

บทที่ 2

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา vanadium oxide

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene และของสารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ได้เป็นประเด็นในการศึกษาวิจัยมาหลายทศวรรษโดยกลุ่มนักวิจัยหลายๆกลุ่ม และถึงแม้ว่าจะมีสิ่งพิมพ์ออกมามากมายเกี่ยวกับผลการวิจัยในเรื่องปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene แต่แบบจำลองปฏิกิริยาที่บรรยายอัตราการเกิดปฏิกิริยาและการกระจายของผลิตภัณฑ์อย่างสมบูรณ์ก็ยังไม่มีความเห็นไม่ตรงกัน ซึ่งเหตุผลเบื้องต้นที่เป็นเช่นนี้นั้น ส่วนหนึ่งจะเนื่องมาจากลักษณะที่ซับซ้อนของปฏิกิริยาซึ่ง Wainwright และ Foster (1979) ได้ให้เหตุผลไว้ในงานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาดังต่อไปนี้

- ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกพิจารณาเป็นกล่องดำโดยนักวิจัยและถูกนำไปใช้งานโดยไม่มี การพิจารณาถึงผลกระทบที่จะเกิดจากตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst support) และตัวส่งเสริม (promoter)
- ข.) นักวิจัยแทบจะไม่ได้ให้ความสนใจในการทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาให้ถ่องแท้ เพื่อที่จะหาผลกระทบที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา หรือไม่ก็ไม่ได้ตั้งใจในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะควบคุม

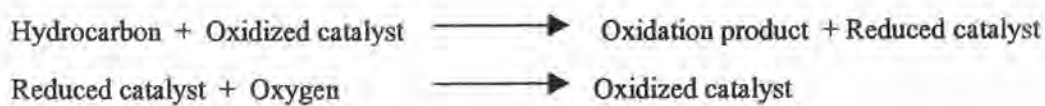
นอกจากนี้การสร้างแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ยังคงสับสน เพราะว่าปฏิกิริยาที่ไม่เลือก (non selective) ซึ่งนำไปสู่การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดขึ้นพร้อมกับปฏิกิริยาที่เลือก (selective) ไม่ได้ถูกนำไปพิจารณาถึงโดยนักวิจัยส่วนใหญ่ ซึ่งผลของการที่ปฏิกิริยาที่ไม่เลือกที่สำคัญไม่ได้รับการพิจารณาจะเห็นผลชัดเจนขึ้นเมื่อถูกนำมาสร้างเป็นแบบจำลอง

ในบทนี้ หัวข้อที่ 2.1 กล่าวถึงกลไกและพฤติกรรมของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวของ vanadium oxide ส่วนในหัวข้อที่ 2.2 กล่าวถึงลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ที่สำคัญๆ และหัวข้อที่ 2.3 กล่าวถึงลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาของ o-xylene ที่ใช้สำหรับการศึกษาในงานวิจัยนี้

2.1 กลไกและพฤติกรรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวของ vanadium oxide

กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene และของสารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่วนมากจะเป็นไปตามกลไก “ออกซิเดชัน-รีดักชัน” ที่รู้จักกันดีในชื่อของ

แบบจำลองชนิด “รีดอกซ์” ซึ่งได้ถูกพัฒนาขึ้นมาโดย Mar และ van Krevelen (1954) โดยได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ naphthalene, benzene, toluene และ anthracene บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 ต่างๆกันในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไคซ์เบด โดยที่อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีเส้นผ่านศูนย์กลาง 200-300 μm จากผลการทดลองคณะผู้วิจัยได้เสนอแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ชนิด “รีดอกซ์” ขึ้นมา โดยที่การทำงานของกลไกจะเริ่มจากสารไฮโดรคาร์บอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ถูกดึงมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกดึงออกซิเจนออกจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนจากอากาศเพื่อให้กลับคืนเป็นโครงสร้างเดิม ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



นอกจากนี้แล้วยังมีนักวิจัยกลุ่มอื่นๆที่ทำการวิจัยหาแบบจำลองของกลไกการเกิดปฏิกิริยา แล้วได้ผลการวิจัยที่สอดคล้องกับผลงานของ Mars และ van Krevelen (1954) ดังต่อไปนี้

Simard และคณะ (1955) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene และตัวเร่งปฏิกิริยา vanadium pentoxide ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อ (tubular reactor) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วย 5% ของ vanadium oxide ที่ถูกเคลือบไว้บน silicon carbide granules โดยที่เครื่องปฏิกรณ์จะจมอยู่ในอ่างของเกลือหลอมเหลว ที่มีอุณหภูมิระหว่าง 460 - 463 $^{\circ}\text{C}$ ความเข้มข้นของ o-xylene ในเฟสของก๊าซที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในช่วง 1.1 ถึง 3.3 % โดยโมล จากการปฏิบัติการพบว่าหลังจากเข้าสู่สภาวะปฏิบัติการปกติ ที่ความเข้มข้นของ o-xylene 1.1% โดยโมล เป็นเวลา 45 ชั่วโมง แล้วจึงทำการเพิ่มความเข้มข้นของ o-xylene เป็น 3.3% โดยโมล ในครั้งแรกที่คณะผู้วิจัยสังเกตนั้น พบว่าค่าอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดเพิ่มสูงขึ้นโดยที่ยังไม่เปลี่ยนตำแหน่ง หลังจากนั้นตำแหน่งของอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดได้เคลื่อนตัวลงตามแนวท่อ ในขณะที่ค่าอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดยังคงเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเมื่อค่าอุณหภูมิสูงสุดได้เคลื่อนผ่านทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ พบว่ามีค่าอุณหภูมิเท่ากับ 600 $^{\circ}\text{C}$ หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นในทันทีที่ทันไคซึ่งปฏิกิริยาก็จะหยุดเกิด โดยบริเวณทางออกของเครื่องปฏิกรณ์นั้นจะพบ V_2O_3 และ V_2O_4 ส่วนปฏิกิริยาจะไม่เกิดขึ้นมาอีกจนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกซิไดซ์อีกครั้งหนึ่ง โดยการให้ความร้อนเป็นเวลานานในอากาศ ข้อสรุปที่ได้จากการศึกษามีดังนี้

- i) vanadium ในตัวเร่งปฏิกิริยา vanadium oxide ที่ไม่ถูกกระตุ้น ในระหว่างเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้น จะอยู่ในสถานะ V^{4+} และ V^{5+}

- 2) ในลักษณะที่เป็นบัลค์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะรวมตัวกับออกซิเจนอยู่ในรูปผลึกของ V_2O_4 , $V_2O_{4.34}$ และ V_2O_5
- 3) ลักส่วนที่สัมพันธ์กันของออกไซด์เหล่านี้ จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารไฮโดรคาร์บอนในก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนการเปลี่ยนแปลงตามเวลาในการปฏิบัติการนั้นจะเป็นไปในทิศทางที่มีการสร้างส่วนประกอบของลักษณะเหล่านี้
- 4) ทั้ง V_2O_4 และ V_2O_3 ซึ่งเป็นรูปแบบที่ได้มาจากการเกิดปฏิกิริยารีดักชันที่แรงเกินไปของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไม่ได้มีส่วนในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาในการผลิต phthalic anhydride หรือ ผลิตภัณฑ์ขั้นกลาง

นอกจากนี้คณะวิจัยยังได้เสนอขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งจะเหมือนกับแบบจำลองชนิด “รีดอกซ์” ดังต่อไปนี้

- 1) กระบวนการดูดซับทางเคมีของสารไฮโดรคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) ปฏิกิริยาของสารไฮโดรคาร์บอนที่ถูกดูดซับทางเคมีกับออกซิเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) การหลุดออกของผลิตภัณฑ์ขั้นกลางหรือผลิตภัณฑ์สุดท้าย
- 4) การชดเชยของออกซิเจนไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาจากอากาศที่ป้อนเข้าไป

