

บทที่ 2

ดีไฮโดรเจนเนชัน



2.1 การทำดีไฮโดรเจนเนชันและ เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยา

เคนโก ชิโอมิ(Kengo Shiomi) และ ฮิโรชิ นิชิมาตะ(Hiroshi Nishimata) [3] ศึกษาการทำดีไฮโดรเจนเนชันของไพโรเพนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Al_2O_3-Cr_2O_3$ ในช่วงอุณหภูมิ 500-700 °C พร้อมกับทำการแตกโมเลกุลของไพโรเพนด้วยความร้อนควบคู่ไปด้วยการทำการทดลองเป็นการดูถึงผลิตภัณฑ์โดยคร่าวๆ เท่านั้น

มาทาเค คุโรคาวา(Matake Kurokawa) และ ยูทากา ทาเกนากา(Yutaka Takenaka) [4] ศึกษาการเกิดไพโรฟิลินโดยพยายามไม่ให้มีแก๊สอื่น คือ มีเทน, อีเทน, เอทิลีนเกิดขึ้น โดยศึกษาถึงผลของ อุณหภูมิ, อัตราเร็วของแก๊ส และอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำดีไฮโดรเจนเนชันไพโรเพนอยู่ราว 600- 650 °C โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และเขายังได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ได้แก่ Cr_2O_3 , ZnO , MoO_3 , UO_3 , Mn_2O_3 , CuO , Ag_2O , SnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 และ KCl ที่อุณหภูมิ 600 และ 650 °C UO_3 ให้ผลที่ดีที่สุด

วราดิเมียร์ อีปาเตียฟ(Vladimir N. Ipatieff) และ วราดิเมียร์ เฮนเซน (Vladimir Haensel) [5] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรเจนเนชันของไพโรเพนให้ บัญชียูโอพี(UOP) โดยใช้ 20 x ZnO , 20 x CuO และ 60 x Al_2O_3

แลนดา(Landa) และ นีราด(Nerad) [6] ศึกษาการใช้โลหะออกไซด์ต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาดีไฮโดรเจนเนชันของไพโรเพนบน $r-Al_2O_3$ ที่ อุณหภูมิ 600 °C พบว่า 4 x Cr_2O_3 หรือ Ag_2O_3 หรือ การผสมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะให้ผลดีที่สุด

เคทเซป(Ket'tsev) และ วินนิคОВА(Vinnikova) [7] ศึกษาการเติมไฮโดรเจน เข้าไปในปฏิกิริยา พบว่า ไฮโดรเจนจะไปยับยั้ง การเกาะของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ ร้อยละ 10 ของไฮโดรเจนโดยปริมาตร จะลดคาร์บอน ลง 1/2 , ร้อยละ 50

ของไฮโดรเจนจะลดคาร์บอนลงเหลือ 1/8

เลค โนวาโคสกี(Lech Nowakoski) และ แจ็ค เฮทเปอร์(Jack Hetper) [8] ศึกษาการทำดีไฮโดรเจนในเบดนิ่ง(stationary bed)ของตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียมอะลูมินา พบว่าความว่องไวของปฏิกิริยาจะไม่ลดลงในช่วง 6 ชั่วโมง เมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่ทำด้วยควอตซ์ แต่จะเหลือเพียง 4 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำด้วยเหล็ก

แพนเชนคอฟ(Panchenkov) ,คายานสกายา(Kayanskaya) และ เปอชินส์(Pershin)[9] เริ่มศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาในปี 1967 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt-Al_2O_3$, $Al_2O_3-Cr_2O_3-K_2O$ พบว่า $Al_2O_3-Cr_2O_3-K_2O$ จะมีอายุยาวนานกว่าแต่ความว่องไวน้อยกว่า

แพนเชนคอฟ(Panchenkov), ไอออร่า(Ivora) [10] ทำการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $Pt-Al_2O_3$, $Pd-Al_2O_3$ และ K-27 พบว่าที่ความว่องไวเท่ากัน Pd/Al_2O_3 จะให้การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และอายุการใช้งานดีกว่า

ทานิวสกี(Taniewski) และเลค โนวาโคสกี(Lech Nowakoski)[11] ศึกษาการทำดีไฮโดรเจนในโดยใช้ ฟลูอิดไดซ์เบด ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวก Al-Cr-K และ K-27

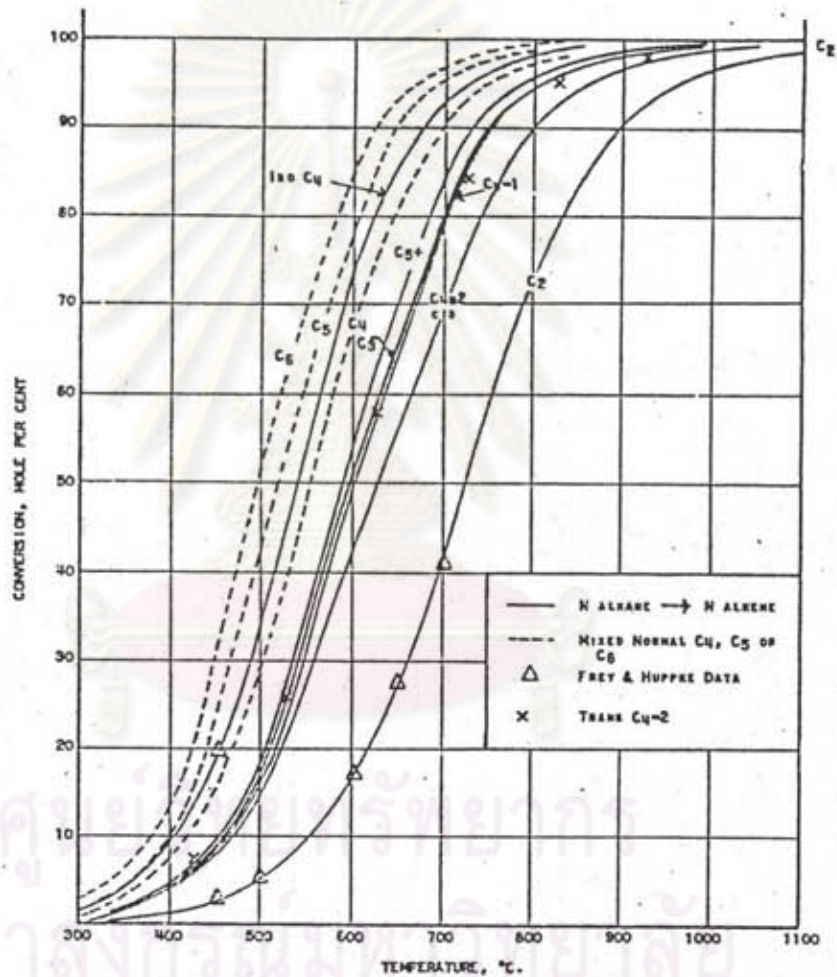
ฮาร์ริส(Harris)และ คณะ[12] ,คอร์เนอร์(Cornor) และคณะ [13] ศึกษาการทำดีไฮโดรเจนในด้วยออกซิเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของ Sb ,Mo , W , V หรือ Bi อุณหภูมิ 350-425 °C

บิลเลียน(Biloen), ดอทเซนเบิร์ก(Dautzenberg) และ แซทเลอร์(Sachtler) [14] ศึกษาการทำดีไฮโดรเจนในบนโลหะพลาตินัม และ โลหะผสมระหว่างพลาตินัมกับทอง โดยจะกล่าวละเอียดต่อไป

แอสมาวี(Ashmawy)[15] ศึกษาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา $Pd-Al_2O_3$ กับ $Pt-SiO_2$ พบว่า $Pd-Al_2O_3$ จะมีความว่องไวมากกว่า $Pt-SiO_2$ ที่ 618 °C

2.1.1 สมดุลในการทำดีไฮโดรเจนเนชันของพาราฟิน [16, 17]

เฟรย์ (FREY) และ คณะ [16] ศึกษาสภาวะสมดุลในการทำดีไฮโดรเจนเนชัน เพื่อให้ได้ เอทิลีน โพรพิลีน ไอโซบิวทิลีน และ นอร์มัลบิวทิลีน ผลของการศึกษาแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงสมดุลของการทำดีไฮโดรเจนเนชันของพาราฟินเป็นโอเลฟินส์ ความดันรวมของระบบ เท่ากับ 1 บรรยากาศ [16]

ผลงานของเขาชี้ให้เห็นว่า การเลือกทำดีไฮโดรเจนเนชันขึ้นกับอัตราการป้อน วัตถุดิบ และ อุณหภูมิ เพื่อที่จะหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาการสลายตัว เมื่อเกิดปฏิกิริยาการสลายตัว

จะทำให้เกิดไฮโดรเจนมากกว่าโอเลฟินส์ นอกจากในกรณีของไอโซบิวเทน ซึ่งการเกิด บิวเทนมีมาก และไฮโดรเจนจะถูกใช้ไป

ตารางที่ 2.1 แสดงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำดีไฮโดรเจนแซน สำหรับอัตราการเปลี่ยน ที่ต้องการ [18]

Temperatures °C Required for Given Conversions at a Total Pressure of One Atmosphere
(Paraffin → Olefin + H₂)

Conversion Mole %	C ₂	C ₃	1-butene	2-butene Cis	2-butene Trans	Normal Mixed	Iso-butene	Pentenes		Hexenes Normal Mixed
								1-pentene*	Normal Mixed	
5	500	410	415	415	405	375	360	405	360	335
10	555	456	460	470	450	420	405	450	410	380
20	615	510	515	525	505	470	435	505	440	425
30	660	540	545	555	540	505	490	535	465	445
40	695	570	575	590	572	530	515	560	490	470
50	725	595	600	625	598	555	540	585	520	495
60	755	625	630	660	630	580	560	615	545	520
70	790	660	670	700	640	610	590	650	575	550
80	830	700	705	740	710	645	625	685	605	585
90	900	750	753	800	760	700	680	730	650	625
95	960	815	815	860	820	745	730	790	695	670

* Same values hold for 1-hexene and higher olefins.

ค่าที่อ่านได้จากเส้นโค้งในรูป 2.1 และ ปรากฏในตาราง 2.1 ได้มาจากการคำนวณข้อมูลของ พิตเซอร์ (Pitzer) , โรซินี (Rossini) และ คณะ [19] ซึ่งเป็นข้อมูลที่เชื่อถือได้

จากผลการศึกษาอันนี้ปรากฏว่าไอเทนต้องการอุณหภูมิในการทำดีไฮโดรเจนแซนสูงกว่าโพรเพนและบิวเทน พาราฟินโมเลกุลมากขึ้นจะให้ผลได้ (yield) ของนอร์มัลอัลคีนโอเลฟินส์ (normal-1-alkene olefin) เป็นปริมาณพอๆกับโพรเพน การเกิดทราน-2-บิวทีน (trans-2-butene) ต้องการอุณหภูมิเท่ากับ 1-บิวทีน (butene-1) แต่การเกิด ซิส-2-บิวทีน (cis-2-butene) ต้องการอุณหภูมิสูงกว่า

สำหรับดีไฮโดรเจนแซนของนอร์มัลบิวเทนมักจะทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 °C การลดความดัน จะทำให้มีแนวโน้มการเกิดบิวทาไดอินมากขึ้น

ข้อมูลในรูป 2.1 และตาราง 2.1 จะใช้สำหรับความดันรวมหนึ่งบรรยากาศแต่ในด้านเศรษฐศาสตร์ของโรงงานโดยทั่วไป อัตราการเปลี่ยน (conversion) ของสารเหล่านี้จะเพิ่มขึ้นโดยการลดความดันหรือโดยการใส่สารทำให้เจือจาง (diluent) บ้อนผสมไปกับวัตถุดิบ เพราะในการทำดีไฮโดรเจนเนตสารตั้งต้นหนึ่งโมลจะได้หนึ่งโมลของผลิตภัณฑ์กับหนึ่งหรือสองโมลของไฮโดรเจน อิทธิพลของความดันจะแสดงอยู่ในรูปของสมการต่อไปนี้ตามลำดับ

$$(1) \quad C^2 / (1 - C^2) = K/P \quad (\text{สำหรับ } 1 \text{ โมลของ } H_2)$$

$$(2) \quad 4 C^3 / (1-C)(1+2C)^2 = K/P^2 \quad (\text{สำหรับ } 2 \text{ โมลของ } H_2)$$

