราส่วนดีบุก/แพลทินัม 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5) โดยควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย อิมเพรกเนชันประมาณ 3 จากนั้นนำตัวพองอะลูมินาที่เตรียมไว้ผสมกับสารละลายอิมเพรกเนชันที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที แล้วระเหยสารละลายที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนสารละลายด้วยความเร็วต่ำเพื่อให้โลหะกระจายตัวได้ดีบนตัวพองอะลูมินา หลังจากนั้นจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาในบรรยากาศของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2.3 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ โดยเครื่อง Autosorb-1 รุ่น 2300 ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และรัศมีรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องมือนี้เป็นการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโดยใช้หลักการของ BET (Brunauer, Emmett และ Teller) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทำการไล่ก๊าซในที่ใส่ตัวอย่างก่อนทำการวัด ข้อมูลทั้งหมดคำนวณบนพื้นฐานของน้ำหนักแห้งของตัวอย่างหลังจากการตรวจวัด

การวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอนที่เกิดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้ว เพื่อตรวจสอบปริมาณคาร์บอนหรือโค้กที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer 2400 Series II ซึ่งผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

สำหรับปริมาณของโลหะแพลทินัมและดีบุกบนตัวเร่งปฏิกิริยา นำไปวิเคราะห์โดยเครื่องมืออะตอมมิกแอบซอร์บชัน สเปกโตรสโคปี (Atomic Absorption Spectroscopy) ซึ่งผลิตโดยบริษัท VARIAN รุ่น 300/400 และใช้สารมาตรฐานแพลทินัมและดีบุกของบริษัท Merck ในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์นั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 500 มิลลิกรัม ละลายในสารละลายผสมของกรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรฟลูออริกเพื่อละลายอะลูมินา ปริมาณของโลหะแพลทินัมและดีบุกจะถูกวัดในรูปของ Absorbance

2.4 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลองแบ่งได้เป็น 4 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 2.1

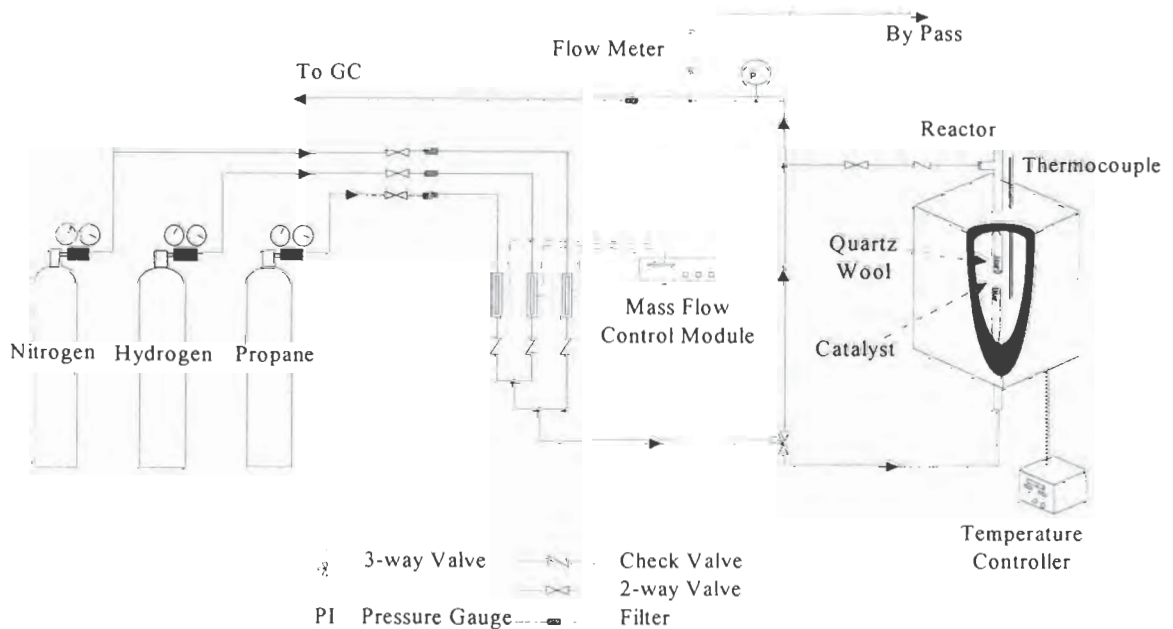
1. ระบบผสมก๊าซ ใช้ผสมก๊าซให้ได้อัตราส่วนที่ต้องการ ก๊าซจะถูกกรองเอาเศษฝุ่นละอองออก จากนั้นจะถูกวัดและควบคุมอัตราการไหลโดยเครื่องควบคุม (Mass Flow Controller) ของบริษัท SIERRA instrument Inc. ซึ่งมีค่าความผิดพลาดน้อยกว่าร้อยละ 1

2. เครื่องปฏิกรณ์ ประกอบด้วยแท่งแก้วควอตซ์ มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1/4 นิ้ว ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 200 มิลลิกรัม บรรจุอยู่ระหว่างใยควอตซ์เพื่อป้องกันการสูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาขณะทำงาน มีเทอร์โมคัปเปิลชนิด K, Cole Palmer probeflex 2521-mini เพื่อใช้วัด

อุณหภูมิของปฏิกิริยา โดยได้รับความร้อนจากเตาไฟฟ้ารอบๆ เครื่องปฏิกรณ์ซึ่งมีตัว Temperature Controller, YOKOGAWA รุ่น UT37 ควบคุมให้อยู่ในสภาวะอุณหภูมิดังที่ได้

3. เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซ ก๊าซที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกวิเคราะห์โดยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) รุ่น Hewlett Packard 5890 Serie II สำหรับ Detector ที่ใช้เป็นชนิด Flame Ionization Detector (FID) คอลัมน์ที่วิเคราะห์เป็นชนิดแพคคอลัมน์ (Pack column) ขนาด 1 เมตร x 1/8 นิ้ว มีสาร Phenyl isocyanate/Poracil C, 80/100 เมช (Mesh) ใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพา (Carrier gas) ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิของ Oven 28 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของ Injection part 120 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของ Detector part 250 องศาเซลเซียส