Shelstad และคณะ (1960) ได้ทำวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ naphthalene ในช่วงอุณหภูมิ 300 °C ถึง 335 °C ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดไหล (flow reactor) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของ vanadium oxide - potassium sulphate- silica แบบชั้นบาง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบไปด้วย 9.95 % ของ V_2O_5 , 14.7 % ของ K_2O , 0.16% ของ Fe , 18.6 % ของ SO_3 คณะผู้วิจัยได้มีการเสนอแบบจำลองโดยยึดหลักการของกลไกจลนพลศาสตร์ของ Langmuir-Hinshelwood (L-H) ซึ่งจะมีเฉพาะออกซิเจนเท่านั้นที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อ naphthalene ในเฟสของก๊าซเข้าไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้ จากนั้นสภาวะคงตัวก็จะเกิดขึ้นเมื่ออัตราการเคลื่อนย้ายออกซิเจนด้วยปฏิกิริยาจะเท่ากับอัตราของการดูดซับออกซิเจนแบบจำลองนี้จะรู้จักกันในชื่อ “steady state adsorption model” (SSAM) สมการจลนพลศาสตร์ที่ได้จากแบบจำลองนี้ไม่สามารถที่จะแยกออกได้จากแบบจำลองชนิด “รีดอกซ์” ถ้าอัตราการดูดซับออกซิเจนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของออกซิเจน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ในการผลิต phthalic anhydride ที่มีอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ (yield) สูง คือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด V_2O_5/TiO_2 [Satterfield (1991)] ซึ่งก็มีนักวิจัยหลายๆกลุ่มได้ทำการศึกษาถึงพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด V_2O_5/TiO_2 ที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene โดยผลการวิจัยของนักวิจัยแต่ละกลุ่มแสดงได้ดังต่อไปนี้

Calderbank และคณะ (1977) ได้ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ที่ผนังท่อ (catalytic-tube-wall) ซึ่งมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด V_2O_5/TiO_2 เคลือบไว้ที่ผนังท่อ เพื่อศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene สำหรับเหตุผลที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ก็เพื่อป้องกันไม่ให้ phthalic anhydride ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นต่อไปกับอากาศ ซึ่งส่วนมากมักจะเกิดขึ้นได้ที่ผิวของผนังท่อโลหะ แต่ในผลการวิจัยไม่ได้กล่าวถึงส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคณะนักวิจัยได้รายงานว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงอย่างมากและอัตราการหายไปของสารไฮโดรคาร์บอนจะเป็นอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความดันของออกซิเจนและเป็นอิสระต่อความดันของ o-xylene

Wainwright และ Foster (1979) ได้รายงานผลงานวิจัยของนักวิจัยชาวญี่ปุ่นที่ได้รายงานไว้ในปี 1962 และ 1964 ไว้ดังต่อไปนี้

- 1) วัสดุรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลน้อยมากต่ออัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เมื่อใช้ naphthalene เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา แต่จะมีผลมากเมื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็น o-xylene
- 2) เมื่อใช้ o-xylene เป็นสารตั้งต้นจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเคลือบไว้บน titania จะให้อัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ของ phthalic anhydride สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเคลือบไว้บน silica-gel
- 3) จากไอโซเทอร์มของ Langmuir ของการดูดซับออกซิเจนทำให้ทราบว่าความแตกต่างของค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (selectivity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันนั้น มีสาเหตุมาจากความสามารถที่แตกต่างกันของการดูดซับออกซิเจน

ในปี 1981 Bond และ Bruckman [ในงานวิจัย Mongkhonsi (1994)] ได้รายงานว่าส่วนประกอบที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด V_2O_5/TiO_2 ที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) ของ o-xylene สำหรับการผลิต phthalic anhydride ควรจะประกอบไปด้วยชั้น

ของ vanadium ที่มีความหนาใกล้เคียงกับที่ใช้ในการเคลือบหนาเพียงชั้นเดียว (0.90-1.35 % โดยน้ำหนัก) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบหนาของ vanadium บางกว่าการเคลือบหนาชั้นเดียวจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าแต่จะไม่เลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์หลัก (unselective) และเมื่อทำการวิเคราะห์ตัวอย่างของผลิตภัณฑ์จะสังเกตพบ maleic anhydride, benzene, o-toluic acid, และ benzene ในส่วนที่น้อยมากในบางครั้ง

Gasior และคณะ (1984) ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ไปเป็น phthalic anhydride บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ซึ่งถูกเตรียมขึ้นโดยการสลายตัวของเฟส vanadia บนตัวรองรับแบบ anatase และ rutile โดยมีส่วนประกอบของ vanadia 0-100 % โดยโมล ปฏิกิริยาได้ถูกดำเนินการที่ความเข้มข้นของ o-xylene 1 % โดยโมล ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 310, 350 และ 370 °C หลังจากปฏิกิริยาลิ้นสุด ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้เย็นโดยใช้ในโตรเจนเพื่อรักษาส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนที่พบส่วนใหญ่คือ o-tolualdehyde, phthalide และ phthalic anhydride และที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะพบ o-toluic acid และ phthalaldehyde ในปริมาณที่น้อยมาก คณะผู้วิจัยยังได้แสดงให้เห็นว่าทั้งการเปลี่ยนรูป (conversion) ของ o-xylene และค่าความสามารถในการเลือกเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนจะมีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ anatase เป็นตัวรองรับ นอกจากนี้คณะผู้วิจัยรายงานว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณ vanadium ในสถานะที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต้านบนตัวรองรับแบบ anatase จะมีน้อยกว่ามากเมื่อเทียบกับที่พบบนตัวรองรับแบบ rutile ที่มีส่วนประกอบของ vanadium เดียวกัน

Wachs และคณะ (1985) ทำการศึกษาผลของการทำปฏิกิริยากันระหว่าง vanadium pentoxide และ titania (anatase) ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ไปเป็น phthalic anhydride ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 320-380 °C ส่วนประกอบของ V_2O_5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา จะอยู่ในช่วง 0.7-21.0 % โดยน้ำหนัก คณะผู้วิจัยได้รายงานว่า ไม่พบ o-tolualdehyde และ phthalide ในสายของผลิตภัณฑ์เมื่อการเปลี่ยนรูปของ o-xylene เข้าใกล้ 100 % ผลิตภัณฑ์ร่วมที่พบในช่วงที่มีการเปลี่ยนรูปสูงมีแต่ maleic anhydride เท่านั้น ซึ่งเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของ phthalic anhydride คณะผู้วิจัยได้รายงานพฤติกรรมของ V_2O_5 บน titania (anatase) ดังต่อไปนี้

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับจะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (activity) และค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ

- 2) การเคลือบหนาของ vanadia ที่ต่ำกว่าการเคลือบหนาแบบชั้นเดียว ซึ่งมี 0-1.9 % ของ V_2O_5 บน TiO_2 (anatase) จะพบว่าค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าความสามารถในการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับจะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อมีการเพิ่มส่วนประกอบของ vanadia
- 3) ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีค่าใกล้เคียงที่สุดเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีการเคลือบหนาแบบชั้นเดียวของ vanadia ซึ่งมีประมาณ 1.9 % ของ V_2O_5/TiO_2 และจะไม่มีอิทธิพลอีกต่อไปเมื่อเพิ่มส่วนประกอบของ vanadia จนถึง 7 % ของ V_2O_5
- 4) ทันที่ที่ส่วนประกอบของ vanadia ถูกเพิ่มเพิ่มขึ้นจาก 7% ของ V_2O_5 ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์จะลดลง และเมื่อส่วนประกอบของ vanadia มีค่าใกล้ 21 % ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene และค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของ C8-oxygenates จะน้อยมาก