โดยที่ C เป็นสัดส่วนที่ถูกดีไฮโดรเจนเนชัน, K เป็นค่าคงที่สมดุลและ P เป็นความดันในหน่วยบรรยากาศ สมการแรกสำหรับการเปลี่ยนพาราฟินไปเป็นโอเลฟินส์หรือการเปลี่ยนโอเลฟินส์หนึ่งอะตอมเป็นโอเลฟินส์หนึ่งอะตอม 2 อัน หรือการเปลี่ยนอัลคิลเบนซีนไปเป็นสไตรีน สำหรับการเปลี่ยนบิวเทนไปเป็นบิวทาไดอีน (butadiene) จะใช้สมการที่ 2

การเปลี่ยนของปฏิกิริยาที่สมดุล (Equilibrium Conversion) ที่ความดันใดหาได้จากค่า K/P ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และ 2.3

ตารางที่ 2.2 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนของปฏิกิริยา กับ ค่า ของ K/P [18]

% Conv.	K/P	% Conv.	K/P	% Conv.	K/P	% Conv.	K/P	% Conv.	K/P
1.0	0.000101	21	0.04601	41	0.2021	61	0.5926	81	1.908
2	0.000400	22	0.05086	42	0.2142	62	0.6244	82	2.053
3	0.000901	23	0.05584	43	0.2268	63	0.6581	83	2.144
4	0.001603	24	0.06112	44	0.2401	64	0.6938	84	2.397
5	0.0025	25	0.06667	45	0.2539	65	0.7316	85	2.604
6	0.003613	26	0.07250	46	0.2684	66	0.7718	86	2.840
7	0.004924	27	0.07863	47	0.2835	67	0.8146	87	3.114
8	0.006441	28	0.08507	48	0.2994	68	0.8601	88	3.433
9	0.008166	29	0.09182	49	0.3160	69	0.9088	89	3.811
10	0.01010	30	0.09890	50	0.3333	70	0.9608	90	4.263
11	0.01225	31	0.1063	51	0.3515	71	1.017	91	4.817
12	0.01461	32	0.1141	52	0.3706	72	1.076	92	5.510
13	0.01719	33	0.1222	53	0.3906	73	1.141	93	6.402
14	0.01999	34	0.1307	54	0.4116	74	1.210	94	7.591
15	0.02302	35	0.1396	55	0.4337	75	1.286	95	9.256
16	0.02627	36	0.1489	56	0.4569	76	1.367	96	11.76
17	0.02976	37	0.1586	57	0.4813	77	1.456	97	15.92
18	0.03348	38	0.1688	58	0.5069	78	1.554	98	24.25
19	0.03745	39	0.1794	59	0.5340	79	1.660	99	49.25
20	0.04167	40	0.1905	60	0.5625	80	1.778	99.5	99.25

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าร้อยละของการเปลี่ยนของปฏิกิริยากับค่า K/P² [18]

% Conv.	K/P ²	% Conv.	K/P ²	% Conv.	K/P ²	% Conv.	K/P ²	% Conv.	K/P ²
1	0.0000039	21	0.02325	41	0.1421	61	0.4724	81	1.6298
2	0.000030	22	0.02633	42	0.1509	62	0.4816	82	1.758
3	0.000172	23	0.02966	43	0.1613	63	0.5202	83	1.9014
4	0.000229	24	0.03322	44	0.1721	64	0.5602	84	2.063
5	0.000435	25	0.03704	45	0.1836	65	0.5932	85	2.246
6	0.000733	26	0.04112	46	0.1956	66	0.6284	86	2.456
7	0.001135	27	0.04548	47	0.2082	67	0.6659	87	2.699
8	0.001654	28	0.05011	48	0.2214	68	0.7056	88	2.982
9	0.002301	29	0.05504	49	0.2354	69	0.7483	89	3.317
10	0.003086	30	0.06026	50	0.2500	70	0.7940	90	3.719
11	0.004019	31	0.06581	51	0.2654	71	0.8429	91	4.212
12	0.005109	32	0.07166	52	0.2815	72	0.8955	92	4.827
13	0.006362	33	0.07785	53	0.2885	73	0.9523	93	5.620
14	0.007787	34	0.08444	54	0.3165	74	1.0135	94	6.676
15	0.009398	35	0.09130	55	0.3353	75	1.0800	95	8.156
16	0.011194	36	0.09857	56	0.3552	76	1.1521	96	10.962
17	0.01319	37	0.10622	57	0.3762	77	1.2305	97	14.08
18	0.01538	38	0.1143	58	0.3983	78	1.3166	98	21.48
19	0.01779	39	0.1228	59	0.4217	79	1.4107	99	43.70
20	0.02041	40	0.1317	60	0.4463	80	1.5147	99.5	87.56

2.1.2 การหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา [19]



ปฏิกิริยาดีไฮโดรเจเนชันของพาราฟิน จะเขียนเป็นสมการได้ดังนี้



เมื่อจำนวนคาร์บอนสูงขึ้น การดีไฮโดรเจเนชันจะง่ายขึ้น [16] ค่าคงที่สมดุลคำนวณตามสมการจะได้เป็น

$$K_{eq} = \frac{(C_n H_{2n})(H_2)}{(C_n H_{2n+2})}$$

ในสภาวะของแก๊ส

$$K_{eq} = \frac{P_{C_n H_{2n}} P_{H_2}}{P_{C_n H_{2n+2}}} K_p$$

เมื่อ K_{eq} = ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

$P_{C_nH_{2n}}, P_{H_2}, P_{C_nH_{2n+2}}$ = ความดันย่อยของโอเลฟินส์, ไฮโดรเจนและ พาราฟินส์ ในปฏิกิริยาตามลำดับ

K_ϕ = ค่าคงที่เนื่องมาจากการเบี่ยงเบนพฤติกรรมของแก๊สไปจากแก๊สอุดมคติ

$$K_\phi = \frac{\phi_{C_nH_{2n}} \phi_{H_2}}{\phi_{C_nH_{2n+2}}}$$

เมื่อ $\phi_{C_nH_{2n+2}}, \phi_{H_2}, \phi_{C_nH_{2n}}$ = สัมประสิทธิ์ของฟูกาซิตี (fugacity coefficient) ของโอเลฟินส์, ไฮโดรเจน และพาราฟินส์ในปฏิกิริยาตามลำดับ

2.1.3 ผลของความดันต่อค่าคงที่สมดุล

พลังงานการเกิดของสาร (ΔG_f°) ถูกกำหนดขึ้นมาจากความดันคงที่ โดยทั่วไปที่ 1 บรรยากาศ อัตราการเปลี่ยนของ ΔG_f° เทียบกับความดัน ทั้ง ΔG° และ K_{eq} จะเท่ากับ 0

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial K_{eq}}{\partial P}\right)_T = 0$$

อย่างไรก็ตาม ส่วนประกอบของแก๊สที่สมดุลสามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นกับความดันซึ่งเป็นผลมาจาก

$$K_y = K_{eq} / K_\phi^{\nu}$$

เนื่องจาก $\nu = 0$ หรือเพราะการเปลี่ยน K_ϕ กับความดันโดยที่ ν คือ สัมประสิทธิ์ของมวลสารที่เข้าทำปฏิกิริยาตามสมการ

$$V = \sum V_{ผลิตภัณฑ์} - \sum V_{สารตั้งต้น}$$

2.1.4 ผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่สมดุล

เพื่อที่จะดูอิทธิพลของอุณหภูมิ พิจารณาจาก

$$G = H - TS$$

หรือ
$$G/T = H/T - S = H/T + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

สมการนี้เป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียลอันดับหนึ่ง (first order linear differential equation) คำตอบของสมการจะได้

$$G/T = - \int [H/T^2] dT + \text{const.}$$

ทำการดิฟเฟอเรนเชียลคำตอบนี้จะได้ผลคือ

$$\frac{\partial (G/T)}{\partial T} = -H/T^2$$

เมื่อแทนค่าพลังงานการเกิดของกิบป์ (Gibb) เข้าไปสำหรับทุกตัวที่เกี่ยวข้อง โดยคำนึงถึงอัตราส่วนของมวลในปฏิกิริยาด้วย จะได้ว่า

$$- \frac{\partial (G^\circ/RT)}{\partial T} = \left[\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} \right]_p = H^\circ_r/T^2$$

นั่นก็คือสมการของแวนฮอฟ (Van't Hoff)

ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่สภาวะมาตรฐานของปฏิกิริยา (standard enthalpy change) จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ (H°_r) ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะในช่วงอุณหภูมิที่สนใจแล้ว อาจเขียนอยู่ในรูป

$$H_r^\circ = H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p dT$$

ซึ่ง $C_p = \sum_{\text{ผลิตภัณฑ์}} \nu_i C_{p,i} - \sum_{\text{สารตั้งต้น}} \nu_i C_{p,i}$

แทน H_r° ลงไปจะได้ว่า

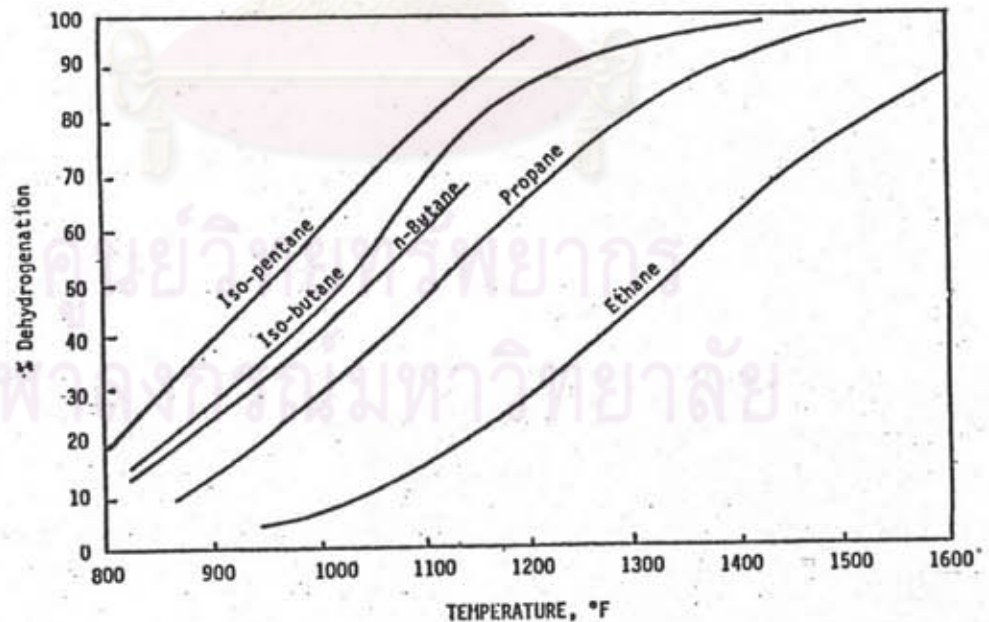
$$\ln (K/K_{298}) = 1/R \int_{298}^T 1/T^2 [H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p dT] dT \dots (A)$$

ถ้าให้ความร้อนของปฏิกิริยาจนถึงตลอดช่วงอุณหภูมิที่ใช้งานแล้ว การอินทิเกรตสมการ (A) โดยตรงจะได้

$$\ln (K/K_1) = H_r^\circ (1/T_1 - 1/T)$$

หรือ $\ln K = A + B/T$

ค่าคงที่สมดุลของการดีไฮโดรเจเนชันของโพรเพน, บิวเทน แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการทำดีไฮโดรเจเนชันของพาราฟินไปเป็นโอเลฟินส์ที่ความดัน 1 บรรยากาศ

พิจารณาปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย



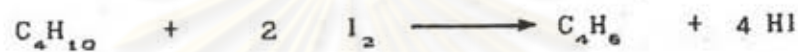
ค่าคงที่สำหรับความจุความร้อน (C_p) และค่าคงที่สำหรับการหาค่าคงที่สมดุล (K) แสดงไว้ในภาคผนวก ค.