4. ระบบท่อ ท่อที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นท่อสแตนเลสสตีล เส้นผ่านศูนย์กลาง 1/4 นิ้ว และ 1/8 นิ้ว สำหรับท่อเข้ากับเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี ซึ่งท่อที่ใช้เป็นท่อของบริษัท SWAGELOK จำกัด



รูปที่ 2.1 แผนภูมิเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

2.5 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยา

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาดีไฮโดรเจนออกจากโพรเพน โดยทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 200 มิลลิกรัม ขนาด 80/170 เมช ในเตาปฏิกรณ์ซึ่งเป็นแท่งแก้วควอทซ์ ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 5 psig โดยก๊าซเข้าประกอบด้วยก๊าซโพรเพน 8.157 ร้อยละโดยโมล ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหล 105 มิลลิลิตรต่อนาที ก๊าซเข้าและก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จะผ่านเข้าเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี เพื่อคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยน (Conversion) และ ค่าการเลือก (Selectivity) เป็นก๊าซโพรพิลีน โดยร้อยละการเปลี่ยนจะคำนวณเป็นอัตราส่วนโดยจำนวนโมลที่เปลี่ยนไปของโพรเพน ต่อจำนวนโมลตั้งต้นของโพรเพน ส่วนค่าการเลือกจะคำนวณเป็นอัตราส่วนของโพรพิลีนที่เกิดขึ้นต่อจำนวนโมลของโพรเพนที่เปลี่ยนไป

2.5.1 ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในขั้นตอนการศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเปลี่ยนโพรเพนเป็นโพรพิลีนนี้ ทำการทดลองโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้มาทำการทดลอง ดังนี้

1. ทำการศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 200 มิลลิกรัม บรรจุอยู่ระหว่างใยควอตซ์ในเตาปฏิกรณ์ซึ่งเป็นท่อควอตซ์ ทำการทดลองโดยเพิ่มจากอุณหภูมิห้องจนถึง 500 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียสต่อนาที มีก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพาในท่อด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที
2. ก่อนทำการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องทำการผ่านก๊าซไฮโดรเจนในเตาปฏิกรณ์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงไล่ก๊าซในระบบออกโดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที ก่อนที่จะทำการทดลองด้วยก๊าซไฮโดรคาร์บอนผสม (ก๊าซผสมของโพรเพน)
3. ก๊าซผสมของโพรเพนจะถูกควบคุมโดยเครื่องควบคุม (Mass Flow Controller) เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของโพรเพนร้อยละ 8.157 โดยโมลสมดุลกับไนโตรเจนและอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนเป็น 0.5321 ที่อัตราการไหล 105 มิลลิลิตร/นาที ก๊าซผสมนี้จะผ่านไปยังเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งควบคุมอุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 5 psig เป็นเวลา 17 ชั่วโมง
4. หลังจากเริ่มการทดลองแล้ว 2 นาที จะทำการเก็บตัวอย่างของก๊าซเข้าทุก 15 นาทีจนกว่าการทดลองจะสิ้นสุด เพื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี เมื่อทำการทดลองเสร็จแล้วจะไล่ก๊าซในระบบ โดยผ่านก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที
5. ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยทำซ้ำขั้นตอนที่ 1-4 เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ซึ่งให้การเปลี่ยนและค่าการเลือกสูงที่สุด

2.5.2 การวัดอัตราการเกิดโค้ก (Coking Rate Measurement)

ในการศึกษาอัตราการเกิดโค้กนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ มาทำการทดลองที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยเมื่อทำปฏิกิริยาแล้วนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบหาปริมาณคาร์บอนและคุณสมบัติทางกายภาพ ดังนี้

1. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-2 ของขั้นตอน 2.5.1
2. ก๊าซขาเข้าที่ใช้ในการทดลองเป็นก๊าซผสมของโพรเพนจะถูกควบคุมโดยเครื่องควบคุม (Mass Flow Controller) เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของโพรเพนร้อยละ 8.157 สมดุลกับไนโตรเจนและอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนเป็น 0.5321 ที่อัตราการไหล 105 มิลลิตร/นาที่ ก๊าซผสมนี้จะผ่านไปยังเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งควบคุมอุณหภูมิคงที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ
3. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้หลังจากปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้วไปทำการหาปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องมือ CHNS/O Analyzer ซึ่งอยู่ในขั้นตอน 2.3

2.5.3 การทำปฏิกิริยา-คืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction-Regeneration Cycles)

ในการคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าการเลือกสูงสุด 3 ชนิด จากการทดลองในข้อ 2.5.1 มาทดสอบเพื่อทำการทดลองโดยทำปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชันแล้วคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาหลายครั้งเหมือนสภาวะที่ใช้ในงานอุตสาหกรรม ดังนี้

1. ทำการทดลองซ้ำข้อ 1-2 ของ 2.5.1
2. ทำการทดลองซ้ำในข้อ 3 ของ 2.5.1 แต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง
3. ทำการคืนสภาพโดยใช้ก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยโมล ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ทำการไล่ก๊าซในระบบ โดยผ่านก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที
5. ทำการทดลองซ้ำในข้อ 1-4 ของข้อ 2.5.3 ทั้งหมด 8 รอบ
6. เปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละค่าการเลือกของแต่ละรอบ วิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี โดยหลังจากเริ่มการทดลองแล้ว 2 นาที ทำการเก็บตัวอย่างของก๊าซขาเข้าทุก 15 นาที จนกว่าการทดลองสิ้นสุด

3. ผลการทดลอง

3.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ โดยเครื่อง Autosorb-1 รุ่น 2300 ในการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 3.1 แสดงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทต่างๆที่ใช้ในการศึกษา ซึ่งบอกพื้นที่ผิว, ปริมาตรรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Pt (%) โดย นน.)	Sn (%) โดย นน.)	Li (%) โดย นน.)	อัตราส่วน Sn/Pt	พื้นที่ผิว (ม ² / กรัม)	ปริมาตรรู พรุน (มล/ กรัม)	รัศมีรู พรุน (°A)
A	0.41	-	-	-	106.3	0.23	82.48
B	0.42	-	0.45	-	103.5	0.22	82.14
C	0.44	0.81	-	1.84	105.8	0.21	82.98
D1	0.45	0.22	0.45	0.49	98.55	0.22	89.22
D2	0.41	0.40	0.45	0.98	98.73	0.22	90.14
D3	0.42	0.65	0.45	1.55	98.62	0.22	87.34
D4	0.44	0.85	0.45	1.93	98.30	0.21	85.22
D5	0.37	0.90	0.45	2.43	97.53	0.22	89.64