คณะผู้วิจัยได้สรุปจากผลการวิจัยที่ได้ว่าตัวรองรับแบบ TiO_2 นั้นจะต้องถูกเคลือบหนาด้วย vanadia เพียงชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์ เพื่อป้องกันไม่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนถูกทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ (complete oxidation) โดยตัวรองรับ แต่เมื่อส่วนประกอบของ vanadium มีสูงกว่าที่ต้องใช้ในการเคลือบหนาเพียงชั้นเดียว ผลึกของเฟส V_2O_5 จะถูกสร้างขึ้นแทน ซึ่งผลึกเหล่านี้ไม่มีประสิทธิภาพเท่ากับ vanadium ที่เป็นพื้นผิวเพราะว่าเมื่อปริมาณของเฟสนี้เพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มส่วนประกอบของ vanadium ทำให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ลดลง

Harber และคณะ (1985) ได้รายงานไว้ว่า เมื่อผลึกของ V_2O_5 ได้ถูกเคลือบไว้บนผิวของ anatase pellet และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 - 650 °C อีออนของ vanadium ได้เคลื่อนไปเหนือพื้นผิวของ anatase และเปลี่ยนเป็นการเคลือบหนาชั้นบางบนผิวของตัวรองรับแบบ anatase ในสภาวะเดียวกันจะไม่มีการเคลื่อนย้ายของอีออนที่สังเกตได้บนตัวรองรับแบบ rutile

Harber และคณะ (1986) ได้ทำการตรวจสอบ คุณสมบัติรีดออกซ์ ในชั้นของ V-O ที่เคลือบไว้บน TiO_2 (anatase), $\gamma-Al_2O_3$ และ SiO_2 ซึ่งได้รายงานผลไว้ดังต่อไปนี้

- 1) การเพิ่มพื้นที่ของตัวรองรับแบบ TiO_2 จะนำไปสู่การลดลงของค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็น phthalic anhydride โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวของ TiO_2 สูง

จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมด (total oxidation) ของสารไฮโดรคาร์บอน ไปเป็นคาร์บอนออกไซด์ ซึ่งผลที่ได้นี้เป็นการยืนยันผลการรายงานของ Bond และ Bruckman (1981)

- 2) ปฏิกิริยารีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบบน TiO_2 โดย propane ถูกทำให้เกิดขึ้น โดยการเพิ่มจุดจับแบบผันกลับไม่ได้โดยตัวของโอเลฟินเองและผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในรูปของของการเกาะตัวของโค้ก และ/หรือ พอลิเมอร์ของไฮโดรคาร์บอน เมื่อตัวอย่างถูกรีดิวซ์ด้วย o-xylene การดูดซับและการเกิดพอลิเมอร์ของสารไฮโดรคาร์บอนยังมากขึ้น
- 3) vanadium ที่ถูกเคลือบหนาแบบชั้นเดียวบน titanium จะไม่เสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากตัวรองรับเกิดการหดตัว และระบบเปลี่ยนรูปเป็นส่วนผสมทางกายภาพของผลึกของ TiO_2 และ V_2O_5 ในขณะที่ชั้นของ V-O ที่ถูกเคลือบหนาบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ SiO_2 จะมีเสถียรแม้ว่าถูกให้ความร้อนถึง $600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 4) กระบวนการรีดักชันจะเกิดขึ้นเร็วที่สุดสำหรับ TiO_2 ช้าลงเล็กน้อยสำหรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และช้าลงอย่างเห็นได้ชัดสำหรับ SiO_2
- 5) ปฏิกิริยาออกซิเดชันซ้ำ (reoxidation) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบบน TiO_2 จะเกิดขึ้นเร็วและสมบูรณ์แม้ว่าที่อุณหภูมิต่ำและวัฏจักรของรีดออกซ์อาจเกิดซ้ำได้หลายครั้ง โดยไม่มีการลดลงที่สามารถสังเกตได้ง่ายของปริมาณออกซิเจนที่เคลือบออก

Saleh และ Wachs (1987) ได้ทำการตรวจสอบลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene เป็น phthalic anhydride บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด V_2O_5/Ti (anatase) ในช่วงอุณหภูมิ $320\text{-}370\text{ }^{\circ}\text{C}$ การเปลี่ยนแปลงของการเปลี่ยนรูปสามารถทำให้เกิดขึ้นโดยการเปลี่ยนอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ผู้วิจัยยังรายงานว่าการเปลี่ยนรูปต่ำมากๆ (เข้าใกล้ 0 %) ของ o-xylene พบว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่คือ o-tolualdehyde, CO, CO_2 และ ผลิตภัณฑ์ร่วมของ tar

Nicolov และคณะ (1987) ได้ทำการศึกษาเฟสไอของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของ o-xylene บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิด vanadia-titania ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดจำลองขนาดจากอุตสาหกรรม โดยมีอุณหภูมิในช่วงการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง $357\text{-}498\text{ }^{\circ}\text{C}$ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประกอบไปด้วย TiO_2 93.4 %, V_2O_5 6.0 %, P_2O_5 0.2 %, WO_3 0.1 % และ Al_2O_3 0.1 % โดยน้ำหนัก ส่วนตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ทรงกลมเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 มม. ของ porcelain ความหนาของชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.2 มม. การทดลองได้ดำเนินการที่ความเข้มข้นของ o-xylene ในเฟสของก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในช่วง 0.6-1.4 % โดยโมล คณะนักวิจัยได้รายงานว่าการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยความร้อนจะเกิดขึ้นเฉพาะในชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดอุณหภูมิ

ที่จุดร้อนจัดที่มีค่าอุณหภูมิสูงกว่า 457 °C โดยที่พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นที่เกิดอุณหภูมิที่จุดสูงสุดได้ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาในชั้นที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าพบว่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าที่ใกล้เคียงกับค่าตอนเริ่มต้นของการทำปฏิกิริยา คณะนักวิจัยได้สรุปว่าการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นจากการเปลี่ยนรูป anatase-rutile ของ TiO_2

คณะผู้วิจัยยังได้รายงานอีกว่า เมื่อมีไอน้ำปนอยู่สูงในก๊าซที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ จะทำให้ค่าความสามารถในการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยังได้เสนอแนะว่าสาเหตุที่น่าจะมาจากการลดลงของส่วนประกอบที่เป็นฟอสฟอรัสทั้งหมด ซึ่งจะถูกลดลงเพียงครึ่งเดียวจากที่มีในตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาต่อต้านระหว่างพื้นผิวของฟอสเฟตและไอน้ำ สามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้



คณะผู้วิจัยได้เสนอแนะว่า เพราะว่า titania สามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์ของสารประกอบอะโรมาติกได้ดี ดังนั้นระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ก็ควรมีผลที่เหมือนกัน ซึ่งในบางที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีการใช้ฟอสฟอรัสปิดพื้นที่อิสระของ titania เพื่อลดปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างสมบูรณ์

Zhu และ Andersson (1989) ได้ศึกษาผลกระทบของไอน้ำที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ toluene บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดบัลด์ ของ V_2O_5 และ V_2O_5 ที่ถูกเคลือบบนผิวของ TiO_2 (2% โดยน้ำหนักของ V) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C พบว่าการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พิจารณาได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ได้ถูกสังเกตพบ ซึ่งจากศึกษาโดยอินฟราเรดพบว่า การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบเกิดจากสาเหตุของการสะสมของผลิตภัณฑ์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสาร benzoate บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของน้ำที่อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ต่ำ การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะยิ่งมากขึ้น จากการศึกษาโดยอินฟราเรดพบว่าพื้นผิวที่เป็นตัวดูดซับได้หายไปเป็นจำนวนมาก ผลกระทบจะมีมากขึ้นสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 ที่ไม่มีออกซิเจนอยู่ซึ่งแสดงให้เห็นถึงบทบาทของน้ำ ในการคายออกของผลิตภัณฑ์ที่สะสมอยู่

Kershenbaum (1990) ได้ทำการวัดการกระจายของผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ที่ตำแหน่งในแนวแกนตามความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรม สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของ *o*-xylene ไปเป็น phthalic anhydride ปฏิกิริยาได้ดำเนินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ที่ความเข้มข้นของ *o*-xylene 1.0 % โดยโมล และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ในช่วง $400-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งได้ผลการวิจัยดังต่อไปนี้