เฟรย์ (FREY) และคณะ [16] เสนอว่าค่าพลังงานอิสระ (free energy change) ของปฏิกิริยาคีไฮโดรเจนแซนอีเทนที่ 298 K จะเท่ากับ 22,600 แคลลอรี่ ในการทำ คีไฮโดรเจนแซนโพรเพน ค่าพลังงานอิสระดังกล่าวจะต่ำลง สาเหตุนี้ดูเหมือนจะเกิดจากการที่ มีการเพิ่มความเสถียร (stability) ของโมเลกุลเอทิลีนด้วยหมู่แทนที่เมธิล (substituent methyl group) ค่าพลังงานเสรีจะต่ำลงอีก สำหรับการเกิดไอโซบิวทีนจากไอโซบิวเทน

ในคีไฮโดรเจนแซนของนอร์มัลบิวเทน จะได้ไอโซเมอร์ 3 แบบ คือ 1-บิวทีน, ซิส-2-บิวทีน และ ทราน-2-บิวทีน (1-butene, cis-2-butene and trans-2-butene) ตัว 1-บิวทีน เหมือน โพรพิลีนที่เป็นโมโนอัลคิลเอทิลีน (monoalkyl ethylene) ต้องการพลังงานอิสระของการเปลี่ยนพอๆกับการเกิดโพรพิลีน สำหรับ ซิส และ ทราน-2-บิวทีน เป็นไดอัลคิลเอทิลีน (disubstituted ethylene) ต้องการ พลังงานเสรีน้อยกว่า 1-บิวทีน และเสถียรมากกว่า ในระหว่าง 2 ตัวนี้ ทราน-2-บิวทีน จะ เสถียรมากกว่า สัดส่วนโมเลกุลของทั้งสามไอโซเมอร์จะเปลี่ยนเพียงเล็กน้อย เมื่อเปลี่ยน อุณหภูมิ บิวทาไดอีน (1,3-butadiene) ก็เกิดในสัดส่วนเพียงเล็กน้อย (ปริมาณเพียงร้อยละ 1 ของบิวทีนเท่านั้น ที่อาจเกิดขึ้นได้จากการคีไฮโดรเจนโมเลกุลที่สองออกมา)

2.1.4 การทำออกซิเดทีฟไฮโดรเจเนชัน[20]

การทำไฮโดรเจเนชันมักจะถูกจำกัดด้วยสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยา เพื่อที่จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า ได้มีการนำเอาสารต่าง ๆ มาเติมเข้าไปในระบบ เพื่อเป็นตัวจับไฮโดรเจน ซึ่งอาจจะใช้ ออกซิเจน , ไอโอดีน, คลอรีน , โบรมีน, ซัลเฟอร์ หรือ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นตัวจับไฮโดรเจน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยา



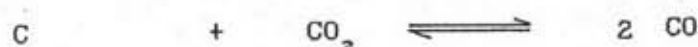
การใช้สารอื่นเข้ามาเป็นตัวจับไฮโดรเจนแทน มีข้อดีที่ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น แต่ก็มีข้อเสียคือได้สารอื่นออกมาด้วย เช่น H_2O , HI , HCl ซึ่งเป็นผลผลิตพลอยได้ จำเป็นต้องหาทางแยกออก เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์ และต้องหาทางนำเอาสารที่เป็นตัวจับไฮโดรเจนกลับมาใช้ใหม่อีก กระบวนการนี้มีความยุ่งยากมากกว่า แต่ก็กำลังเป็นที่สนใจศึกษากันอย่างมาก

2.1.5 การใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการทำไฮโดรเจเนชัน

ฟอกซ์(Fox), ลี(Lee) และ มินฮอนไร(Min-Hon Rei)[21] ศึกษาการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวจับไฮโดรเจนในปฏิกิริยาดีไฮโดรเจเนชันของอัลเคน ดังปฏิกิริยา



และ CO_2 ยังช่วยดึงเอาคาร์บอนไปด้วย



โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไป แต่ในสภาวะที่การทำดีไฮโดรเจนในปฏิกิริยาแรกเกิดได้ดี ปฏิกิริยาหลังจะเกิดช้า ฉะนั้นการป้องกันการเกิดโค้ก และการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่ดีเท่าไรนัก แต่ก็ยังช่วยยับยั้งการเกิดได้บ้าง การทำเป็นฟลูอิดไดซ์จะช่วยป้องกันการเกิดโค้กได้ดีขึ้น

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวีโรพันธ์ [22-29]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะต้องสามารถเลือกดึงเอาไฮโดรเจนออกไปโดยไม่ทำให้พันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนแตกออก ซึ่งเป็นการยากที่จะทำเช่นนี้ได้ เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะว่าพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน ต่ำกว่า

พันธะ	แคลลอรี/โมล [30]
C-H	87,300
C-C	58,600

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไว สำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจน มาเกี่ยวข้อง สามารถแยกออกได้เป็น 3 กลุ่ม [18]

1. กลุ่มธาตุทรานซิชันและโลหะใกล้เคียง
2. กลุ่มของสารประกอบ ของโลหะทรานซิชันออกไซด์ หรือซัลไฟด์
3. ออกไซด์อื่นๆ

2.2.1 กลุ่มธาตุโลหะทรานซิชันและโลหะใกล้เคียง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะพิจารณาถึงเทอร์โมไดนามิกส์ รูปทรงเรขาคณิต การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และความเป็นพิษ นอกจากนี้จะต้องพิจารณาถึง

ก. ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องเกิดพันธะเคมีได้กับตัวทำปฏิกิริยา แต่ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ เมื่อการเกิดพันธะดังกล่าวต้องไม่แข็งแรงเกินไป และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต้องพร้อมที่จะหลุดออกมา การเกิดพันธะดังกล่าวแน่นเกินไปกับสารหนึ่งสารใด จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ดีเท่าที่ควร

ข. เมื่อจำนวนออร์บิทัล ดี (d orbital) ที่ว่างเพิ่มขึ้น จะทำให้พันธะที่จับกับไฮโดรเจนแข็งแรงมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2.4 อย่างไรก็ตามความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะดีที่สุดเมื่อ มีออร์บิทัล ดี ที่ว่างหนึ่งออร์บิทัล/อะตอม ดังนั้นธาตุ Co, Ni, Rh, Pd, Ir และ Pt จึงเป็นโลหะที่ว่องไว สำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนมาเกี่ยวข้อง

ตารางที่ 2.4 แสดงธาตุในตารางธาตุที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนมาเกี่ยวข้อง

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Vacant d orbitals	5-7	4-5	3-5	2-4	1-3	0-2	0-1	0
Heat of H ₂ ads. ¹		43		33		31	9 ²	very low
log ₁₀ k ²		-4.0		-3.0		-2.9		
	Cb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Vacant d orbitals	5-6	4-5	3-4	2-3	1-2	0-2	0	0
Heat of H ₂ ads. ¹					28	.27	low	low
log ₁₀ k ²					-0.1	-1	inactive	
	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Vacant d orbitals	5-7	4-6	3-5	2-4	1-3	0-1	0	0
Heat of H ₂ ads. ¹	47	43				28	low	low
log ₁₀ k ²	-4	-4				-2.0	inactive	

¹ Initial heat of adsorption of hydrogen in Kcal/mol

² K = rate constant for hydrogenation of ethylene

ค. ในบางกรณี ความสามารถในการดูดซับ(adsorb)หรือ คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะผสม(alloy)เหล่านี้สามารถคาดคะเนได้จาก จำนวนเฉลี่ยของออร์บิทัล ดี ที่ว่าง แต่มีอิเล็กตรอนอิสระมาเกิดโลหะผสม (alloy)กับ โลหะซึ่งมีที่ว่างสำหรับอิเล็กตรอน

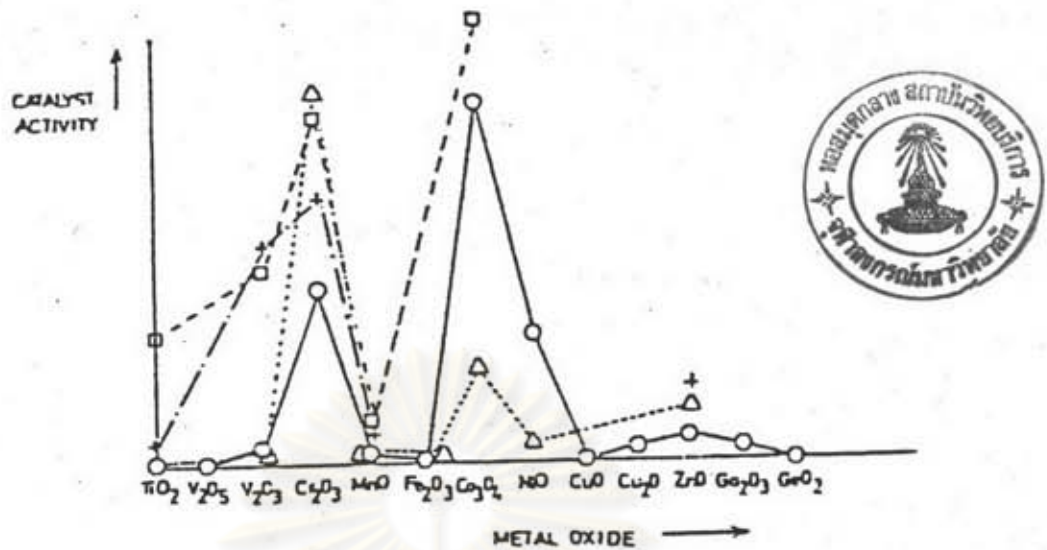
ธาตุนั้นจะเติมอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่ว่างของตัวหลังซึ่งทำให้คุณสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือคุณสมบัติในการดูดซับไฮโดรเจนเปลี่ยนไป

ง. เมื่อจำนวนออร์บิทัล ดี ที่ว่างต่ออะตอมลดลง กับจำนวนของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น และ อิเล็กตรอนที่ได้จากไฮโดรเจนอาจจะถูกนำมาแบ่งกัน ฉะนั้นพลังงานความร้อนของการดูดซับและคุณสมบัติการเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา จะถูกระงับโดยอิทธิพลของการดูดซับไฮโดรเจนไว้

2.2.2 กลุ่มโลหะทรานซิชันออกไซด์ หรือ ซัลไฟด์

ธาตุที่มีจำนวนออร์บิทัล ดี ที่ว่างมาก เช่น V, Cr, Cb, Mo, Ta และ W จะไม่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนมาเกี่ยวข้อง อาจเป็นเพราะว่า การดูดซับอย่างแรงของมันที่มีต่อตัวทำปฏิกิริยา หรือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ แม้ว่าออกไซด์ หรือ ซัลไฟด์ของธาตุจะค่อนข้างเสถียร ภายใต้สภาวะการเติมไฮโดรเจน แต่อาจจะเกิดสภาวะการทำรีดักชันบางส่วน (partial reduction) ทำให้เข้าใกล้สภาวะของโลหะที่ว่องไวที่บริเวณพื้นผิวของมัน ถ้าเป็นดังนั้นอิเล็กตรอนจากออกซิเจนที่เหลือจะมาช่วยใส่ในออร์บิทัลที่ว่าง ทำให้คุณสมบัติการดูดซับและคุณสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบออกไซด์นี้ กลับมาคล้ายโลหะที่มีจำนวนออร์บิทัล ที่ว่างน้อย ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า ทำไม MoO_2 และ CrO_2 ถึงว่องไวสำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนมาเกี่ยวข้อง ขณะที่โลหะ Mo และ Cr ไม่ว่องไว รูปที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบความว่องไวของโลหะออกไซด์ต่างๆ

เทเลอร์ (Taylor) [31] คาดว่า ความว่องไวของกลุ่มทรานซิชันออกไซด์สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับไฮโดรเจน จะขึ้นกับแนวโน้มในการเกิดโลหะ หรือ โครงสร้างที่แสดงความเป็นโลหะ สัมพันธ์กับปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric amount) การขาดอัตราส่วนที่สัมพันธ์จะทำให้พฤติกรรมออกมาเหมือนสารกึ่งตัวนำ ผลกระทบของสารปลอมปน (impurity) มีผลอย่างมากต่อการนำไฟฟ้า ซึ่งเป็นผลอย่างเดียวกับที่สารปลอมปนมีผลต่อ ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามก็ยังไม่มีการทดลองที่สนับสนุนสมมติฐานอันนี้