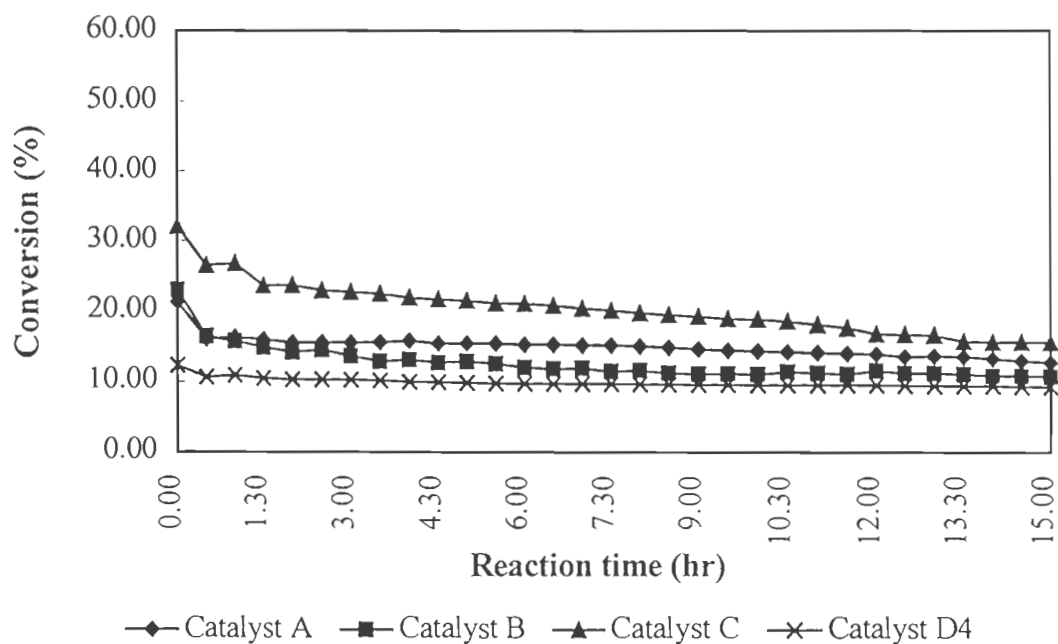
3.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

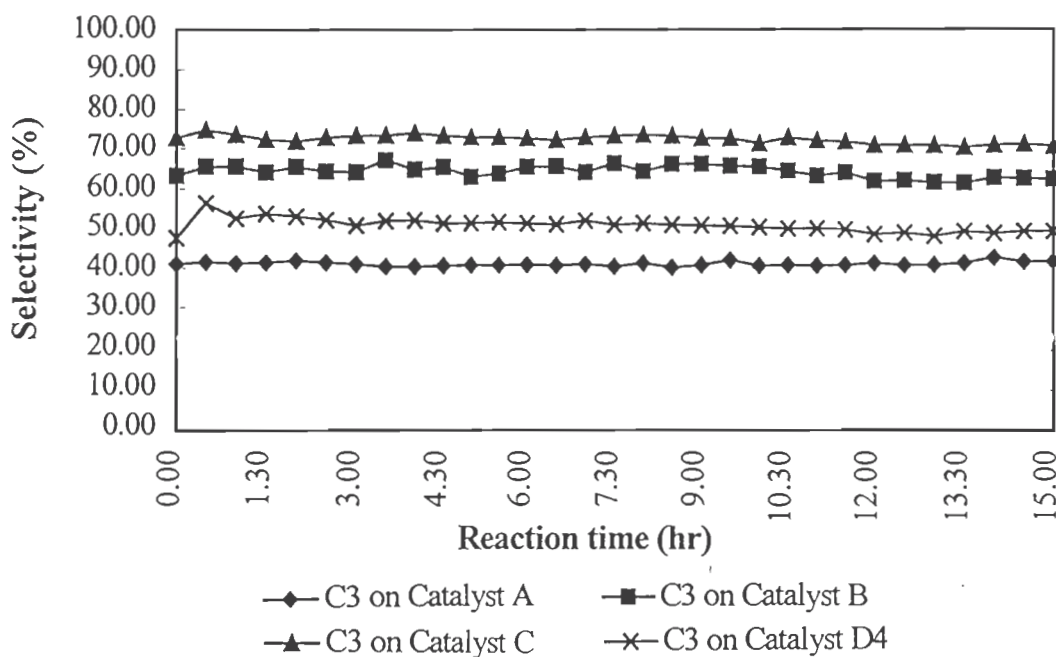
การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ ในการทำปฏิกิริยาโพรมิเตนดีไฮโดรจีเนชัน ในเตาปฏิกรณ์ท่อควอตซ์ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส การเจือโลหะที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา ด้วยโลหะที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา เช่น ดีบุก หรือ ลิเทียม เป็นวิธีการหนึ่งในการศึกษาความว่องไวของเอนไซม์ของแพลทินัมอะตอม ความว่องไวจะเปรียบเทียบในรูปของร้อยละการเปลี่ยนของการตั้งไฮโดรเจนออกจากโพรมิเตน และร้อยละการเลือกเป็นก๊าซ โพรมิเตนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 3.1 และรูปที่ 3.2 แสดงร้อยละการเปลี่ยนของก๊าซโพรมิเตนในปฏิกิริยาตั้งไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา C ซึ่งมีการเติมดีบุกบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งมีตัวพวยอะลูมินา จะช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโพรมิเตนดีไฮโดรจีเนชัน และช่วยเพิ่มค่าการเลือกของแพลทินัมอะตอมด้วย

เนื่องจากเมื่อเติมดีบุกลงไปจะทำให้มีการกระจายตัวที่ดีของตำแหน่งที่ว่องไวของแพลทินัมอะตอม จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันได้เร็วขึ้น

เมื่อมีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพ 2 ตัว คือ ดีบุกและลิเทียมลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม จะเห็นว่าไปลดความว่องไวของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน และลดปฏิกิริยาแตกกิ่ง (Cracking) แต่จะเพิ่มค่าการเลือกของโพรพิลีน ของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน ซึ่งในงานของ Cortright และ Dumesic (1995) ก็ให้ผลการทดลองในลักษณะเดียวกัน