- 1) ในช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นช่วงที่ความเข้มข้นของ *o*-xylene สูง การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมด จะได้ CO_2/CO เป็นผลิตภัณฑ์ในอัตราส่วนใกล้เคียง 10
- 2) ในบริเวณที่เกิดอุณหภูมิที่จุดร้อนจัด ซึ่งเป็นช่วงที่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมดของผลิตภัณฑ์ชั้นกลางนั้น CO_2 และ CO ได้ถูกผลิตขึ้นในอัตราส่วน 2:1
- 3) ในบริเวณทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ อัตราการผลิต CO_2 ที่สัมพันธ์กันกับ CO ได้เพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง ความเข้มข้นของ CO_2 และ CO ที่ทางออกเครื่องปฏิกรณ์ ในอัตราส่วนประมาณ 3:1

จากการกระจายของผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอินทรีย์และอนินทรีย์ ทำให้ผู้วิจัยสรุปผลได้ดังต่อไปนี้

- 1) ปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมดของ *o*-xylene จะเกิดเป็น CO_2 มากกว่า CO ในขั้นตอนนี้จะเกิดในบริเวณก่อนที่จะเกิดอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดซึ่งเป็นบริเวณที่ความเข้มข้นของ *o*-xylene สูงสุด และผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอินทรีย์จะมีอยู่ในปริมาณที่น้อยมาก ๆ
- 2) ปฏิกิริยาออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์ชั้นกลางและผลิตภัณฑ์ร่วมอื่นๆ ไปเป็น CO_2 และ CO ในอัตราส่วน 2:1 นั้นจะเกิดขึ้นในบริเวณที่เกิดอุณหภูมิที่จุดร้อนจัด และนำไปสู่อัตราส่วนสุทธิของ CO_2 และ CO ประมาณ 3.0 ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์
- 3) มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงเล็กน้อยของ phthalic anhydride ไปเป็น CO และ CO_2 ภายใต้สภาวะที่คงเดิมตั้งแต่ช่วงครึ่งล่างของเครื่องปฏิกรณ์เคมี ซึ่งเป็นบริเวณที่ความเข้มข้นของ phthalic anhydride มีค่าสูงสุด
- 4) ไม่มีหลักฐานที่ยืนยันว่ามี การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CO ไปเป็น CO_2

Bond และ Tahir (1991) ได้รายงานผลการงานวิจัย เกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาของ vanadium oxide ที่ถูกเคลือบหนาแบบชั้นเดียว สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิด (selective oxidation) ในปฏิกิริยาของ o-xylene ผู้วิจัย ได้สรุปว่าพฤติกรรมที่ดีกว่าของ TiO_2 (anatase) ที่เหนือกว่าวัสดุรองรับอื่นๆ คือความสามารถที่รักษาเสถียร VO_x ที่ถูกเคลือบแบบชั้นเดียวไว้บนผิวของ TiO_2 (anatase) ซึ่งเป็นเฟสที่มีความว่องไวในการเร่งให้เกิดปฏิกิริยา

Nicolov และคณะ (1991) ได้มีการสรุปงานวิจัยเกี่ยวกับคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิต phthalic anhydride จากการเกิดปฏิกิริยาของ o-xylene ดังต่อไปนี้

- 1) เมื่อมี V_2O_5 ผสมอยู่น้อยกว่า 2 % ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่ถูกเกาะไว้แบบการเคลือบหนาแบบชั้นเดียบบนผิวของตัวรองรับแบบ TiO_2
- 2) พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะมีความเหมาะสมบนพื้นผิวที่เป็นการเคลือบหนาแบบชั้นเดียวของ V_2O_5 ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตัวรับอิเล็กตรอน และมีความเป็นกรดตามกฎของ Bronstead และ Lewis
- 3) การเคลือบหนาแบบชั้นเดียวจะมีค่าความสามารถในการเลือกเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุด สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ไปเป็น phthalic anhydride
- 4) ส่วนมากจะใช้ตัวกระตุ้นและธาตุในหมู่อัลคาไลน์ซึ่งมีความจำเป็นในการเปลี่ยนคุณสมบัติ กรด เบส ของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 5) รูปแบบที่เหมาะสมส่วนมากของ TiO_2 ที่เป็นตัวรองรับคือแบบ anatase ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดกลาง ($\sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) และต้องมีความพรุน

Nobbenhuis และคณะ(1992) ได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของส่วนผสมที่เป็น V_2O_5 เกี่ยวกับค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และ ชนิดของพื้นผิวดังกล่าวที่มีตัวรองรับเป็น TiO_2 ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบเลือกเกิดของ o-xylene ไปเป็น phthalic anhydride โดยได้ทำการผันแปรส่วนผสมของ V_2O_5 อยู่ในช่วง 0-100 % โดยน้ำหนัก ในเครื่องปฏิกรณ์แบบรีไซเคิล คณะผู้วิจัย ได้รายงานพบว่าพบ o-tolualdehyde เป็นผลิตภัณฑ์หลัก เมื่อมีการเปลี่ยนรูปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย V_2O_5 ทั้งหมด และค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์จะลดลงทันทีทันใด เมื่อการเปลี่ยนรูปเพิ่มขึ้น ส่วนบนตัวรองรับที่เป็น TiO_2 (anatase) ได้ถูกสังเกตพบว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมดอย่างชัดเจน ในขณะที่เมื่อการเปลี่ยนรูปอยู่ในช่วงกลางๆ จะพบ phthalic anhydride เป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาและมี phthalide เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ส่วน maleic anhydride จะพบที่มีการเปลี่ยนรูปสูง ส่วนค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์

ของปฏิกิริยาออกซิเดชันทั้งหมดเกือบจะคงที่ ที่ประมาณ 80 % ของการเปลี่ยนรูป และจะเพิ่มมากขึ้นทันทีทันใด เมื่อความสามารถในการเกิดเป็น phthalic anhydride ลดลง จากการตรวจสอบแบบ FT-IR แสดงให้เห็นถึงการคงอยู่ของพันธะของ benzoate ซึ่งเป็นสารชั้นกลาง คณะผู้วิจัยได้เสนอแนะว่าความเสถียรของสารชั้นกลางซึ่งก็คือ benzoate สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในขั้นต่อไปจะลดลง เมื่อมันถูกเปลี่ยนรูปไปเป็น phthalic anhydride อย่างทันทีทันใด เฉพาะในตัวอย่างที่รับอย่างเดี๋ยวจะพบว่า มี benzoate ปกคลุมอยู่สูงกว่าตัวอย่างที่มี V_2O_5 เป็นส่วนประกอบด้วย แต่ตรวจไม่พบ phthalic anhydride

Nicolov และ Anatasov (1992b) ทำการตรวจสอบ การบำบัดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด vanadia-titania สำหรับการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ของ o-xylene ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดจำลอง ขนาดจากอุตสาหกรรม ซึ่งผลของการวิจัยมีดังต่อไปนี้

- 1) การทดลองด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ได้แสดง โพรไฟล์ของอุณหภูมิเป็นแบบควอ-ไซ-แอเคียเบคิก เช่นตำแหน่งของอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดจะอยู่ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์
- 2) หลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผ่านกระบวนการเผาให้เป็นเถ้า (calcination) ด้วยอากาศร้อนอุณหภูมิ 400 °C ในอัตรา 200 ลิตร/ชั่วโมง แล้วพบว่าเกิดอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดขึ้นในชั้นเบดและค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของ phthalic anhydride จะเพิ่มขึ้นด้วย
- 3) พันธะเคมีของ vanadium จะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิในกระบวนการเผาให้เป็นเถ้า ได้ถูกเพิ่มขึ้นถึง 480 °C ซึ่ง vanadium จะเกิดพันธะเคมีกับตัวรองรับชนิด TiO_2 สร้างรูปแบบเป็นการเคลือบหนาแบบชั้นเดียวซึ่งจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา และการเลือกเกิดที่สูงกว่า ผลิตภัณฑ์ของ V_2O_5 อย่างเดียว กระบวนการที่ซับซ้อนจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 440 °C ในช่วง 2-3 วันแรก ของการบำบัดตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่
- 4) ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ในทำนองเดียวกันการเกิดการเชื่อมความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาคู่ด้วยความร้อน (sintering) ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง

ผลการจำลองของคณะผู้วิจัยนั้น พบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเพิ่มขึ้นประมาณ 3 % หลังจากผ่านกระบวนการบำบัดได้ 3 วัน

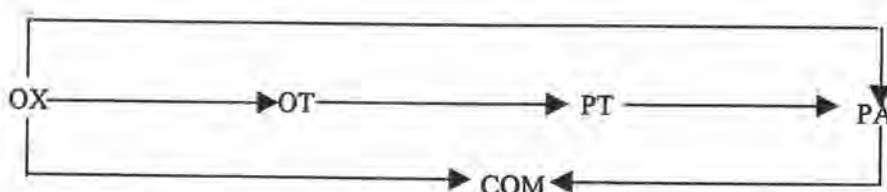
Harber และคณะ (1995) ได้ทำการตรวจสอบการกระจายปกคลุมของ vanadia บนพื้นผิวของตัวรองรับ ชนิด TiO_2 โดยการนำผงของ V_2O_5 และ TiO_2 มาผสมกัน ซึ่งมีส่วนประกอบของ V_2O_5 ในปริมาณที่ต้องใช้ในการเคลือบแบบชั้นเดียว (0.1 % โดยน้ำหนักของ V_2O_5 / ทรม.ของตัวรองรับ) และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 450°C โดยใช้อากาศร้อนหรือก๊าซฮีเลียมไหลผ่านเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากผลการตรวจสอบตัวอย่างดังกล่าวพบว่า การกระจายปกคลุมของ V_2O_5 บนพื้นผิวของ titania จะเกิดได้คืบหน้าบนผลึกของ anatase ที่มีการเคลื่อนไ้วเป็นอย่างดี และพบว่าภายใต้สภาวะออกซิไดซิงค์ที่อุณหภูมิ 450°C จะเริ่มเกิดกระจายปกคลุมขึ้นมาเองที่ผิวสัมผัสของ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ควบคุมโดยการแพร่อย่างทั่วถึงของ vanadium ให้เป็น การเคลือบแบบชั้นเดียว ในขณะที่ในบรรยากาศของรีดิวซิงค์นั้นการกระจายปกคลุมของ V_2O_5 ได้ถูกยับยั้ง ซึ่งในสภาวะนี้คณะผู้วิจัยได้สันนิษฐานว่าการกระจายของ vanadium เกิดขึ้นโดยการแพร่อย่างทั่วถึงทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างชั้นพื้นผิวของ titania ซึ่งเป็นช่วงที่สำคัญของการศึกษาครั้งนี้ นอกจากนี้แล้วคณะผู้วิจัยยังได้เสนอแนะว่าสถานะของ V_2O_5 จะเป็นรูปแบบชั่วคราว ระหว่างผลึกของ V_2O_5 และ vanadia แบบชั้นเดียว

Dias และคณะ (1996a) ได้ทำการศึกษาการเกิดกากของสารอินทรีย์บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene และ o-tolualdehyde โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะมีส่วนประกอบของ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ต่างกันดังนี้ คือ 0.6, 1.0, 5 % โดยน้ำหนัก สำหรับสภาวะปฏิบัติการที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ นั้น จะมีความเข้มข้นของ o-xylene ที่ป้อนเข้า 0.7 % โดยโมล ส่วนความเข้มข้นของ o-tolualdehyde ที่ป้อนเข้า 0.5 % โดยโมล โดยมีอุณหภูมิในช่วงการเกิดปฏิกิริยา ที่ 260°C และ 340°C ส่วนเวลาที่ใช้ในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาที่ 1.6×10^{-5} และ $2.5 \times 10^{-4} \text{ kg}_{\text{cat}}/\text{dm}^3 \text{ h}$ ในขณะที่เกิดปฏิกิริยานั้นจะมีการเก็บตัวอย่างเมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที, 1, 2.5, และ 4 ชั่วโมง จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะประกอบขึ้นด้วยวงแหวนของอะโรมาติกไม่เกินสองวง ซึ่งเกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาระหว่างสารที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่ o-xylene หรือ o-tolualdehyde ที่ถูกดูดซับทางเคมีจะเป็นแหล่งที่สำคัญในการเกิดเป็นสารประกอบอินทรีย์ คณะนักวิจัยได้แสดงให้เห็นว่าการเกิดสารอินทรีย์จะเกิดขึ้นมากเมื่อมีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาดำและเวลาในการสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาน้อย นอกจากนี้แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบของ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่ต่ำกว่าจะเกิดเป็นสารอินทรีย์ได้มากขึ้น

2.2 ลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยา

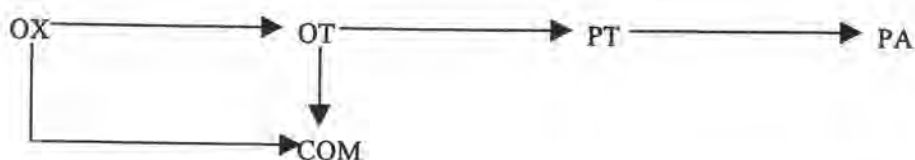
แบบจำลองของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ *o*-xylene ไปเป็น phthalic anhydride นั้นได้มีนักวิจัยเสนอแบบจำลองของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาในรูปแบบที่ต่างกันซึ่งแบบจำลองที่สำคัญมีดังต่อไปนี้

Calderbank และคณะ (1977) ได้เสนอแบบจำลองของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาซึ่งแสดงได้ดังต่อไปนี้



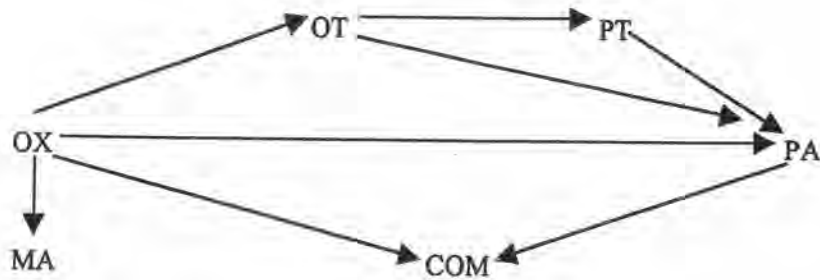
ในแบบจำลองชนิดนี้ คณะนักวิจัยได้ทำการประมาณ ปริมาณของ *o*-xylene ที่ถูกออกซิไดซ์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ของการเผาไหม้ มีประมาณ 28 % และ *o*-xylene ประมาณ 43 % จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็น phthalic anhydride โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านการหลุดออกไปเป็น *o*-tolualdehyde และ phthalide ก่อน ส่วนปฏิกิริยาของออกซิเดชันของ phthalic anhydride ไปเป็นผลิตภัณฑ์ของการเผาไหม้นั้น คณะผู้วิจัยได้รายงานว่าไม่มีความสำคัญ

Wainwright และ Foster (1979) ได้เสนอแบบจำลองของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาซึ่งแสดงได้ดังต่อไปนี้



โดยผู้วิจัยได้สรุปว่า maleic anhydride ยังสามารถถูกออกซิไดซ์ไปเป็น CO_x ได้ แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะมีความสำคัญเมื่อมีอุณหภูมิสูงกว่า 400°C

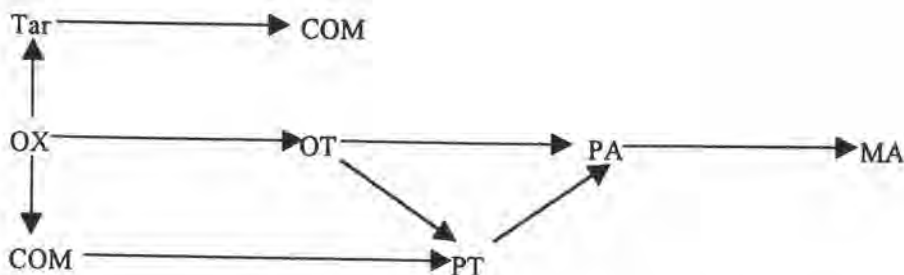
Skrzypek และคณะ (1985) ได้เสนอแบบจำลองของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาซึ่งแสดงได้ดังต่อไปนี้