รูปที่ 2.3 เปรียบเทียบความว่องไวของโลหะออกไซด์ต่างๆ สำหรับปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนมาเกี่ยวข้อง ; ○ ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน H_2/D_2 ที่ 80 °ซ ; + ปฏิกิริยาดิไฮโดรเจนเนชันโพรเฟน ที่ 550 °ซ ; Δ ปฏิกิริยาไฮโดรเจนเนชันของเอทิลีน (-120 ถึง 400 °ซ) [26]

2.2.3 กลุ่มออกไซด์อื่นๆ

ยังมีสารประกอบอื่นๆที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาที่มีไฮโดรเจนมาเกี่ยวข้องบ้าง เช่น พวอะลูมินา ซึ่งโดยทั่วไปมักจะเป็นเพราะ เหล็ก หรือสารปลอมปนอื่น ที่ปรากฏอยู่ทั้งนี้ เพราะอะลูมินาบริสุทธิ์จะมีความว่องไวต่ำ และ ปฏิกิริยามักจะเกิดจากกลไกการแลกเปลี่ยนโปรตอนซึ่งโปรตอนนี้ จะถูกทำลาย(poison) ได้โดยง่ายจากไอน้ำ

ปฏิกิริยาดิไฮโดรเจนเนชันเกิดที่อุณหภูมิปานกลาง 350-650 °ซ และมักจะใช้ไฮโดรเจนเติมเข้าไป เพื่อไม่ให้เกิดสารประกอบไม่อิ่มตัวที่เตรียมพร้อมจะกลายเป็นโคค ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เรียงตามลำดับได้แก่ $Pt, Pd > Rh > Ir > Os > Re > Ni \approx Ru > Mo-Fe, Co > Ag > W$ [29] โดยไม่คำนึงถึงโลหะออกไซด์ ปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ปฏิกิริยาการแตกตัวโดยไฮโดรเจน(hydrogenolysis) , การแตกตัวโดยอุณหภูมิ(cracking) และ การเกิดดิไฮโดรเจนเนชันมากเกินไปจนเกิดโคค เป็นที่รู้กันว่าสารประกอบที่มีความเป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาข้างเคียงดังกล่าว ฉะนั้นในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสมัย

ใหม่จะกำจัดความเป็นกรดดังกล่าว (acidic center)

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกพลาตินัม [29]

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกพลาตินัม ต่อไปจึงจะกล่าวถึงตัวเร่งปฏิกิริยาตัวนี้เป็นสำคัญ

2.3.1 พลาตินัม-ดีบุก จากการสำรวจตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมจะใช้ SnCl_2 และ H_2PtCl_6 บน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ทำการรีดิวส์ที่ 500 °C มีอัตราส่วน Pt/Sn หลายๆ ค่า โดยการใช้วิธีของมอสเบียร์ (Mossbauer) พบว่า ดีบุกออกไซด์จะถูกรีดิวส์ไม่เท่ากัน ที่อัตราส่วนสูงจะถูกรีดิวส์เกือบสมบูรณ์ ขณะที่อัตราส่วนต่ำจะยังมีดีบุกออกไซด์เหลืออยู่ โลหะผสมที่มีดีบุกมาก พลาตินัมอะตอมจะจับกับอะตอมของดีบุกจำนวนมากกว่า จะมีความว่องไวน้อยลง อาจเป็นเพราะว่ามีการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากดีบุกเข้าไปในช่วง (band) 5d ของพลาตินัม

ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมสำหรับการทำดีไฮโดรเจนเนชันของอัลเคน จะประกอบด้วยพลาตินัม 0.3-0.6 , ดีบุก 0.25-0.5 และ ลิเทียมหรือโพแทสเซียม 0.5-1.5 (ร้อยละโดยน้ำหนักคิดจากราตุตามลำดับ) บนตัวรองรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ จะต้องกำจัดคลอรีนที่เหลือจากการเคลือบฝัง (impregnation) ให้มากที่สุดและความแข็งแรง (stress) จะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบพวก อัลคาไลน์

2.3.2 พลาตินัมและธาตุกลุ่มบี จะใช้ธาตุอื่นๆในกลุ่มย่อย บี (B subgroup) รวมเข้าไปกับพลาตินัม-ดีบุกหรือแทนที่ดีบุก เพื่อที่จะเลือกผลิตภัณฑ์ที่ได้ (selectivity) เช่น Pt-Sn และ Bi บน SiO_2 , Pt-As-Li- Al_2O_3 , Pt-As , Sb, Bi, S, Se หรือ Te- Al_2O_3 , Pt-Ge (กระจายอย่างสม่ำเสมอ)-Sn-Li (หรือ K)

2.3.3 พลาตินัม-ทอง โพรเพนจะถูกดีไฮโดรเจนเตที่อุณหภูมิ 360-390 °C บนโลหะผสมของพลาตินัมเจือจางบนทอง (0.5-14.0 ร้อยละของ อะตอม) อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะลดลงเป็นเส้นตรงกับความเข้มข้นของพลาตินัมอะตอม กลไกของปฏิกิริยาจะเกิดที่พลาตินัมอะตอม โดยโพรเพนจะแตกตัวเป็นโพรพิลแรดิคัล (propyl radical) และไฮโดรเจนอะตอมจะถูกดูดซับบนพลาตินัมเช่นเตอร์ แล้วไฮโดรเจนจะรวมกับเบตาไฮโดรเจน

ของแรดดิคัลแล้วหลุดออกเป็นไฮโดรเจนโมเลกุล ตามด้วยโมเลกุลของแรดดิคัลซึ่งกลายเป็น อัลคีนหลุดตามออกมา

2.3.4 พลาตินัม-เรเนียม เรเนียมทำหน้าที่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีพื้นที่เสม่ำเสมอ และมีความว่องไวอยู่ได้นานไม่เสื่อมไปอย่างรวดเร็ว เหมือนกับหน้าที่ของตัวมันเองในตัวเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง ได้มีการทดลองใช้โลหะผสม Pt-Re ในการทำดีไฮโดรเจนเนชันของไซโคเฮกเซน และใช้ Pt-Re-Li (หรือ K)-Al₂O₃ สำหรับการเปลี่ยนนอร์มัลเอกเซน นอร์มัลบิวเทนไปเป็น อัลคีน

2.3.5 ผลของคลอรีน

เบอร์ค(Birke)และ คณะ [32]ศึกษาการเติมคลอรีนในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าคลอรีนจะช่วยให้ผลึกของพลาตินัมมีความคงตัวมากขึ้น บนพื้นที่ผิวของอะลูมินา และช่วยป้องกันการเกิดซินเทอริง แม้กระทั่งยังช่วยให้พลาตินัมกระจายตัวกันดี

2.3.6 ผลของดีบุก

โคแกน(Kogan)[33] พบว่าดีบุกจะไปเพิ่มอัตราการดีไฮโดรเจนเนชันของโนติเคน และป้องกันการเกิดการเกาะของดีบุกบนพลาตินัม ซึ่งทำให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยายาวนานขึ้น

ชาวอสติน(Savostin)[34] พบว่าการเติมดีบุกจะลดความว่องไวของพลาตินัมในการทำดีไฮโดรเจนเนชันของไซโคเฮกเซน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาก็เสถียรมากขึ้นและสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงขึ้น

โคแกน(Kogan), และพอดเลคโนวา(Podkletnova)[35] ศึกษาการเกาะของดีบุกบนพลาตินัมโดยการวิเคราะห์ทางความร้อน(differential thermal analysis) พบว่าการเติม เจอร์มาเนียม หรือ ดีบุก จะมีผลยับยั้งการเกิดดีบุกบนพลาตินัม แต่ไม่มีผลต่อดีบุกบนอะลูมินา ซึ่งธาตุเหล่านี้จะถือว่าเป็นโปรโมเตอร์ที่เปลี่ยนการกระจายของดีบุก จากการปกคลุมผิวทั้งหมดให้ปกคลุมแค่ตัวรองรับเท่านั้น ซึ่งช่วยให้อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น

2.4 การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา [36]

การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยามีสาเหตุใหญ่ 4 อย่าง คือ เนื่องจากความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา(poisoning) , ฟาล์วล้าง (fouling) , การเสื่อมเนื่องจากความร้อน และการสูญเสียของวัสดุที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของไอหลุดออกไป

1. ความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา(poisoning) ความเป็นพิษเกิดจากการจับของตัวทำปฏิกิริยา, ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาหรือสารปลอมปนอื่นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแน่นเกินไป (strong chemisorption) ตัวที่มาเป็นพิษนี้จะทำให้โลหะที่ว่องไวไม่สามารถทำงานได้และอาจก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิว และเป็นผลให้เกิดสารประกอบอื่นขึ้นได้

สารหนึ่งอาจจะเป็นพิษสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง แต่อาจจะไม่เป็นพิษในอีกปฏิกิริยาหนึ่งก็ได้ตารางที่ 2.5 แสดงถึงสารที่เป็นพิษต่อปฏิกิริยาต่างๆ

ตารางที่ 2.5 แสดงสารที่เป็นพิษต่อปฏิกิริยาที่สำคัญ[36]

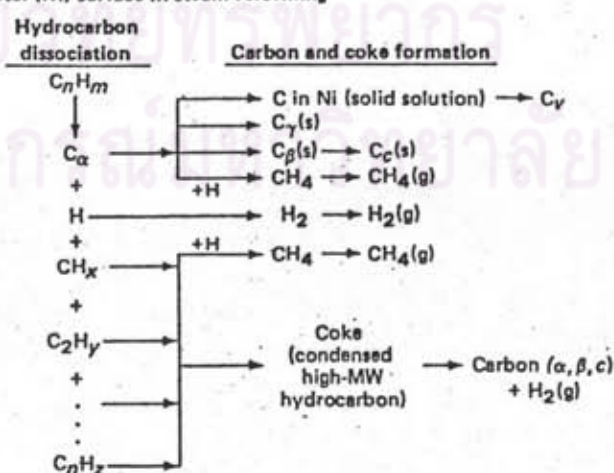
Catalyst	Reaction	Poisons
Silica/alumina	Cracking	Organic bases; hydrocarbons; heavy metals
Nickel, platinum, copper	Hydrogenation; dehydrogenation	Compounds of S, Se, Te, P, As, Zn, Hg; halides; Pb; NH ₃ ; C ₂ H ₂
Nickel	Steam reforming of methane, naphtha	H ₂ S
Nickel, cobalt, iron	CO hydrogenation of coal-derived gases	H ₂ S; COS; As; HCl
Cobalt	Hydrocracking	NH ₃ ; S; Se; Te; P
Silver	Ethylene → Ethylene oxide	Ethane
Vanadium oxide	Oxidation	As
Iron	Ammonia synthesis, hydrogenation; oxidation	O ₂ ; H ₂ O; CO; S; C ₂ H ₂ ; Bi; Se; Te; P; VSO ₄
Platinum, palladium	Automotive oxidation of CO and hydrocarbons	Pb; P; Zn
Cobalt and molybdenum sulfides	Hydrotreating of petroleum residua	Asphaltenes; N compounds; Ni; V

2. ฟอสฟอรัส (fouling) ฟอสฟอรัสเป็นการเกาะแบบกายภาพของสาร (physical deposition) จากของไหลลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นผลทำให้ไปกั้นตัวที่ว่องไว ในการทำปฏิกิริยาหรือไปกั้นรูพรุนของผิวตัวเร่งปฏิกิริยา การเกาะของคาร์บอนหรือโคกบนตัว เร่งปฏิกิริยาที่เป็นรูพรุนเป็นปรากฏการณ์หนึ่งของฟอสฟอรัส แต่ในบางกรณีอาจจะรวมสารที่เป็น พืชเข้ามาด้วย กลไกของการเกิดคาร์บอนเกาะจะกล่าวโดยละเอียดต่อไป ตารางที่ 2.6 แสดงปฏิกิริยาของคาร์บอนและการเกิดโคกบนโลหะ มีคาร์บอนและโคกอยู่หลายชนิด ตัวอย่าง เช่น CO แตกตัวบนโลหะที่อุณหภูมิทำให้ C_{α} เป็นคาร์บอนอะตอม ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อไป ได้ C_{β} ซึ่งเป็นฟิล์มของคาร์บอนพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิสูงคาร์บอนอสัณฐานซึ่งว่องไวนี้จะ เปลี่ยนไป เมื่อเวลานานขึ้นจนเป็นรูปที่ไม่ค่อยว่องไวหรือกราฟิติกฟอร์ม (graphitic form)