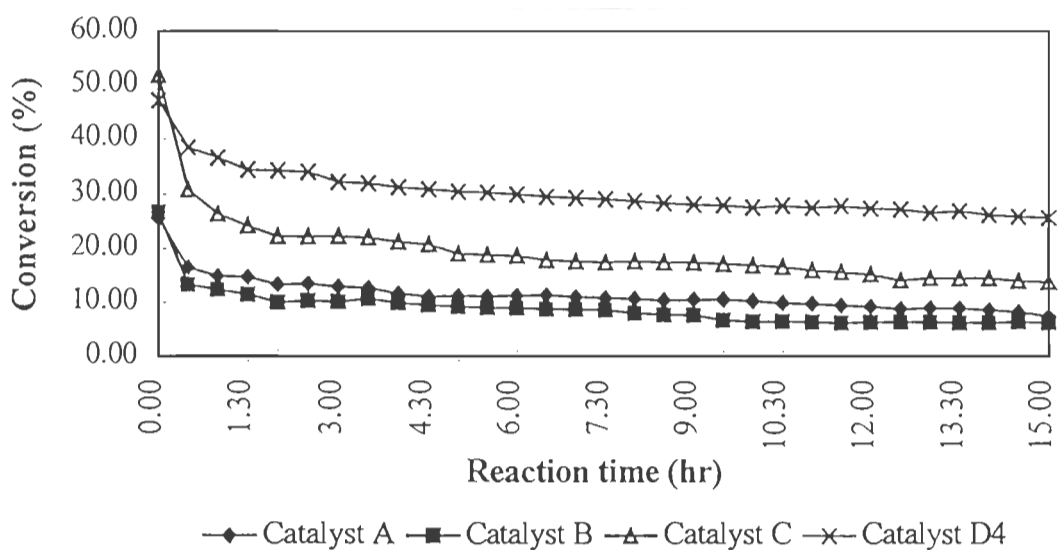
รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่มีอะลูมินาเป็นตัวพุง



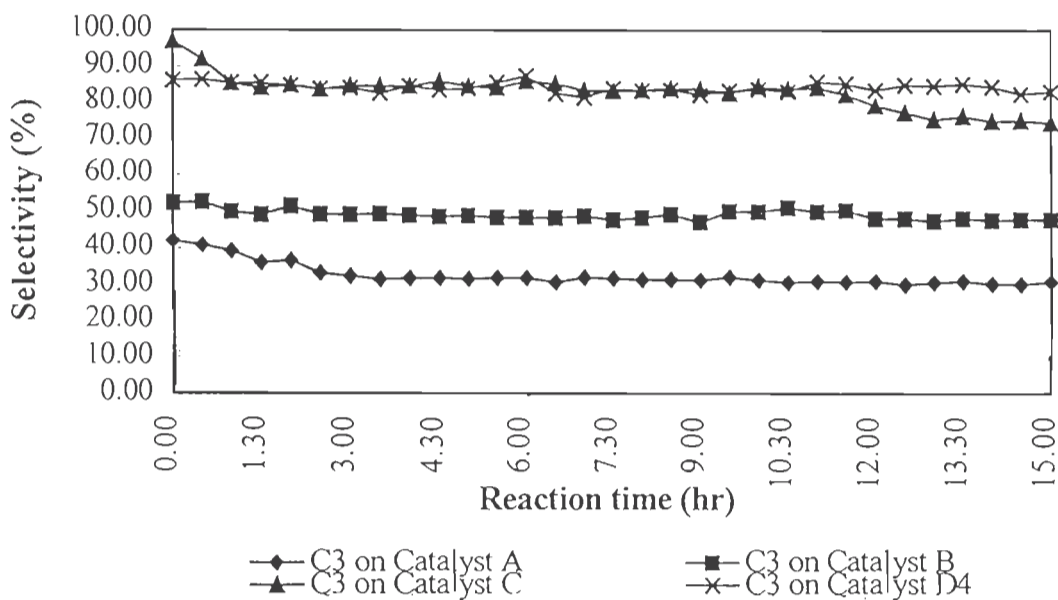
รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเลือกของปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่มีอะลูมินาเป็นตัวพุง

3.2.2 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ผลของการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพมีแนวโน้มในลักษณะเดียวกับเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และเห็นได้ชัดเจนมากขึ้นทั้งในเรื่องของความว่องไวและค่าการเลือกที่สูงกว่าเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิต่ำ ดังรูปที่ 3.3 และรูปที่ 3.4 แต่มีสิ่งที่น่าสนใจ คือ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก-ลิเทียม จะให้ค่าความว่องไวและค่าการเลือกสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ลิเทียม และตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิสูง สารเพิ่มประสิทธิภาพตัวเดียว คือ ดีบุก หรือ ลิเทียม ไม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพความว่องไวและค่าการเลือกของปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน ได้ดีเท่ากับการมีสารเพิ่มประสิทธิภาพ 2 ตัว