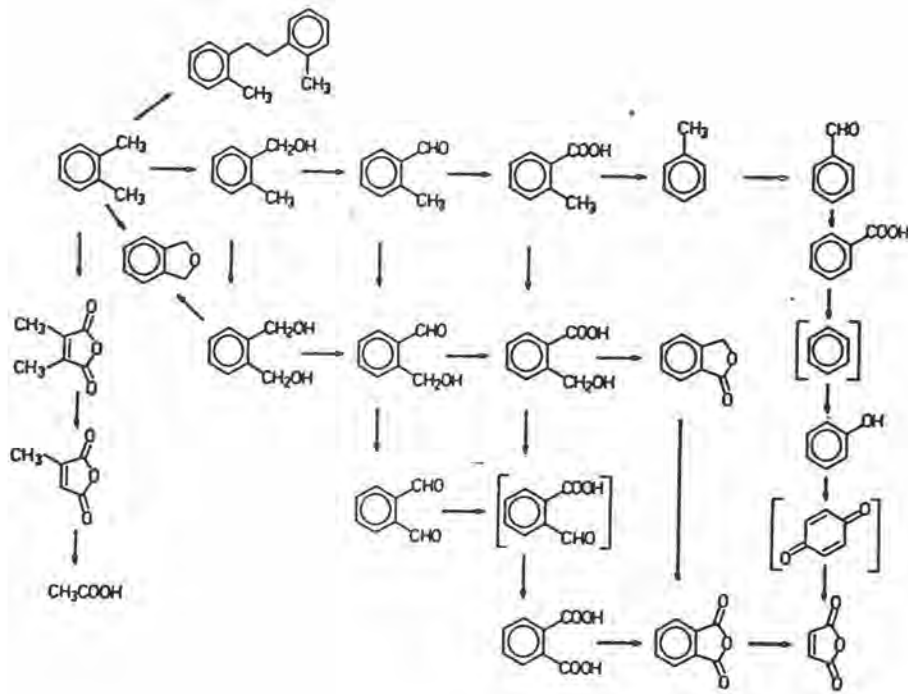
โดยแบบจำลองของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้จะคล้ายกับแบบจำลองที่เสนอโดย Calderbank และคณะ (1977) โดยมีความแตกต่างกันในส่วนของการเกิดเป็น maleic anhydride จาก o-xylene โดยตรงและการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของ o-tolualdehyde ไปเป็น phthalic anhydride นอกจากนี้แล้วคณะนักวิจัยยังได้ปฏิเสธแบบจำลองของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาที่เสนอโดย Wainwright และ Foster (1979) เพราะว่ามีขั้นตอนของการเกิดเป็น phthalic anhydride จาก o-xylene โดยตรง ซึ่งคณะผู้วิจัยได้รายงานว่ามี การเกิดเป็น phthalic anhydride เป็นปริมาณมากที่เกิดจาก o-xylene โดยตรง ในขณะที่ maleic anhydride จะเกิดขึ้นมาก่อนจาก o-xylene โดยตรงเช่นกัน

Lars และ Andersson (1986) ได้เสนอแนะแบบจำลองของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งมีลักษณะเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนเป็นอย่างมาก โดยตามแถวหรือคอลัมน์นั้นสารแทนที่ (substituent) หนึ่งตัวจะถูกออกซิไดส์อย่างต่อเนื่องติดๆกันไป ดังแสดงในรูปที่ 2.1

Salah และ Wachs (1987) ได้เสนอแบบจำลองลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงได้ดังต่อไปนี้



ผู้วิจัยได้สรุปจากข้อมูลที่ได้ออกจากการวิจัยว่า phthalic anhydride ไม่ได้ถูกผลิตจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene โดยตรงบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (anatase) แต่เกิดขึ้นทางอ้อม โดยผ่านขั้นตอนของปฏิกิริยาของ o-tolualdehyde และ phthalide ก่อน ส่วน maleic



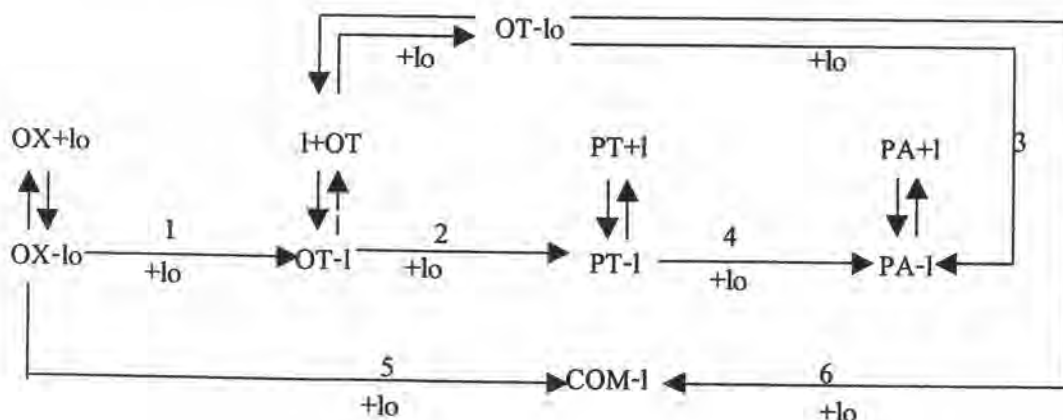
รูปที่ 2.1 ลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene [จาก Lars และ Andersson (1986)]

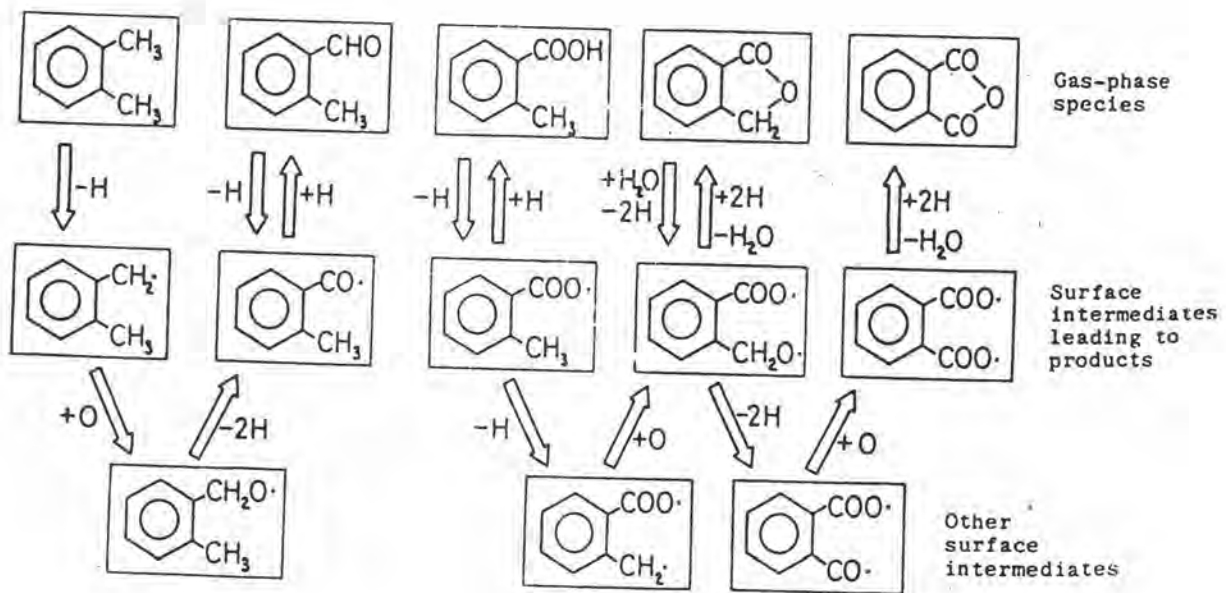
anhydride จะถูกผลิตจากการเกิดปฏิกิริยาขั้นต่อไปของ phthalic anhydride ไม่ใช่ถูกผลิตมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของ o-xylene การเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่เลือกนั้นเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของ o-xylene