บางรูปของคาร์บอนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอว่องไวลงบางรูปก็ไม่ ตัวอย่างเช่น ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300-375 °C พอลิเมอร์ที่รวมตัวหรือคาร์บอนฟิล์มและที่อุณหภูมิสูงสูงกว่า 650 °C กราฟิติกคาร์บอนจะหุ้มผิวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาการทำเมธานั้น และสตีมี ริฟอร์มมิ่งตามลำดับ อย่างไรก็ตามที่ 375- 650 °C จะเป็นใยของคาร์บอนเติบโตขึ้น ใยนี้ จะพาเอาอนุภาคของโลหะไปจากผิวของตัวรองรับแต่จะไม่ถึงกับหุ้มผิวของโลหะ ถ้ามี ไฮโดรเจนอยู่อย่างเพียงพอ ดังนั้นในกรณีนี้การเกิดการเกาะของคาร์บอนอาจจะไม่ทำให้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมก็ได้

ตารางที่ 2.6 แสดงปฏิกิริยาของคาร์บอน และการเกิดโคกบนโลหะ

a. Reactions that form and transform coke and carbon on metal (Ni) surface in steam reforming



[All reactants and products adsorbed on surface unless otherwise indicated.]

b. Forms and reactivities of carbon species

Structural type	Designation	Temp. (°C) formed	Peak temp. (°C) for reaction with H ₂
Adsorbed, atomic (dispersed, surface carbide)	C _α	200-400	200
Polymeric, amorphous films or filaments	C _β	250-500	400
Vermicular (polymeric, amorphous) filaments, fibers or whiskers	C _γ	300-1,000	400-600
Nickel carbide (bulk)	C _γ	150-250	275
Graphitic (crystalline) platelets and films	C _c	500-550	550-850

3. การเสื่อมเนื่องจากความร้อน (thermal degradation and sintering) ความร้อนทำให้เกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลมาจากการสูญเสียพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการรวมตัวของผลึกของโลหะในเนื้อของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ การลดลงอย่างรวดเร็วของพื้นที่ของตัวรองรับเนื่องมาจากการยุบตัวของโครงสร้าง การลดลงของพื้นที่ผิวดังกล่าวนี้เองเรียกว่า ซินเทอริง (sintering) ผลอันอื่นของความร้อนได้แก่การเปลี่ยนจากตัวที่ว่องไวไปเป็นตัวที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเช่น ปฏิกิริยาของนิกเกิลกับอะลูมินา เพื่อที่จะเกิดนิกเกิลอะลูมินेट

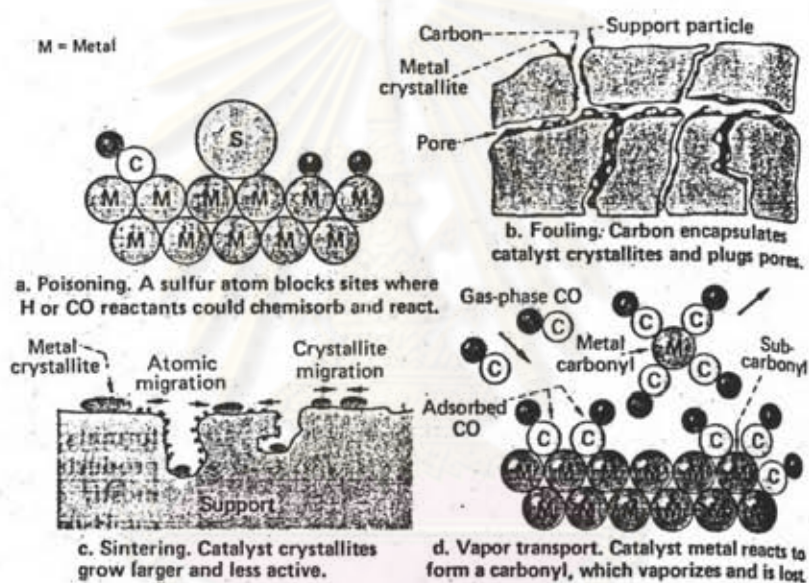
การเกิดซินเทอริงมักจะเกิดที่อุณหภูมิมากกว่า 500 °C และมักจะถูกเร่งให้เกิดอย่างรวดเร็วในกรณีที่มีไอน้ำ สาเหตุหนึ่งในการเกิดซินเทอริง คือ ผลึกของโลหะเกิดการเคลื่อนตัว ขนาดของผลึกที่เกิดการเคลื่อนตัวได้ง่ายคือผลึกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 5 นาโนเมตร ฉะนั้น การเคลื่อนตัวของผลึกจะมีความสำคัญ ในกรณีที่ขนาดของผลึกเล็กจำนวนมาก และในช่วงต้นของการเกิดซินเทอริงซึ่งขนาดของผลึกยังเล็กอยู่

ชนิดของตัวรองรับและตัวกระตุ้น (promoter) มีผลอย่างสำคัญ ต่อการเกิดซินเทอริงของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

4. การสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไปโดยการกลายเป็นไอ (loss by vapor transport) การกลายเป็นไอโดยตรงของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยทั่วไปแล้วไม่ใช่ปัจจัยสำคัญในกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการกลายเป็นไอของ

โลหะจะสูงกว่า 1000 °C ปัจจัยที่สำคัญกว่าในการสูญเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาก็คือ การเกิดสารประกอบของโลหะคาร์บอนิล , ออกไซด์, ซัลไฟด์ และ ไฮไดรด์ ในสภาวะที่มี CO , NO , O₂ , H₂O และ ฮาโลเจน ซึ่งสารประกอบเหล่านี้กลายเป็นไอที่ อุณหภูมิต่ำ

การเกิดเป็นพิษและการสูญเสียเนื่องจากการกลายเป็นไอเป็นกระบวนการทางเคมี ส่วนการเสื่อมด้วยความร้อนต้องอาศัยอุณหภูมิ และฟัลวี่ลิ่งเกิดจากกลไกของปฏิกิริยา รูปที่ 2.4 แสดงการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 4 แบบ การป้องกันการเกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมาก วิธีป้องกันพื้นฐานสำหรับการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 2.7



รูปที่ 2.4 แสดงกลไกการเสื่อมพื้นฐาน 4 แบบของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.1 การเกิดโค้ก [37-42]

การเข้าใจการเกิดโค้กจะต้องเข้าใจพื้นฐานของการแตกโมเลกุล ขั้นตอนการเกิดเป็นที่ซับซ้อนและยังไม่เป็นที่เข้าใจกันมากนัก โค้กอาจจะเป็นคาร์บอนที่เกาะอยู่บนพื้นผิว (surface carbon) หรือคาร์บอนที่อยู่ในเฟสของแก๊ส (gas phase carbon)

ตารางที่ 2.7 แสดงวิธีป้องกันพื้นฐานสำหรับการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

<u>Problem</u>	<u>Cause</u>	<u>Method of minimizing problem</u>
Poisoning Loss of catalytic surface sites	Adsorbed impurities	Purify feed Use additives that adsorb poison Select conditions that lower adsorption strength Select mass-transfer regimes that reduce activity loss
Fouling by coke or carbon Loss of catalytic surface sites	Free-radical reaction in gas phase	Avoid free-radical formation Minimize free space for gas Use free-radical traps Use gasifying agents, diluents
	Free-radical reactions at reactor walls	Coat reactor with inert material
	Formation and growth on metals	Avoid coke precursors in feed Use gasifying agents, additives, diluents Passivate the metal
	Formation and growth on metal oxides and sulfides	Reduce acidity of oxide or sulfide Avoid coke precursors in feed Use shape-selective molecular sieves
Loss of catalyst; pore plugging; destruction	Formation of coke or ν -carbon in large amounts	Avoid free radicals and coke precursors Use gasifying agents, and additives that lower carbon solubility Use large pellets or large pores
	Hot spots in pellet or bed	Use small pellets Use slurry or fluid-bed reactor
Sintering Loss of metal area	Particle or crystal migration	Reduce temperature Use thermal stabilizers Avoid water
Loss of support area	Crystallization or collapse	Reduce temperature Use support stabilizers Avoid water

คาร์บอนจะปรากฏในรูปของโครงสร้างต่างจากกัน จากอสัณฐาน (amorphous) ไปจนถึงรูปร่างที่เป็นผลึกอย่างมาก (highly crystalline) คาร์บอนในแก๊สเฟส (soot) จะอยู่ในรูปของอนุภาคทรงกลม เกิดขึ้นจากผลึกเล็ก ๆ ที่มารวมตัวกัน (link) เป็นโครงสร้างแบบลูกโซ่ คาร์บอนนี้จะมีโครงสร้างไม่ขึ้นกับชนิดของไฮโดรคาร์บอนที่ทำให้มันเกิด (parent hydrocarbon) คาร์บอนพื้นผิว (surface carbon) จะมีผลึกใหญ่กว่า ระยะห่างระหว่างชั้น (interlayer) น้อยกว่าและความหนาแน่นมากกว่า มักจะปรากฏในรูปของฟิล์มซึ่งจัดระเบียบในรูปผลึกอย่างดี เกาะอยู่บนตัวรองรับที่เป็นของแข็ง

ในการทำสลายโมเลกุลที่อุณหภูมิสูง ชนิดของพื้นผิวจะเป็นปัจจัยที่ควบคุมความเป็นผลึกของคาร์บอน บนโลหะบางชนิดอาจเกิดคาร์บอนเกาะอยู่โดยมีความเป็นผลึกสูงที่อุณหภูมิต่ำ โลหะพวก Ni, Co, และ Fe จะเป็นพื้นผิวที่มีอิทธิพลต่อการเกิดคาร์บอนมากและถูกทำการศึกษากันอย่างกว้างขวาง

คาร์บอนที่เกาะบนพื้นผิวที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic carbon) จะสามารถแยกตามลักษณะที่เห็นภายนอกและโครงสร้างเล็ก ๆ (microstructure) ของมันได้ เป็น 3 ประเภท คือ [37]

1. Laminar Graphite
2. Nonoriented Carbon
3. Fibrous Carbon

1. ลามินาร์ กราไฟต์ (Laminar Graphite) จะมีโครงสร้างใกล้เคียงกับกราไฟต์ในอุดมคติจัดตัวโดยมีระนาบขนานไปกับพื้นผิวที่จับเกาะ ฟิล์มของคาร์บอนไม่มีลักษณะเด่นนอกจากโครงสร้างแบบโพลีโกนอล (polygonal) ของเส้นที่ปกคลุมทั่วพื้นผิว เส้นนี้เชื่อว่าเกิดจากแรงกดที่เกิดขึ้นกับฟิล์มขณะเย็นตัวลง ฟิล์มบางอย่างเกิดขึ้นได้จากการใช้อุณหภูมิสูงและความดันของสารไฮโดรคาร์บอนต่ำ

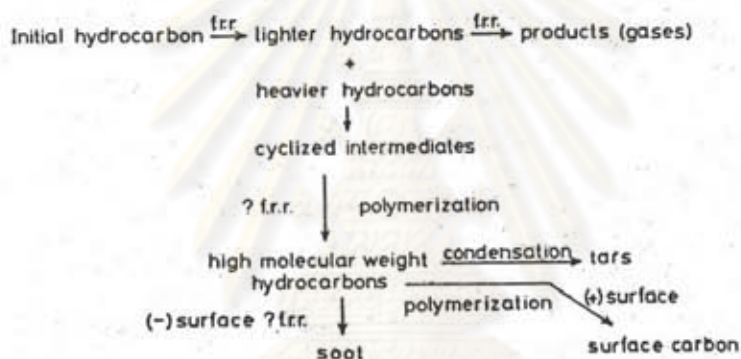
2. คาร์บอนที่ไม่เป็นระเบียบ (Nonoriented Carbon) อธิบายในรูปของผลึกของคาร์บอน เกิดจากผลึกเล็กๆที่ขาดการจัดเรียงตัวกับพื้นผิว คาร์บอนชนิดนี้จะเกิดในสภาวะที่มีคาร์บอนอิ่มตัวสูงในโลหะ ลามินาร์กราไฟต์ (Laminar Graphite) ก็มักจะเกิดให้เห็นด้วยและทั้งสองชนิดนี้มักจะสลับกันไปมาได้

3. คาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon Fiber) เกิดอยู่บนโลหะมักจะยาวและบางยาวถึงประมาณ 7 ไมโครเมตรและกว้าง 0.1 ไมโครเมตร มีแกนที่เป็นช่องและอนุภาคของโลหะที่ปลาย ขนาดของอนุภาคสัมพันธ์กันอย่างดีกับเส้นผ่าศูนย์กลางของไฟเบอร์ อนุภาคของโลหะยังปรากฏอยู่ตามความยาวของไฟเบอร์ด้วย

คุณสมบัติบางประการของคาร์บอนต่างๆ จะแสดงในตาราง ที่ 2.8 กลไกการเกิดของคาร์บอนต่างๆนี้จะแตกต่างกันไป แต่ก็สามารถแสดงในไดอะแกรมการเกิดได้โดยทั่วไปได้ ดังรูปที่ 2.5

ตารางที่ 2.8 แสดงคุณสมบัติบางประการของคาร์บอนต่างๆ

Type of carbon	Typical temperature of formation (°C)	d spacing (Å)	L_c (Å)	L_v (Å)	C/H Atomic ratio
Gas phase	1000	3.61-3.70	12.2	42	8
Surface	1000	3.46-3.54	28	51	>80
Catalytic (laminar)	600	3.37	200	400	20
Graphite	—	3.35	∞	∞	∞



รูปที่ 2.5 แสดงขั้นตอนการเกิดได้โดยทั่วไป

2.4.2 การเกิดแก๊สเฟสโค้ก [37]

ปฏิกิริยาการเกิดแรดดิคัลอิสระ (free radical) ในกระบวนการแตกโมเลกุล มีความซับซ้อนมาก ดังที่แสดงไว้แล้วในการแตกโมเลกุลของโพรเพน มีปัจจัยที่สำคัญ 2 อย่างเกี่ยวกับอันดับของปฏิกิริยา อย่างแรกก็คือปฏิกิริยาลูกโซ่ที่เกี่ยวข้องกับการแตกสลาย โมเลกุลจะซับซ้อนมากและมีหลายจุดจะมารบกวนลูกโซ่ได้ ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนลูกโซ่ขึ้นมา (chain transfer reaction) หรือเป็นผลจากปฏิกิริยาการปิดลูกโซ่ (chain termination) ดังปฏิกิริยา

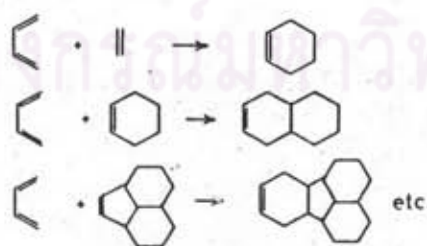


ซึ่งปรากฏการณ์นี้มีความสำคัญมาก

ปัจจัยที่สองก็คือว่า แม้ว่ารูปแบบของปฏิกิริยาจะซับซ้อนมากก็ตาม แต่สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดก็คือบิวเทน (C_4H_{10}) ซึ่งในความเป็นจริงแล้วควรที่จะพิจารณาถึงการผลิตแก๊สหรือการผลิตคาร์บอน อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ดี ไม่ใช่พิจารณาทั้งสองอย่าง แต่ก็ยังมีสิ่งที่น่าสนใจเพราะว่าคาร์บอนที่ผลิตออกมาไม่ขึ้นกับชนิดของไฮโดรคาร์บอน เป็นที่แน่นอนว่าคาร์บอนที่เกิดจากไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ กันมีส่วนประกอบทางเคมีเหมือนกัน แต่ไม่คิดถึงปริมาณ

คาร์บอนและคาร์บอนมักจะประกอบด้วยสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มักจะเป็นพวกที่มีวงแหวนแอโรมาติก เพราะว่ามันเป็นไปได้ที่จะสามารถได้ผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวกัน จากไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและต่ำ และพบว่าสารบางตัวที่มีขนาดโมเลกุลเพิ่มขึ้นจะเกิดระหว่างกระบวนการแตกโมเลกุล

การศึกษาการสังเคราะห์สารแอโรมาติกระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแตกตัวของสารพาราฟินส์และโอเลฟินส์ นำไปสู่การคาดคะเนว่าการเกิดของมันจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของโอเลฟินส์ในเครื่องปฏิกรณ์ วิธีง่าย ๆ ทางหนึ่งคือการศึกษา ไดเอล-อัลเดอร์ (Diels-Alder) ที่เกิดจากการควบแน่นจากสารบิวทาไดอิน



ปฏิกิริยาต่อมาของสารแอโรมาติกจะซับซ้อนมากขึ้น แล้วเกิดพอลิเมอร์ไปเป็นโพลีฟีนิล (polyphenyl) เป็นไปได้

การสลายตัวของวงแหวน ปฏิกิริยานี้เกิดได้ดีกับสาร

แอโรมาติกที่ไม่มีหมู่แทนที่ (unsubstituted aromatic) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีการจัดโครงสร้างแบบแอนทราซีน (anthracene) การเกิดปฏิกิริยาแบบแรดิคัลอิสระต่อไปจะทำให้ได้สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลใหญ่ขึ้น ขนาดโมเลกุลที่ได้จะมากพอที่ความดันไอของมันจะไม่สูงที่อุณหภูมิสูงๆ ฉะนั้นผลอันนี้จะทำให้ได้หยดของเหลวในเครื่องมือที่ใช้ทำการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (pyrolysis)

มาพิจารณาถึงการเกิดโคิกในแก๊สเฟสซึ่งในขั้นต้นเราทราบแล้วว่าโคิกนี้ประกอบด้วยคาร์บอนบางส่วนและบางส่วนก็เป็นคาร์บอน ได้มีผู้เสนอทฤษฎีเกี่ยวกับการเกิดโคิกในแก๊สเฟสหลายแบบได้แก่

1. Atomic C Theory คิดว่าอะตอมของคาร์บอนเดี่ยวเป็นส่วนที่สำคัญในนิวเคลียส
2. The C_2 Theory คิดว่าคาร์บอนที่เกิดเป็นโคิกของแข็ง เป็นผลมาจากการพอลิเมอไรซ์ของ C_2
3. The C_3 Theory สนับสนุนความคิดที่ว่าของแข็งที่เป็นคาร์บอนในเปลวไฟได้มาจากการควบแน่นของไอของคาร์บอน ซึ่งส่วนประกอบหลักเชื่อว่าเป็น C_3
4. The Acetylene Theory เสนอครั้งแรกในปี 1866 โดยมีใจความสำคัญว่าอนุภาคคาร์บอนเกิดจาก อะเซทิลีนโดยกระบวนการพอลิเมอไรซ์และดีไฮโดรเจเนชัน
5. Hydrocarbon Polymerization ทฤษฎีนี้ตั้งสมมติฐานว่าแก๊สเชื้อเพลิงเกิดกระบวนการพอลิเมอไรซ์จนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นคาร์บอน บางคนก็สมมติว่าเกิดพอลิเมอร์ของของเหลวหรือพอลิเมอร์ของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นก่อนเป็นสารตัวกลาง (intermediate) บางคนก็คิดว่าสารพอลิไซคลิก (polycyclic) และ สารพอลินิวเคลียแอโรมาติก (polynuclear aromatic) จะเป็นสารตัวกลางในการเกิดคาร์บอน
6. The Surface-Decomposition Theory คิดว่าคาร์บอนเกิดจากปฏิกิริยาที่ผิวของคาร์บอนโดยไฮโดรคาร์บอนต่างๆ
7. The Condensation Theory (1974) รูปแบบเป็นการเสนอถึงคาร์บอนแบล็กในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ โดยกล่าวว่าไฮโดรคาร์บอนเริ่มแรกจะถูกเปลี่ยนโดยปฏิกิริยาของแก๊สไปเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ ความดันไอของโมเลกุลกลุ่มนี้จะเพิ่มขึ้นพร้อมกับเวลาที่ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จนกระทั่งเกิดสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (super saturation) สูงพอที่จะก่อให้เกิดการควบแน่นของโมเลกุลใหญ่ๆ เป็นของเหลว การเกิดของเหลวขึ้นมาจะกำจัด

สภาวะอิมพัลส์ยิ่งยวดออกไป ฉะนั้นการเกิดนิวเคลียสที่เป็นของเหลวต่อไปจึงเป็นไปได้ โมเลกุลใหญ่ๆที่เกิดอย่างต่อเนื่องจะเป็นตัวทำให้นิวเคลียสโตต่อไป และหยดของเหลวจะถูกไฟโรไรซ์ไปเป็นของแข็ง

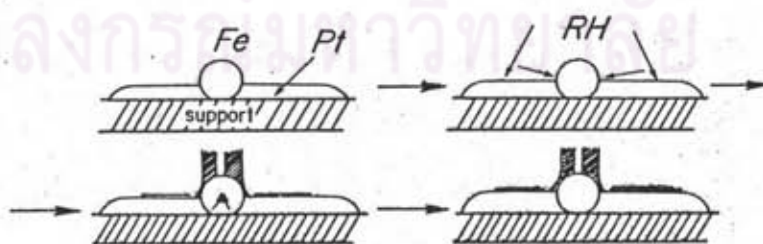
2.4.3 การเกิดโคกบนพื้นผิว

การเกิดการเกาะของคาร์บอนบนอนุภาคจะเป็นปฏิกิริยาบนพื้นผิวกลไกของปฏิกิริยา ไม่มีใครอธิบายอย่างชัดเจน การเกิดโคกบนพื้นผิวจะมีความซับซ้อนน้อยกว่า การเกิดโคกในเฟสแก๊ส พิจารณาที่พื้นผิว พื้นผิวที่ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic surface) จะมีผลต่อการเกิดโคกบนพื้นผิวคือ

1. มีผลต่อการถ่ายเทมวลสารและพลังงานในระบบ
2. ให้นิวเคลียสและผิวสำหรับให้โคกเติบโต
3. มีผลกระทบต่อโคกทางคุณสมบัติทางกายภาพของมัน เช่น ความพรุน

สำหรับพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลกระทบต่อ

1. ธรรมชาติของปฏิกิริยา , สารตัวกลาง และ ผลิตภัณฑ์
2. ให้นิวเคลียส และ ผิวสำหรับเติบโตบนตัวเร่งปฏิกิริยา
3. มีผลต่อโครงสร้างและส่วนประกอบของโคก
4. เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาข้างเคียง (secondary reaction)



รูปที่ 2.6 แสดงขั้นตอนในการเกิดเส้นใยของคาร์บอน เมื่อมีอนุภาคเหล็กและแพลตินัมอยู่บนตัวรองรับ ; Fe = เหล็ก, Pt = พลาตินัม , RH = ไฮโดรคาร์บอน

มีผู้เสนอกลไกสำคัญไว้รวมทั้งจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาคือ คาร์บอนที่เกาะมักจะมีอนุภาคของโลหะที่ส่วนปลายของสายคาร์บอน กลไกของการเติบโตของเส้นใยเชื่อว่าเกิดจากการเกาะของคาร์บอนบนโลหะแพร่ผ่านโลหะและตกตะกอนใต้ชั้นของโลหะ ซึ่งเป็นผลให้เกิดการเติบโตของเส้นใยโดยมีโลหะเกาะอยู่ที่ส่วนปลาย

อัตราการเกาะตัวขึ้นกับอุณหภูมิอย่างค่อนข้างซับซ้อน แต่จะมากที่สุดในช่วง 500 และ 650 °C อันดับของปฏิกิริยาเป็นอันดับ 0 และค่าพลังงานกระตุ้นไม่ขึ้นกับสารไฮโดรคาร์บอนที่จะทำให้เกิดโค้ก แต่ขึ้นกับชนิดของโลหะซึ่งสังเกตได้ที่อุณหภูมิต่ำ

ขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาพื้นผิวจะกลายมาเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate determining step) ที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปปฏิกิริยาการเกิดโค้กจะถูกคิดว่าเป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สไฮโดรคาร์บอน