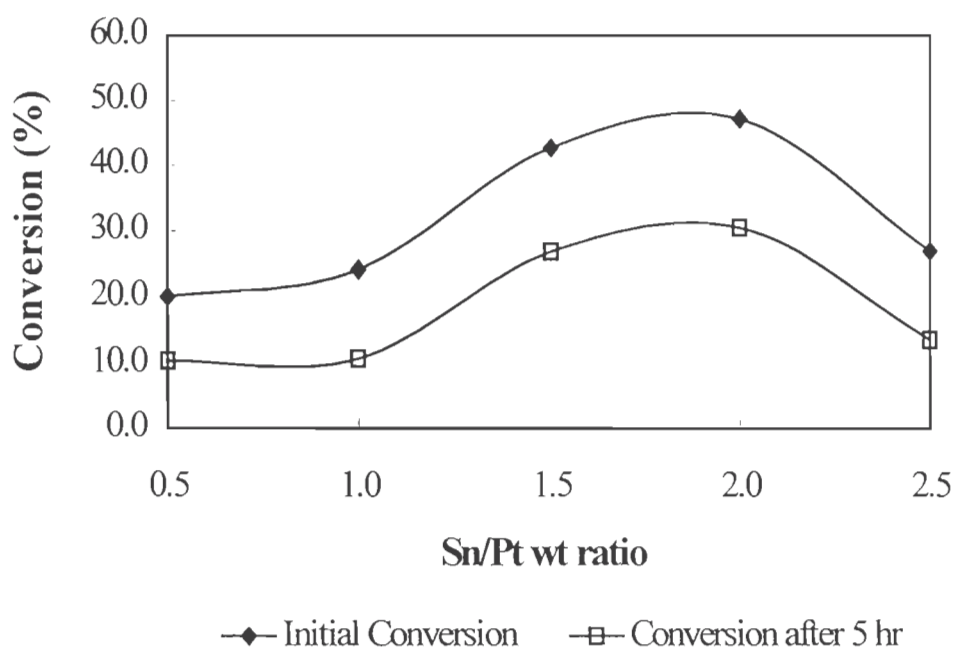


รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่มีอะลูมินาเป็นตัวพวยง

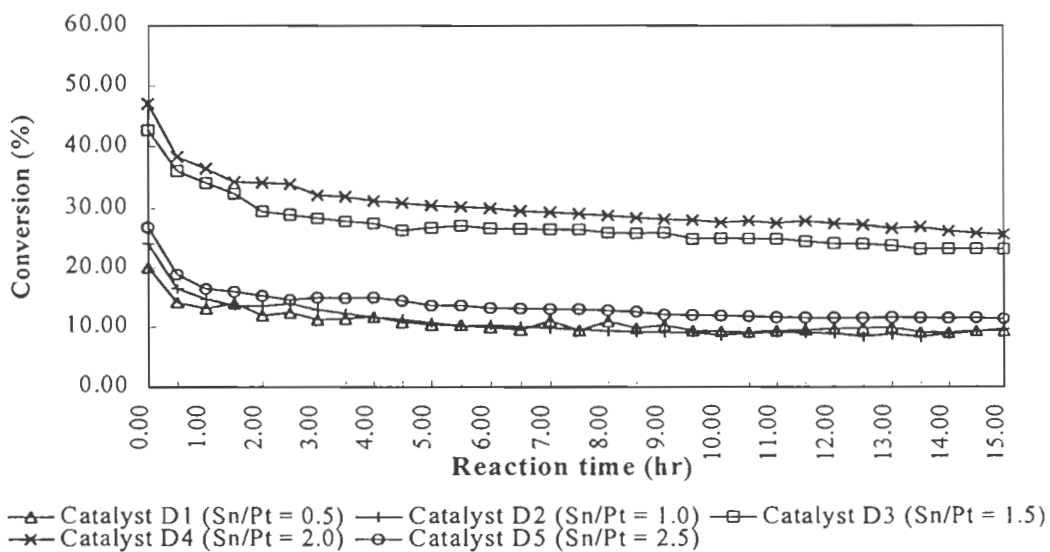


รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละค่าการเลือกของปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่มีอะลูมินาเป็นตัวพวยง

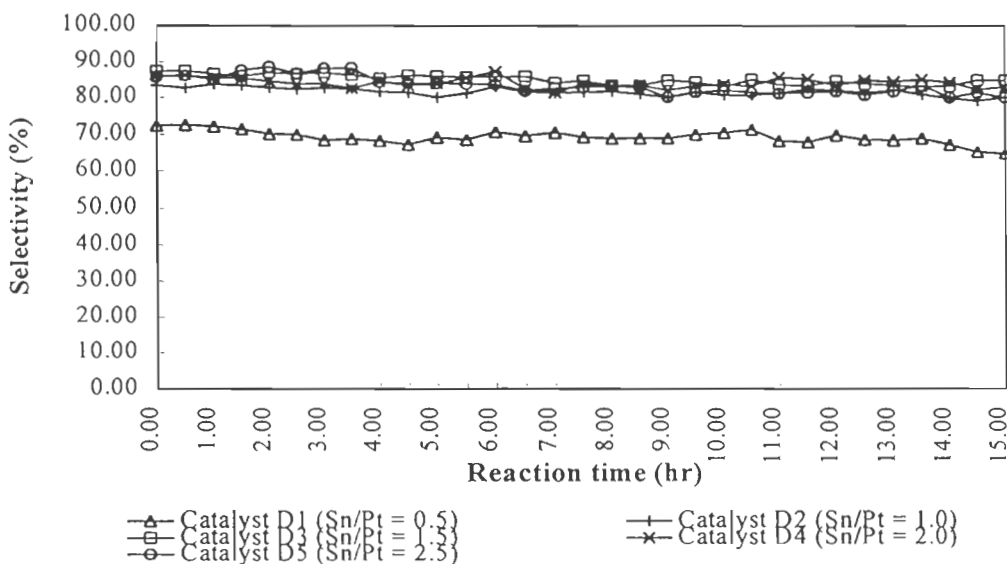
จากการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 500 และ 600 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสจะให้ความว่องไวที่สูงกว่า ดังนั้นในการทดลองหาปริมาณดีบุกที่เหมาะสมจึงเลือกใช้อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก-ลิเทียม ที่อัตราส่วนดีบุกต่อแพลทินัมจาก 0.5 ถึง 2.5 โดยความเข้มข้นของแพลทินัมและลิเทียมคงที่ที่ร้อยละ 0.40 และ 0.45 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ผลการทดลองที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยที่อัตราส่วนดีบุกต่อแพลทินัมเท่ากับ 2 จะให้ร้อยละการเปลี่ยนที่สูงที่สุด และให้ผลที่สอดคล้องกันทั้งในการทำการทดลองช่วงระยะสั้น ๆ หรือระยะเวลาในการทำการทดลอง 5 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังสนับสนุนการทดลองของ Yarusov และคณะ (1992) ซึ่งทำการศึกษาปฏิกิริยาโพเรนตีไฮโดรจีเนชันกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก จากผลการทดลองพบว่าที่อัตราส่วนดีบุกต่อแพลทินัมเท่ากับ 2 เป็นค่าที่เหมาะสมที่สุด และผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะ 3 ตัว คือ แพลทินัม-ดีบุก-ลิเทียมที่อัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัมต่าง ๆ ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและค่าการเลือกกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ก็พบว่าที่อัตราส่วนดีบุกต่อแพลทินัมเท่ากับ 2 จะให้ความว่องไวสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 3.6 และ 3.7 ตามลำดับ



รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาโพเรนตีไฮโดรจีเนชัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส กับอัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัมต่าง ๆ



รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัมต่างๆ



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละค่าการเลือกของปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัมต่างๆ

จากรูปที่ 3.6 และรูปที่ 3.7 จะสังเกตเห็นได้ว่าอิทธิพลของสารเพิ่มประสิทธิภาพดีบุกจะ ทำให้ความว่องไวและค่าการเลือกของปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชันสูงขึ้น ดังนั้นอาจจะสรุปได้ว่าดีบุกมีบทบาทช่วยให้แพลทินัมมีการกระจายตัวได้ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Barias และคณะ (1996) และ Burch (1981) พบว่าเมื่อเติมดีบุกบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมจะทำให้แพลทินัมมีการกระจายตัวได้มากส่งผลให้มีความว่องไวสูง การเติมดีบุกมากจะทำให้แพลทินัมมีการกระจายตัวได้มาก แต่ถ้าเติมมากเกินไปจะทำให้ความว่องไวลดลง เนื่องมาจากดีบุกอาจเกิดพันธะกับแพลทินัมที่ว่องไวเกิดเป็นอัลลอย (Alloy) แทน โดยจะเห็นว่าในช่วงแรกของปฏิกิริยา ความว่องไวจะลดลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

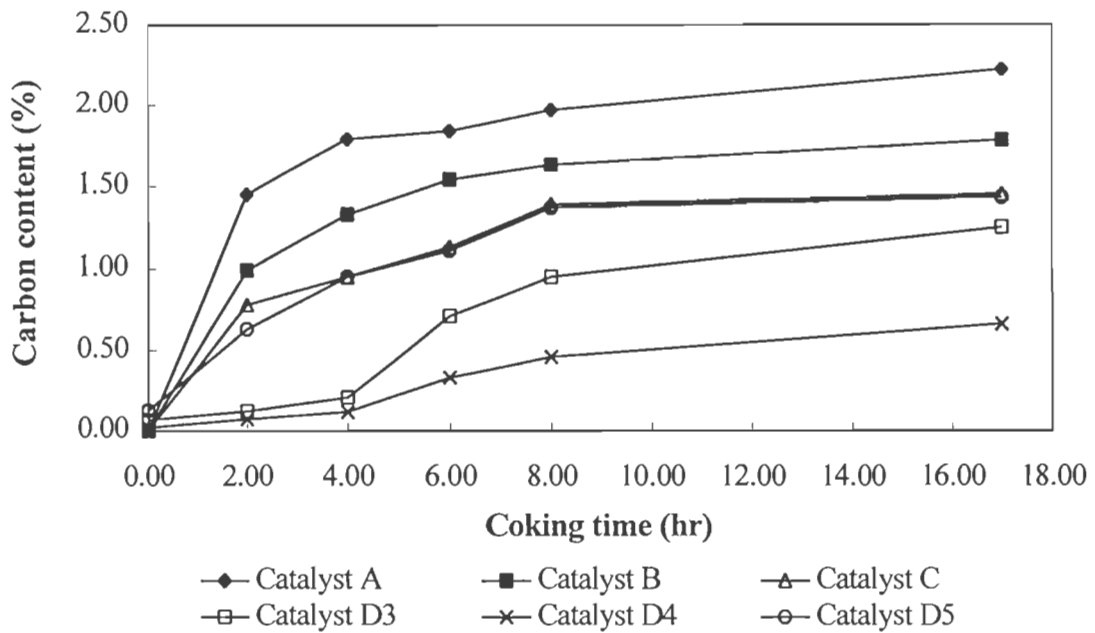
3.3 บทบาทของดีบุกในการเกิดโค้ก

อิทธิพลของดีบุกในการลดการเกิดโค้กนั้นสามารถอธิบายได้ในรูปที่ 3.8 ซึ่งแสดงถึงปริมาณคาร์บอนที่เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการเกิดโค้ก โดยทำการทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทต่างๆที่เตรียมไว้ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ในช่วงแรกของปฏิกิริยาจะมีปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและจะค่อย ๆ ลดลง ปฏิกิริยานี้สอดคล้องกับความว่องไวของปฏิกิริยาโพเรนตีไฮโดรจีเนชันซึ่งลดลงอย่างรวดเร็วในระยะแรกเช่นกัน หลังจากนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงของความว่องไวเพียงเล็กน้อย ดังรูปที่ 3.6 ซึ่งอธิบายได้ว่าการครอบคลุมพื้นที่ของแพลทินัมที่ว่องไวโดยโค้กนั้นเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา และเมื่อปริมาณของโค้กมากขึ้นก็จะลดค่าการเลือกในการเกิดโพเรนตีไฮโดรจีเนชันให้ต่ำลง ดังแสดงในรูปที่ 3.4

เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมที่ไม่มีสารเพิ่มประสิทธิภาพ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเพิ่มประสิทธิภาพดีบุกและลิเทียมช่วยลดการเกาะของโค้กที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยดีบุกจะให้ผลในการลดการเกาะของคาร์บอนได้มากกว่าลิเทียม ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากลิเทียมมีผลในการลดความเป็นกรดของตัวพวยอะลูมินา แต่มีผลเล็กน้อยต่อตำแหน่งของโลหะที่ว่องไวบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำให้มีการเกาะที่ตำแหน่งของตัวพวยอะลูมินาแทนที่ตำแหน่งของแพลทินัม นอกจากนี้ลิเทียมอาจจะให้อิเล็กตรอนของโลหะอัลคาไลกับแพลทินัม เมื่อไฮโดรคาร์บอนดูดซับบนโครงสร้างนี้ พันธะแพลทินัม-คาร์บอนแข็งแรงกว่าและพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนอ่อนกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีสารเพิ่มประสิทธิภาพ ดังนั้นจึงทำให้เกิดโพเรนตีไฮโดรจีเนชันได้มาก และไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทั้งดีบุกและลิเทียมจะช่วยลดการเกาะของคาร์บอนได้มากที่สุด