Bond (1989) ได้เสนอแนะว่า maleic anhydride อาจเกิดขึ้นมาได้จากผลิตภัณฑ์ขั้นกลางตัวสุดท้ายในลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเริ่มต้นโดยการแตกตัวของพันธะ C-H ที่อยู่ติดกับวงแหวนของ benzene และติดตามด้วยการเปิดของวงแหวน จากนั้นคาร์บอนสี่อะตอมที่ไม่ใช่จากวงแหวนของ anhydride เกิดเป็นคาร์บอนออกไซด์ สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้เป็นการเสนอแนะว่า เป็นการเกิด phthalic anhydride โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของ o-xylene โดยที่ไม่มีการคายออกของผลิตภัณฑ์ขั้นกลางบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะกลายเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นกลางในปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนในเฟสของก๊าซ (เช่น o-tolualdehyde และ phthalide) โดยลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาตามกลไกแบบนี้แสดงในรูปที่ 2.2

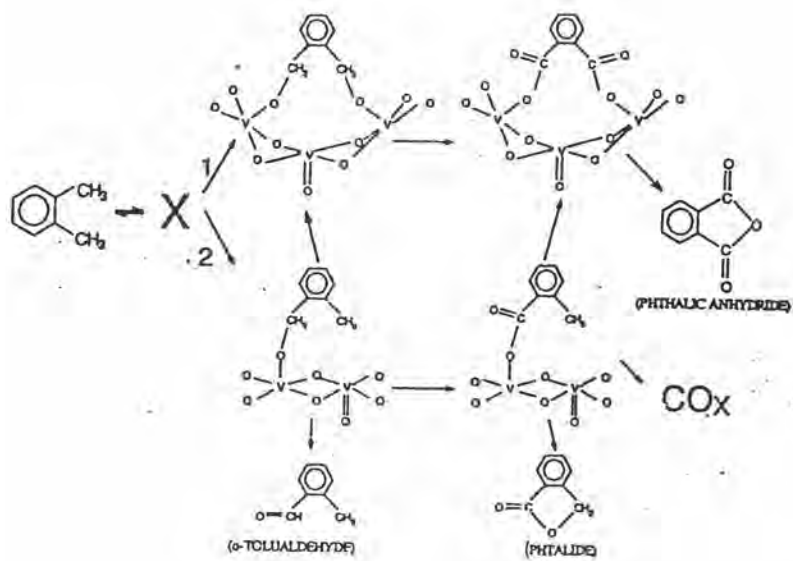
Fumagalli และคณะ (1993) ได้เสนอแบบจำลองที่แสดงในรูปที่ 2.3 สำหรับการเกิดเป็น phthalic anhydride จาก o-xylene โดยคณะผู้วิจัยได้เสนอแนะว่า การเกิดผลิตภัณฑ์ของการเผาไหม้ส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่ควบคู่กัน โดยเริ่มจากจากผลิตภัณฑ์ขั้นกลางซึ่งจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าสารตั้งต้นโดยผ่านการทำปฏิกิริยาที่วงแหวนของอะโรมาติก พร้อมกับการเกิดของ maleic anhydride ซึ่งคณะผู้วิจัยยังได้ตั้งสมมุติฐานว่าในระบบตัวเร่งปฏิกิริยา V-Ti นั้น เส้นทางแรกของการเกิดปฏิกิริยา (ในรูปที่ 2.3) นั้นจะมีความเหมาะสมมากกว่าซึ่งจะนำไปสู่ปฏิกิริยาที่ว่องไวกว่า

Papageorgiou และ คณะ (1994) ได้เสนอลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้





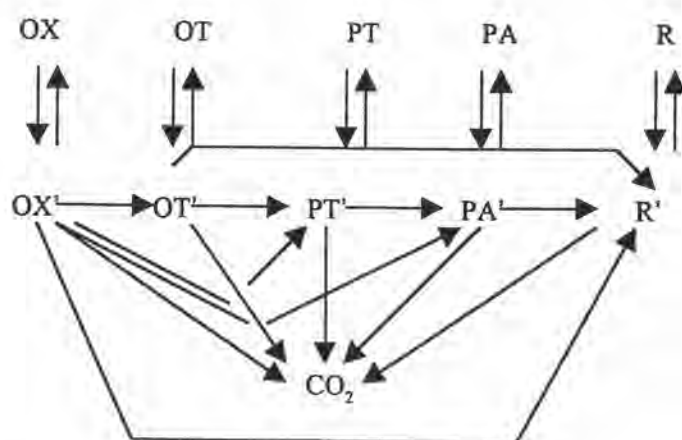
รูปที่ 2.2 ลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene เสนอโดย Bond (1989)



รูปที่ 2.3 ลำดับขั้นการเกิดของ phthalic anhydride [จาก Fumagalli และคณะ (1993)]

ในแบบจำลองแบบนี้มีการพิจารณาพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสองชนิดคือพื้นผิวที่รีดิวซ์ (I) และ พื้นผิวออกซิไดซ์ (Io) โดยที่พื้นผิวออกซิไดซ์นั้นจะพร้อมที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารที่ถูกดูดซับ ส่วนพื้นผิวรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกออกซิไดซ์ใหม่ โดยการดูดซับออกซิเจนจากเฟสของก๊าซ สำหรับการเกิดเป็น phthalic anhydride จาก o-xylene นั้นจะเกิดขึ้นผ่านการเกิดเป็น o-tolualdehyde และ phthalide โดยผ่านขั้นตอนการดูดซับและคายออกของ o-tolualdehyde และ phthalide นอกจากนั้นแล้วการดูดซับของ o-tolualdehyde นั้นสามารถเกิดเป็น phthalic anhydride ได้โดยตรงด้วย ส่วนการเกิดผลิตภัณฑ์ของการเผาไหม้นั้นเกิดขึ้นโดยตรงจาก o-xylene ซึ่งเกิดควบคู่กับเส้นทางปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เลือก ส่วนการสลายของ o-tolualdehyde และ phthalide นั้นไม่มีการคำนึงถึงในการศึกษาของงานวิจัย และในปี 1996 Papageorgiou และ Froment ได้เพิ่มขั้นตอนการเผาไหม้ของ o-tolualdehyde (ขั้นตอนที่ 6) เข้าไปในลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาเพื่อปรับปรุงความสมจริงของแบบจำลองและเพื่อให้มีการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของการเผาไหม้ได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนรูปและความดันย่อยของออกซิเจน

Dias และคณะ (1996b) ได้เสนอลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ดังต่อไปนี้



ในแบบจำลองแบบนี้ คณะผู้วิจัยได้แสดงให้เห็นด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ว่า phthalic anhydride ไม่สามารถเกิดขึ้นโดยตรงจาก o-xylene และ o-tolualdehyde แต่จะเกิดผ่านผลิตภัณฑ์ขั้นกลางที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้แล้วคณะผู้วิจัยได้เสนอแนะเส้นทางที่หลากหลายของการเกิดเป็น CO_2

ถึงแม้ว่าการเกิดเป็น phthalic anhydride จาก o-xylene ได้มีการศึกษามากกว่าสี่ทศวรรษ ซึ่งมีนักวิจัยหลายๆกลุ่มเสนอลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญๆหลายรูปแบบ ซึ่งได้นำเสนอไปแล้วนั้น แต่ยังไม่มียุทธวิธีแบบใดเป็นที่ยอมรับอย่างเป็นทางการของลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยา

ออกซิเดชันของ *o*-xylene ไปเป็น phthalic anhydride สำหรับเหตุผลที่เป็นเช่นนี้นั้น เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ *o*-xylene สามารถเริ่มเกิดได้ที่วงแหวนของหรือที่พันธะคาร์บอน หรือทั้งสองกลุ่มในโครงสร้างของ *o*-xylene ยิ่งกว่านั้น เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไม่สูง ซึ่งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงหลายชนิดจึงทำให้เกิดความสับสนและหาข้อสรุปไม่ได้ [Dengler (1991)] [ในงานวิจัย Mongkhonsi (1994)]

โดยนักวิจัยที่ผ่านมามีความเห็นพ้องกันว่า phthalic anhydride สามารถเกิดขึ้นโดยผ่านปฏิกิริยาตามลำดับจาก *o*-xylene ไปยัง *o*-tolualdehyde ไปยัง phthalide และเกิดเป็น phthalic anhydride อย่างไรก็ตามก็ยังมีอีกสองปฏิกิริยาหลักที่ยังมีความเห็นไม่ตรงกัน ซึ่งปฏิกิริยาแรกคือการเกิดเป็น phthalic anhydride จาก *o*-xylene โดยตรง โดยที่ไม่ผ่านการหลุดออก ไปเป็น *o*-tolualdehyde และ/หรือ เป็น phthalide ก่อน ซึ่งเป็นที่น่าสนใจในประเด็นที่มีการเสนอกลไกทางทฤษฎีลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาผ่านเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้ แต่ไม่มีการเสนอการเกิดเป็น phthalic anhydride โดยตรงจาก *o*-tolualdehyde [เช่น Calderbank และคณะ (1977), Dias และคณะ (1996b)] ส่วนปฏิกิริยาที่สองคือการเกิดเป็น maleic anhydride ซึ่งยังสรุปไม่ได้ว่าเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของ *o*-xylene หรือเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ phthalic anhydride ถึงแม้จะเป็นที่รู้กันว่า maleic anhydride สามารถเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ phthalic anhydride [Saleh และ Wachs (1987)] แต่ก็มีกลุ่มนักวิจัยอื่นที่ได้ชี้ให้เห็นว่าความเสถียรของ phthalic anhydride ที่มีอยู่สูงนั้นสามารถต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไปเป็น maleic anhydride ภายใต้สภาวะอุณหภูมิปกติได้ [Skrzypek และคณะ (1985), Fumagalli และคณะ (1993)] ส่วนคณะนักวิจัยเช่น Skrzypek และคณะ (1985) และ Lars และ Anderson (1986) ได้เสนอแนะการเกิดเป็น maleic anhydride นั้นมาจากโครงสร้างวงแหวนของอะโรมาติกของ *o*-xylene อย่างไรก็ตามเพื่อให้ลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปอย่างถูกต้องจึงควรให้มีการรวม maleic anhydride เข้าไปในกลไกของปฏิกิริยาคู่

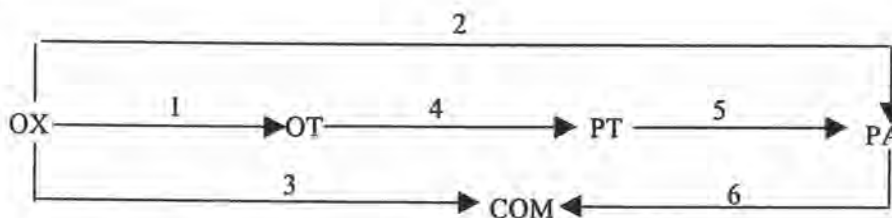
2.3 ลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้

แบบจำลองทางกลไกทางทฤษฎี ในงานวิจัยนี้จะใช้ของ Calderbank และ คณะ (1977) ทั้งนี้เพราะว่าเป็นไปตามเหตุผลของ Lopez-Izunza (1983) [ในงานวิจัยของ Mongkhonsi (1990)] ว่า “เป็นรูปแบบเดียวที่เป็นไปตามเกณฑ์ดังต่อไปนี้”

- 1) จลนพลศาสตร์แบบนี้สามารถใช้ในการคำนวณสำหรับในช่วงของการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้นเกือบ 100 % ในช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิบัติการในเครื่องปฏิกรณ์สำหรับ อุตสาหกรรม (370 - 550 °C)
- 2) ผลที่ได้มาสามารถจะประยุกต์ใช้กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในทางการค้าของ V_2O_5 และ V_2O_5/TiO_2

Nicolov และ Anatasov (1992) ได้รายงานว่าการสร้างของจลนพลศาสตร์แบบนี้ได้แสดงถึงความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับการทดลองของคณะผู้วิจัย แต่สิ่งที่โครงสร้างทางจลนพลศาสตร์ของ Calderbank ไม่มีคือไม่คิดการเกิดของ maleic anhydride แต่ก็มี Skrzypek และคณะ (1985) ที่ได้เสนอโครงสร้างทางจลนพลศาสตร์ที่คล้ายกันโดยที่มีการรวมการเกิดเป็น maleic anhydride ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยตรงของ o-xylene รวมไว้ในลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามจลนพลศาสตร์ของ Skrzypek นั้นจะยึดหลักแบบจำลองกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ L-H สำหรับลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาอื่นๆที่น่าสนใจคือแบบจำลองของ Saleh และ Wachs (1987) ซึ่งในงานวิจัยของ Nicolov และคณะ (1991) ได้เสนอแนะว่าลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้สามารถบรรยายกระบวนการของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ได้เป็นที่น่าพอใจแต่อย่างไรก็ตามแบบจำลองแบบนี้ไม่ได้ให้ค่าของตัวแปรจลนพลศาสตร์ต่างๆที่จำเป็นในการสร้างแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ เช่นเดียวกับลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาที่เสนอโดย Bond (1989), Papageorgiou และ คณะ (1994) , และ Dias และคณะ (1996) ซึ่งถึงแม้ว่าแบบจำลองเหล่านี้จะสามารถบรรยายกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene บนตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ได้เกือบทั้งหมดแต่ก็ไม่มีกำหนดค่าของตัวแปรต่างๆมาให้

สำหรับลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาที่เสนอโดย Calderbank และคณะ (1977) มีลักษณะดังต่อไปนี้



ตัวแปรต่างๆในพจน์ของความดันย่อย แสดงได้ดังต่อไปนี้

$$r_1 = k_1 \alpha P_{ox}$$

$$r_2 = k_2 \alpha P_{ox}$$

$$r_3 = k_3 O C P_{ox}$$

$$r_4 = k_4 O C P_{ot}$$

$$r_5 = k_5 O C P_{pt}$$

โดยที่

$$\alpha = \frac{k_o P_{O_2}}{k_o P_{O_2} + (v_1 k_1 + v_2 k_2 + v_3 k_3) P_{OX} + v_4 k_4 P_{Ot} + v_5 k_5 P_{pt}}$$

$$k_i = s_i \exp(-Ea_i / RT)$$

และ V_i เป็นจำนวนโมเลกุลของออกซิเจนที่มีอยู่ในขั้นที่ i

ค่าของ activation energy ได้มาจากตารางที่ 3 ในงานวิจัยของ Chandrasekharan และ Calderbank (1979) ส่วนค่าของ $k_o P_{O_2}$ จะมีค่าคงที่ประมาณ $7.224 \times 10^{-6} \text{ kmol kg}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ และในขั้นตอนที่ 6 Calderbank และคณะ (1977) ได้ทำการตรวจสอบแล้วพบว่า phthalic anhydride จะเกิดปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์ของการเผาไหม้น้อยมาก ดังนั้นในลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยานี้จึงไม่มีความหมายทางจลนพลศาสตร์

ตารางที่ 2.1 ค่าตัวแปรต่างๆของจลนพลศาสตร์ ของ Calderbank และคณะ(1977)

STEP	S_i	Ea_i	V_i
	$\text{kmol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	kJ kmol^{-1}	
OX>OT	3.828	61312	1
OT>PT	5.560	46394	1
PT>PA	3.190	57843	1
OX>PA	1.295	54428	3
OX>COM	0.358	51113	3.5(CO)
			7.5(CO ₂)