ไฮโดรเจนจะมีผลที่ซับซ้อนต่อการเกิดโค้ก การเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยามักจะถูกเร่งในกรณีที่มีไฮโดรเจนอยู่

โอกาสในการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงตามลำดับคือ อะเซทิลีน > โอลิฟินส์ > พาราฟินส์

กลไกของการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรคาร์บอนในเฟสแก๊สจะดูดกลืน (adsorb) บนโลหะหรือเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารตัวกลางที่ถูกดูดกลืนบนโลหะได้ สารที่ถูกดูดกลืนจะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเพื่อจะเกิดคาร์บอนอะตอมหรือกลุ่มของอะตอม ซึ่งจะละลายเข้าไปในโลหะหรือเคลื่อนตัว (migrate) ข้ามพื้นผิวไปยังนิวเคลียสของการเติบโตของโซ่อนุภาค ขณะที่คาร์บอนละลายอยู่ในโลหะมันจะแพร่กระจายไปที่ขอบของผลึก (grain boundary) และตกผลึกออกไป นำไปสู่การแยกออกไปโดยมีอนุภาคของโลหะที่ปลายของโซ่คาร์บอน ที่ซึ่งคาร์บอนอยู่บนผิวมันจะเกิดขึ้นปกคลุมพื้นผิวและป้องกันไม่ให้มีการเกาะของคาร์บอนบนหรือภายในตัวเร่งปฏิกิริยา การเติบโตของคาร์บอนจะดำเนินต่อไปเพราะว่าผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะถูกยกไปที่ปลายของคาร์บอนนอกจากเกิดการหุ้ม (encapsulation) ขึ้น ฉะนั้นคิดว่าจะเกิดการเกาะที่สม่ำเสมอเป็นเวลานาน ที่อุณหภูมิต่ำการแพร่ของคาร์บอนในเนื้อโลหะจะเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาที่พื้นผิวจะควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา

บทบาทของพื้นผิวอันหนึ่งคือ เก็บโคกที่มาเกาะรวมไปถึงการเป็นที่สำหรับความแน่นของสารประเภททาร์ , เก็บ(collect)คาร์บอนที่อยู่ในเฟสของแก๊ส , รอให้ความเข้มข้นของทาร์และคาร์บอนมากขึ้นจนเกิดปฏิกิริยาอื่นต่อไปได้ เช่น ดีไฮโดรเจนเนชัน

กระบวนการจะดำเนินต่อไปจนโคกเกาะเต็มบนผิว ซึ่งเป็นผลให้คุณสมบัติของพื้นผิวนั้นเปลี่ยนไปเป็นคุณสมบัติของผิวคาร์บอน ธรรมชาติของสารที่เกาะขึ้นกับทาร์และคาร์บอนในเฟสของแก๊ส หรืออาจกล่าวได้ว่าขึ้นกับอัตราส่วน พื้นผิว/ปริมาตร ในเครื่องปฏิกรณ์, สภาพของปฏิกิริยา และ สิ่งป้อน

ธรรมชาติของสารในแก๊สเฟสจะขึ้นกับชนิดของพื้นผิวด้วย เช่น สิ่งป้อนเป็นพาราฟินเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์จะเป็นโอเลฟินส์ การเกิดโคกด้านออกจากเครื่องปฏิกรณ์นี้จะขึ้นกับอิทธิพลของวัสดุในเครื่องปฏิกรณ์เคมี เพราะฉะนั้นไม่มีผลต่อปริมาณและธรรมชาติของสารตัวกลางที่จะเกิดเป็นโคกต่อไปในเฟสแก๊ส

ส่วนประกอบของแก๊สมีอิทธิพลต่อการเกิดโคกในบางทาง ความสำคัญก็คือการเกิดคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับผิวอิสระของโลหะและผลอันนี้จะลดลง เมื่อผิวโลหะถูกปกคลุมถ้าในแก๊สมีส่วนประกอบของแก๊สพวกไอน้ำหรือไฮโดรเจนแล้ว คาร์บอนที่ถูกปกคลุมอาจถูกดึงออกไปและทำให้อัตราการเกิดโคกสุทธิมากขึ้น

เคมีของพื้นผิวเป็นสิ่งสำคัญมาก เพราะว่าจะเป็นตัวควบคุมอัตราการผลิตสารตัวกลางพวกคาร์บอน , อัตราการละลาย (dissolve) ของคาร์บอน และอัตราการเคลื่อนตัว (migrate) บนพื้นผิวและการปกคลุมผิว นั่นก็คือโครงสร้างของพื้นผิวมีความสำคัญมาก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.5 กระบวนการดีไฮโดรเจเนชัน (Dehydrogenation Process) [43-45]

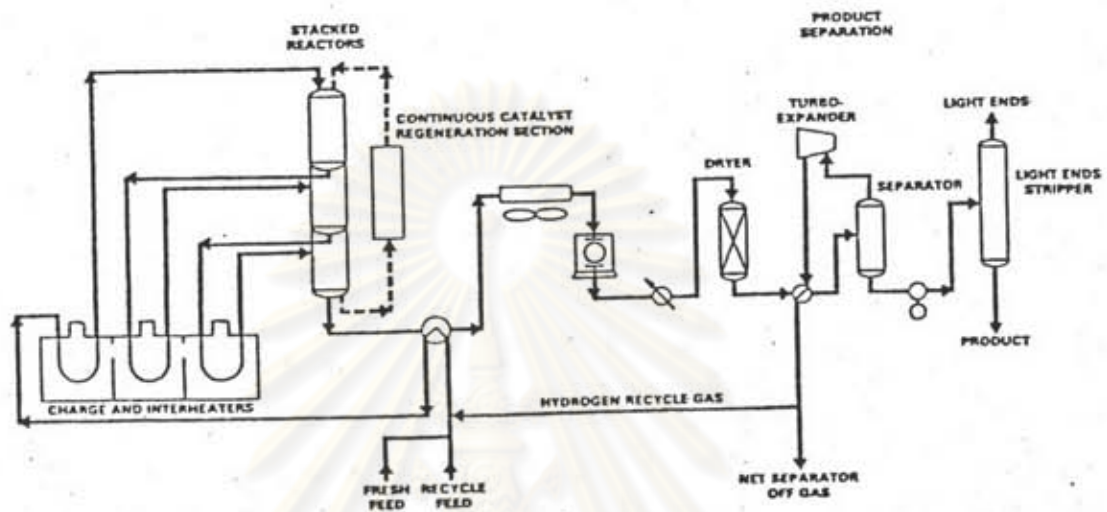
กระบวนการดีไฮโดรเจเนชันจากโมเลกุลของพาราฟิน ได้มีการทำกันมานานแล้ว ได้แก่การทำเอทิลเบนซีน เป็น สไตรีน ,การทำบิวทาไดอิน แต่การทำดีไฮโดรเจเนชันจากโมเลกุลของโพรเพนนั้นมีการทำกันน้อยมาก เพราะแต่เดิมโพรพิลีนได้มาจากโรงกลั่นน้ำมันและความต้องการยังไม่สูงมาก ในปัจจุบันมีเทคโนโลยีกระบวนการดีไฮโดรเจเนชันของพาราฟินเบาพัฒนาขึ้นมาบ้างแล้วแต่มีโรงงานตั้งขึ้นจริงเพียงแห่งเดียว ในการดีไฮโดรเจเนชันของโพรเพนที่ประเทศเม็กซิโก กระบวนการดีไฮโดรเจเนชันเดิมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกโครเมียมออกไซด์ แต่ในปัจจุบันมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกพลาตินัมซึ่งมีความว่องไวสูงกว่า กระบวนการที่มีผู้พัฒนาได้แก่ กระบวนการโอลีเฟล็กซ์(Oleflex Process) ของบริษัท ยูโอพี (UOP Inc.), กระบวนการคาโตฟิน(Catofin Process)ของบริษัท Air Products and Chemicals และสุดท้าย กระบวนการสตาร์(STAR; Steam Active Reforming) ของบริษัท ฟิลลิปส์(Phillips Petroleum Co.) ทั้งสามกระบวนการมีข้อแตกต่างกัน ทั้งในแง่ของตัวเร่งปฏิกิริยาและรูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์เคมี.

2.5.1 กระบวนการโอลีเฟล็กซ์(UOP Oleflex Process) [46,47]

ลักษณะการทำงานเป็นการดีไฮโดรเจเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการรีเจเนอเรชัน (regeneration)อย่างต่อเนื่องตลอดเวลา รูปที่ 2.7 แสดงกระบวนการดีไฮโดรเจเนชันของพาราฟินเบา

ตัวเครื่องปฏิกรณ์จะแบ่งเป็นสามส่วนแยกกัน แต่นำมาต่อกันอย่างอนุกรมและมีการให้ความร้อนระหว่างชั้น(interstage heater) ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาเป็นประเภทดูดความร้อนอุณหภูมิจะลดลงอย่างมาก ต้องมีการให้ความร้อนเพื่อให้อุณหภูมิอยู่ในช่วงที่กำหนด การไหลของสารไฮโดรคาร์บอนจะไหลในแนวรัศมี (radial flow) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไหลลงมาตามแนวตั้ง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกดึงออกไปอย่างต่อเนื่องเพื่อทำการรีเจเนอเรต (regenerated) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเผาเอาไค้กออกแล้วในปริมาณที่เท่าๆกัน จะถูกป้อนเข้ามาแทนที่.

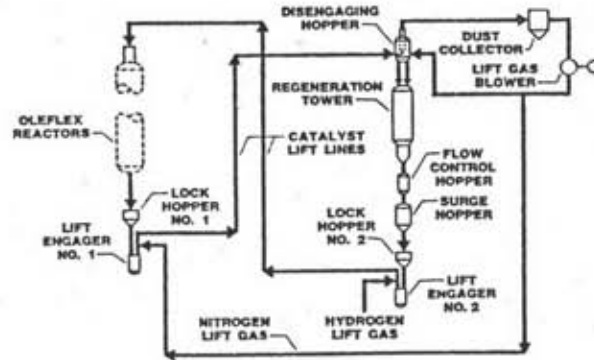
กล่าวโดยรวมแล้ว จะเป็นการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างเครื่องปฏิกรณ์ออกมาที่เตาเผาโคก (regenerator) แล้วกลับเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ใหม่ ระยะเวลาดำเนินการหมุนเวียนอยู่ในระหว่าง 3-14 วัน ขึ้นอยู่กับสภาพของการทำปฏิกิริยา ส่วนของเตาเผาโคกอาจจะหยุดได้ในขณะที่เครื่องปฏิกรณ์ยังทำงานอยู่



รูปที่ 2.7 แสดงกระบวนการโอลิฟเลกซ์ของบริษัท ยูโอพี (UOP Oleflex Process)

ความดันของระบบจะสูงกว่าความดันบรรยากาศเล็กน้อย ทั้งนี้เพื่อความปลอดภัยจากแก๊สออกซิเจนซึ่งใช้ในรีเจเนอเรเตอร์ ไฮโดรเจนบางส่วนจะถูกนำกลับมาใช้ในส่วนของการทำปฏิกิริยาเพื่อที่จะรักษาสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ใช้งานได้นาน ขณะเดียวกันไฮโดรเจนเป็นตัวพาความร้อนมาใช้ในการดีไฮโดรเจนชั้นด้วย ปริมาณของไฮโดรเจนที่นำกลับมาใช้ (recycle) จะมีผลต่ออัตราการเปลี่ยนของพาราฟิน.

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพวกพลาตินัมบนอะลูมินาซึ่งว่องไวกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคโรเมียมออกไซด์-อะลูมินาแบบดั้งเดิม.