ตารางที่ 3.2 ยืนยันผลที่ได้จากรูปที่ 3.8 ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม-ดีบุก-ลิเทียมจะทำให้อัตราการเกิดโค้กต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมซึ่งไม่มีสารเพิ่มประสิทธิภาพ จะเห็นได้ว่าผลจากการเกิดโค้กทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงเล็กน้อย โค้กจะเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปากรูพรุนตัน และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนโดยเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น นอกจากนี้จะสังเกตว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารเพิ่มประสิทธิภาพดีบุกและลิเทียมช่วยลดการเกาะ

ของคาร์บอนบนผิวจะมีการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนน้อยที่สุด



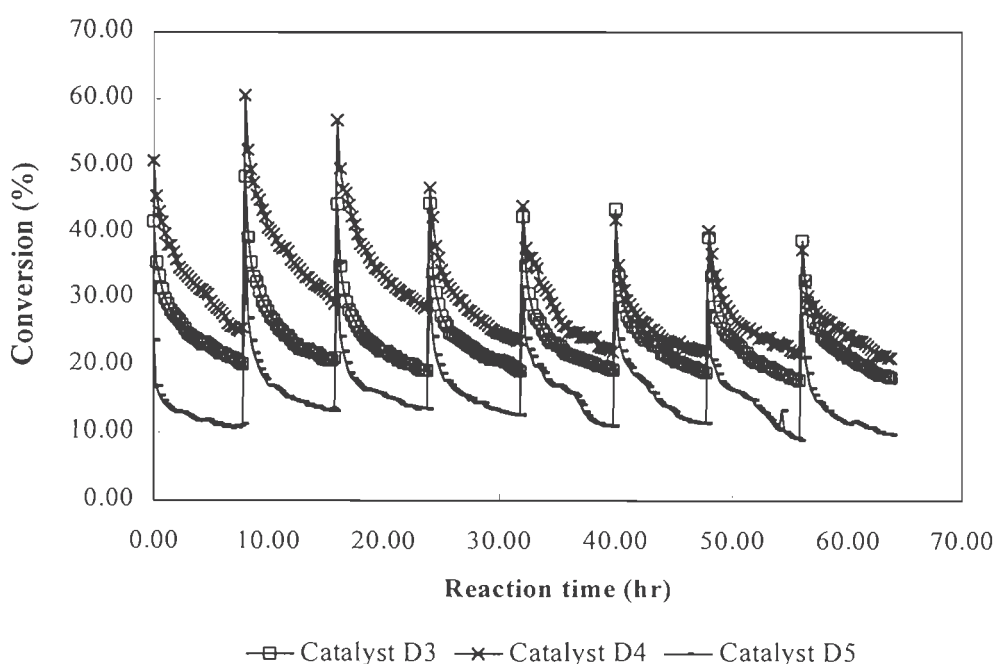
รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา กับเวลาในการเกิดโค้ก

ตารางที่ 3.2 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และใช้งานแล้ว

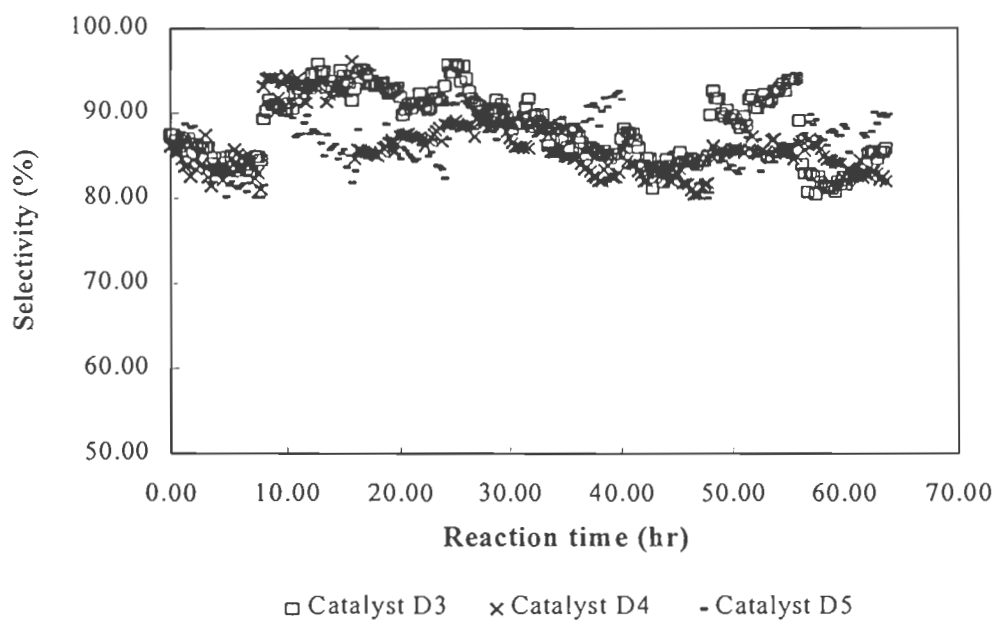
ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (ตร.ม./กรัม)			ปริมาตรรูพรุน (มล./กรัม)			เส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน (°A)		
	ใหม่	โค้ก	%เปลี่ยนแปลง	ใหม่	โค้ก	%เปลี่ยนแปลง	ใหม่	โค้ก	%เปลี่ยนแปลง
Pt	106.3	101.0	4.99	0.2183	0.1977	9.44	41.2	44.9	8.98
Pt-Li	98.5	92.5	6.09	0.2252	0.1938	13.94	41.1	45.4	10.46
Pt-Sn	105.8	102.3	3.31	0.2284	0.2149	5.91	40.5	42.5	4.94
Pt-Sn-Li	98.3	96.2	2.14	0.2094	0.2036	2.77	42.6	43.2	1.41

3.4 การทำปฏิกิริยา-การคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction-Regeneration Cycles)

ในขั้นตอนนี้นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้อัตราการเปลี่ยนและค่าการเลือกสูงสุด 3 ชนิด จากการทดลอง มาทดสอบโดยทำปฏิกิริยาแล้วคืนสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซออกซิเจนร้อยละ 1 โดยปริมาตร สมดุลกับก๊าซไนโตรเจน ทำการทดลองซ้ำทั้งหมด 8 รอบ รอบละ 8 ชั่วโมง ในรูปที่ 3.9 และรูปที่ 3.10 พบว่าอัตราการเปลี่ยนในการทดลองรอบที่ 2 จะให้ค่าสูงกว่ารอบอื่นๆ ซึ่งอาจจะมีผลจากการกระจายตัวของแพลทินัมบนตัวพวยอะลูมินาในบรรยากาศออกซิเจนซึ่งมีคลอไรด์ไอออนที่เหลือจากขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ความว่องไวและค่าการเลือกในรอบที่ 2 สูงที่สุด และเริ่มจะลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวของคลอไรด์ไอออนที่อุณหภูมิสูงเมื่อระยะเวลาผ่านไป และการทำปฏิกิริยา-คืนสภาพหลายรอบอาจจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็น อัลลอยหรือเกิด Sintering ได้ เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัม พบว่าที่อัตราส่วนดีบุกต่อแพลทินัม เป็น 2 ให้ค่าการเปลี่ยนสูงสุด



รูปที่ 3.9 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยาโพเรนตีไฮโดรจีเนชัน-การคืนสภาพ กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัมต่างๆ



รูปที่ 3.10 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเลือกของปฏิกิริยาโพรเพนดีไฮโดรจีเนชัน-การคืนสภาพ กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัมต่างๆ

4. สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาปฏิกิริยาโพรเพนต์ไฮโดรจีเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการชุบหรืออิมเพรกเนชันของแพลทินัมบนตัวพวยอะลูมินา โดยมีการเติมสารเพิ่มประสิทธิภาพดีบุกลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองแปรผันอัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัม และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าอัตราส่วนของดีบุกต่อแพลทินัมและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อคุณสมบัติโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้มีผลต่อความว่องไว และค่าการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีของตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาของแพลทินัมอะตอม และพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของดีบุก ความว่องไวและค่าการเลือกจะดีขึ้นจนกระทั่งถึงจุดที่เหมาะสมความว่องไวก็จะลดลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนดีบุกต่อแพลทินัมเป็น 2 : 1 ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และยังพบว่าที่อัตราส่วนดังกล่าว การปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ก๊าซออกซิเจนเพื่อเผาไหม้คาร์บอนที่เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าการเปลี่ยนสูงที่สุด นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาสารเพิ่มประสิทธิภาพ 2 ตัว คือ ดีบุก และลิเทียมบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม พบว่าจะช่วยลดอัตราการเกิดโค้กหรือคาร์บอนที่เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งให้การเปลี่ยนและค่าการเลือกของปฏิกิริยาโพรเพนต์ไฮโดรจีเนชันสูงกว่าการใช้สารเพิ่มประสิทธิภาพเพียงตัวเดียว ซึ่งน่าจะได้มีการศึกษาต่อไปในการเข้าทำปฏิกิริยาของสารเพิ่มประสิทธิภาพตัวอื่นๆต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- Barbier J., Corro G., Marecot P., Bournonville J.P., and Franck J.P., (1985), Structure Sensitivity and Coke Formation on Pt/Al₂O₃ Catalysts, React. Kinet.Catal. Lett., Vol. 28, No. 2, pp. 245-250.
- Barbier J., Corro G., and Zhang Y., (1985), Coke Formation on Platinum-Alumina Catalyst of Wide Varying Dispersion, App. Catal., Vol. 13, pp. 245-255.
- Barias O.A., Holmen A., and Blekkan E.A., (1996), Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt-Sn catalysts: Catalyst Preparation, Characterization, and Activity Measurements, J. Catal., Vol. 158, pp. 1-12.
- Berkman S., Morrell J.C., and Egloff G., (1940), Catalysis Inorganic and Organic, Reinhold Publishing Corporation, Inc., New York.
- Burch R., (1981), Platinum-Tin Reforming Catalysts I. The Oxidation State of Tin and the Interaction between Platinum and Tin, J. Catal., Vol. 71, pp. 348-359.
- Burch R. and Garla L.C., (1981), Platinum-Tin Reforming Catalysts II. Activity and Selectivity in Hydrocarbon Reactions, J. Catal., Vol. 71, pp. 360-372.
- Cortright R.D., and Dumesic J.A., (1994), Microcalorimetric, Spectroscopic, and Kinetic Studies of Silica-Supported Pt and Pt/Sn Catalysts for Isobutane Dehydrogenation, J. Catal., Vol. 148, pp. 771-778.
- Cortright R.D., and Dumesic J.A., (1995), Effects of Potassium on Silica-Supported Pt and Pt/Sn Catalysts, J. Catal., Vol. 157, pp. 576-583.
- Dautzenberg F.M., Helle J.N., Biloen P. and Sachtler W.M.H., (1980), Conversion of n-Hexane over Monofunctional Supported and Unsupported PtSn Catalysts, J. Catal., Vol. 63, pp. 119-128.
- Emmett P.H., (1954), Catalyst Volume 1 Fundamental Principles (Part I), Reinhold Publishing Corporation, Inc., New York.
- Gorriz O.F., Corberan V.C., and Fierro J.L.G., (1992), Propane Dehydrogenation and Coke Formation on Chromia-Alumina Catalysts: Effect of Reductive of Pretreatments, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, pp. 2670-2674.

- Hughes R., (1984), Deactivation of Catalysts, Academic Press, Inc., London.
- Kirszensztejn P., Foltynowicz Z., and Wachowski L., (1991), Peculiar Pore of the Coke Coating Formed on Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, pp. 2276-2279.
- Le Page J.F., et al., (1987), Applied Heterogeneous Catalysis: Design Manufacture Use of Solid Catalysts, Editions Technip, Paris.
- Lieske H., and Volter J., (1984), State of Tin in Pt-Sn/Al₂O₃ Reforming Catalysts investigated by TPR and Chemisorption, J. Catal., Vol. 90, pp. 96-105.
- Oudar J., and Wise H., (1985), Deactivation and Poisoning of Catalysts, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Resasco D.E., Marcus B.K., Huang C.S., and Durante V.A., (1994), Isobutane Dehydrogenation over Sulfided Nickel Catalysts, J. Catal., Vol. 146, pp. 40-55.
- Satterfield C.N., (1991), Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd Edition, McGraw-Hill, Inc., New York.
- Wilhelm F.C., (1976), U.S. Patent 3,998,900
- Yarusov I.B., Zatulokina E.V., Shotiva N.V., Belyi A.S., and Ostrovskii N.M., (1992), Propane Dehydrogenation over Pt-Sn Catalysts, Catalysis Today, Vol. 13, pp. 655-658.