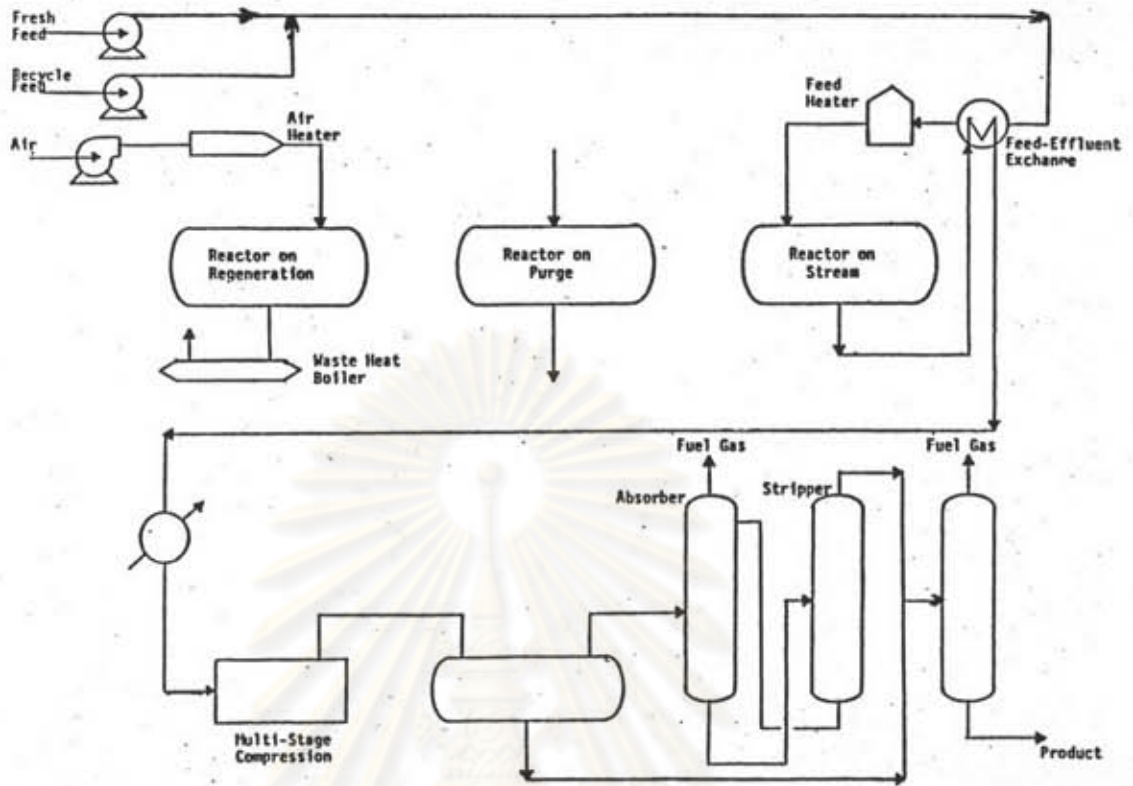
รูปที่ 2.8 แสดงส่วนของกระบวนการโอลิเฟล็กซ์ ซึ่งดึงตัวเร่งปฏิกิริยาออกมา รีเจเนอเรตอย่างต่อเนื่อง

2.5.2 กระบวนการคาโตฟิน (Catofin Process) [48-50]

กระบวนการคาโตฟินเป็นกระบวนการดึงไฮโดรเจนโมเลกุลออกจากโมเลกุลของพาราฟิน ของบริษัท Air Products and Chemicals ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีมานานแล้ว โดยผลิตบิวทิลีนจากบิวเทน และเริ่มมีการผลิตโพรพิลีนจากโพรเพนในเม็กซิโกลักษณะของกระบวนการจะเป็นเบดนิ่ง (fixed-bed) ซึ่งทำการเผาโค้กที่เกาะตัวเร่งปฏิกิริยา (regenerated) ในเบดนั่นเอง

พาราฟินที่ใช้เป็นวัตถุดิบจะถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิราว 500-675 °C โดยแลกเปลี่ยนความร้อนกับผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ แล้วจึงให้เตาให้ความร้อนหลังจากนั้นจะถูกส่งเข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่กำลังทำงานที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศ เข้าสัมผัสกับเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตื้น (shallow) ดูรูปที่ 2.9 สารผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกทำให้เย็นลงโดยใช้ทำไอน้ำจากการเก็บกลับความร้อน หลังจากนั้นจะทำการแลกเปลี่ยนความร้อนอีก จนกระทั่งถึงเครื่องทำความเย็น (cooler) แล้วเข้ากระบวนการในการแยกสารออกมาใช้ต่อไป

โดยปกติแล้วกระบวนการคาโตฟินจะทำงานเป็นรอบ (cycle) โดยรอบของการทำปฏิกิริยาจะตามด้วย การใช้ไอน้ำไล่ (purge) ,ดูดสารออก และทำการเผาโค้กที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอากาศ,ดูดอากาศออก แล้วเริ่มปล่อยสารไฮโดรคาร์บอนเข้ามาใหม่ เพื่อ



รูปที่ 2.9 แสดงกระบวนการคาโตนิน

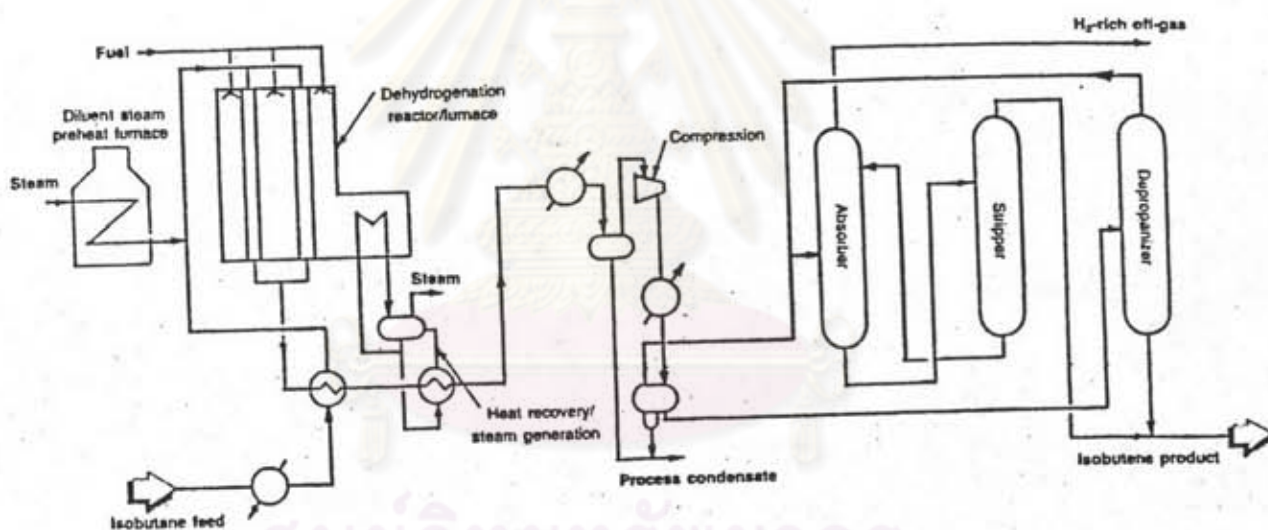
เพื่อที่จะทำให้การไหลของกระบวนการต่อเนื่อง เพราะฉะนั้นอย่างน้อยที่สุดจำเป็นต้องมีเครื่องปฏิกรณ์สองเครื่อง แต่ในทางพาณิชย์แล้วการทำงานจะมีสามเครื่องขึ้นไป จำนวนของเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ต้องการขึ้นอยู่กับ เวลาในการทำดีไฮโดรเจนเนชัน , การรีเจเนอเรชัน, การเป่าไล่ (purge), การคัดออก และเวลาที่ใช้ในการปิดเบ็ดวาล์ว สำหรับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 7-15 นาที ความเร็วเชิงสเปซน้อยกว่า 1 (หน่วย ปริมาตรของสารป้อน/ชั่วโมง/ปริมาตรของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยา).

กระบวนการจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา บนตัวรองรับในรูปเม็ดทรงกระบอก (cylindrical pellet) ในกระบวนการจะได้รับความร้อนสำหรับทำปฏิกิริยาส่วนหนึ่งจากการเผาไคกที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาขณะทำการรีเจเนอเรชัน การป้อนสารไฮโดรคาร์บอนเข้ามาจะทำให้อุณหภูมิของเบ็ดต่ำลง

สภาวะของการทำปฏิกิริยาถูกตัดสินจาก ข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์, จลนศาสตร์ของปฏิกิริยา และเศรษฐศาสตร์ระหว่างความสัมพันธ์ของอัตราการเปลี่ยน (conversion) และสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ (selectivity) สำหรับการเปลี่ยนโพรเพน ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 649°C จะให้อัตราการเปลี่ยนไม่เกิน 70% การใช้อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ อัตราการเปลี่ยนของสารสูงขึ้น แต่ก็ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการมากขึ้น.

2.5.3 กระบวนการสตาร์ (STAR Process) [44]

การทำปฏิกิริยาโดยใช้ไอน้ำ (steam active reforming) ของบริษัทฟิลลิปป์ (Phillips Petroleum) ใช้สำหรับกระบวนการดีไฮโดรเจนเนชันพาราฟินโมเลกุลเล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นของบริษัทยูไนเต็ดคาทาลิส (United Catalyst) โดยมีตัวรองรับ (support) ที่เป็นกลาง (neutral) และมีโลหะหลายตัวเป็นตัวกระตุ้น



รูปที่ 2.10 แสดงกระบวนการของฟิลลิปป์ปิโตรเลียม (STAR PROCESS)

ปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงความดันต่ำ (low partial pressure) ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งในการใช้ไอน้ำเป็นตัวทำให้เจือจาง (ทำให้อัตราการเปลี่ยนมากขึ้น) ไอน้ำยังเป็นตัวให้ความร้อนสำหรับปฏิกิริยาคัดความร้อนนี้ด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาจะยังคงความว่องไวในขณะที่มีไอน้ำอยู่ด้วยและไอน้ำจะทำปฏิกิริยากับโค้ก ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานนานขึ้น

สภาวะของการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปขึ้นกับวัตถุดิบแต่ละตัว โดยทั่วไปจะใช้ความดันปานกลาง 30 ถึง 100 psig ซึ่งทำให้ไม่ต้องเพิ่มความดันมากในกระบวนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ อุณหภูมิจะไม่ต่ำกว่า 900°F เพื่อที่จะให้ได้อัตราเร็วตามต้องการ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1100°F การแตกโมเลกุลจะมีมากทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการมากขึ้น คาร์บอนออกไซด์จะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊ส (water-gas) ขณะเดียวกันก็ทำให้ได้ไฮโดรเจนมากขึ้นด้วย.

ปฏิกิริยาเป็นการดูดความร้อน ต้องการความร้อนสำหรับทำดีไฮโดรเจนแซน และทำปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊ส (water-gas reaction) ฉะนั้นเครื่องปฏิกรณ์เชิงพาณิชย์จึงมักออกแบบเพื่อที่จะให้ความร้อนแบบอะเดียแบติก (adiabatic) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์หลายตัวมีการให้ความร้อนระหว่างขั้นตอนหรือใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่ออยู่ในเตา (tubular reactor) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ไอน้ำที่ใช้เป็นแหล่งให้ความร้อนอีกอันหนึ่ง จำนวนโมลของไอน้ำที่ใช้ตั้งแต่ 2-3 โมลของไอน้ำต่อโมลของสารป้อนขึ้นไป ขึ้นอยู่กับความต้องการความร้อนและการออกแบบ การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไฟ (fire-tube) จะทำให้เกิดสภาวะคล้ายอุณหภูมิคงที่ (pseudoisothermal) วัตถุดิบจะผ่านเครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็วทำให้ลดผลของการแตกโมเลกุล

ในรูปที่ 2.10 ไอโซบิวเทนจะถูกทำให้เป็นไอ และให้ความร้อนก่อนที่จะผสมกับไอน้ำร้อนยิ่งยวด (superheated steam) สารผสมจะผ่านเข้าเครื่องปฏิกรณ์ในเตาซึ่งมีหัวเผาอยู่ด้านนอกของท่อ สารที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งป้อน (feed) และใช้ผลิตไอน้ำเพื่อเก็บกลับความร้อนมาใช้ หลังจากนั้นจะทำการแยกไอน้ำออกและแยกไฮโดรคาร์บอนแต่ละตัวด้วยหอดูดซับและหอกลั่น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในกรณีนี้เหมาะสำหรับการผลิตเอ็มทีบีอี (MTBE) การทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์มากขึ้นอาจจะนำไปใช้ในกระบวนการอัลคิลเลชัน (alkylation) ต่อไปได้.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย