

ปฏิกิริยาในโครเจนออกไซด์กับไฮโดรเจน
บนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์/อะลูมิเนียมออกไซด์



นายอรุพงศ์ งามตะบุคะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2537

ISBN 974-584-956-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I164 248.23

NITROGEN OXIDE-HYDROGEN REACTION ON THE $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYST

Mr. Arupong Woonsayuca

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1994

ISBN 974-584-956-1

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อรุพงษ์ รุ่งสະຍະ : ปฏิกริยาไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกริยาคอปเปอร์ออกไซด์/อะลูมิเนียมออกไซด์ (NITROGEN OXIDE-HYDROGEN REACTION ON THE $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYST), อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ชัยฤทธิ์ สัตยาประเสริฐ, 185 หน้า. ISBN 974-584-956-1

การวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส โดยใช้คอปเปอร์ออกไซด์บนอะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกริยา ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบดิสเพอเรนเชียล ผลการทดลองถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีที่มีเครื่องวัดสัญญาณชนิด ทีซีดี และการคำนวณด้วยวิธีการถดถอยเชิงเส้น ผลที่ได้เป็นสมการอัตราการเกิดปฏิกริยา

ผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกริยาที่มี 10 เปอร์เซ็นต์คอปเปอร์ออกไซด์บนอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่ให้ค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกริยาที่มี 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์คอปเปอร์ออกไซด์บนอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยน้ำหนัก อัตราการไหลต่ำสุดเท่ากับ 135.7501 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อเวลาที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกริยาหนัก 0.1 กรัม และตัวเร่งปฏิกริยาขนาดใหญ่อุดมเท่ากับ 337.5×10^{-6} เมตร เพื่อเกิดสภาวะการขจัดผลของหวานต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกริยา สำหรับปฏิกริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกริยามีสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์และอัตราการเกิดปฏิกริยาสูงสุดเท่ากับ 0.42 และ 0.30×10^{-3} โมลของไนโตรเจนออกไซด์ที่ทำปฏิกริยาต่อชั่วโมง ตามลำดับ และสำหรับปฏิกริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเป็นเวลา 7 ชั่วโมง ทำให้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์ลดลง 4.21 เปอร์เซ็นต์ สำหรับสมการอัตราการเกิดปฏิกริยาได้อันดับของปฏิกริยา เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์และไฮโดรเจนเท่ากับ 1.71 และ 1.09 ตามลำดับ เกิดเป็นอันดับรวมของปฏิกริยาเท่ากับ 2.80 มีเอนทัลปีแ่งความร้อนเท่ากับ 1.05×10^{18} และพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 4.48 กิโลจูลต่อโมล เมื่อทดสอบผลการทดลองกับสมการอัตราการเกิดปฏิกริยาที่ได้พบว่าผิดพลาดสูงสุดเท่ากับ 9.74 เปอร์เซ็นต์



ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2537

ลายมือชื่อนิติ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกหาร่วม

C416410 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: NITROGEN OXIDE/ HYDROGEN/ COPPER OXIDE CATALYST

ARUPONG WOONSAYUCA : NITROGEN OXIDE-HYDROGEN REACTION ON THE

CuO/Al₂O₃ CATALYST. THESIS ADVISOR : ASSO.PROF.CHAIRIT SATAYAPRASERT
D.Ing., 185 pp. ISBN 974-584-956-1

The aim of this research was to investigate the reaction between nitrogen oxide and hydrogen with CuO/Al₂O₃ as the catalyst. The reaction was carried out in the differential reactor with the range of temperature of 200-400°C. The products were subsequently analyzed by TCD gas chromatography and the results were calculated through the method of Linear Regression to obtain the rate equation.

The results revealed that the highest conversion of nitrogen oxide could be obtained by the use of 10% CuO/Al₂O₃ by weight compared to 8% and 12% of the same catalyst. To eliminate the effect of resistance of mass and heat transfer on the rate of the reaction, the minimum flow rate was set at 135.7501 cm³ min⁻¹ with the catalyst weight of 0.1 gm and the maximum particle size of the catalyst of 337.5x10⁻⁶ m. For non-catalytic reaction, the maximum conversion of nitrogen oxide and the rate of the reaction were shown to be 0.42 and 0.30x10⁻³ mole of NO per hour respectively. When the reaction was progressively catalyzed with CuO/Al₂O₃ for the period of 7 hours, it was found that the conversion of nitrogen oxide decreased by 4.21%. The orders of the rate of the reaction with respect to the concentration of nitrogen oxide and hydrogen were 1.71 and 1.09 respectively, thus the overall order being 2.80. The frequency factor was 1.05x10¹⁸ and the activation energy was 4.48 kjoule per mole. When the experimental results were compared with the proposed rate equation, the maximum error was found to be 9.74%.

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา..... 2537

ลายมือชื่อนิสิต..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือ และความอนุเคราะห์เป็นอย่างดียิ่งของ รองศาสตราจารย์ ดร. ชัยฤทธิ์ ศักยาประเสริฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อีกทั้งศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ สุวัฒนา พวงเพิกสีก และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศศิธร บุญ-หลง กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัยมาโดยตลอด อีกทั้งได้สละเวลาอันมีค่าเพื่อเป็นประโยชน์แก่งานวิจัยนี้

ท้ายนี้ ข้าพเจ้าใคร่ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ของข้าพเจ้า ที่ได้ให้การสนับสนุนในด้านการเงินและให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้าเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา และขอขอบคุณ คุณฉัตรชัย กัญญาวิฑูรย์ ที่ได้ให้คำแนะนำต่างๆ ในการทดลอง รวมทั้งขอขอบคุณ คุณโสณ แซ่คัง ผู้ที่ได้ช่วยเหลือและให้กำลังใจแก่ข้าพเจ้ามาโดยตลอดขณะทำงานวิจัยและพิมพ์วิทยานิพนธ์เล่มนี้ จนสำเร็จได้อย่างสมบูรณ์และเรียบร้อย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ซ
สารบัญภาพ	ฅ
คำอธิบายสัญลักษณ์	ฎ
บทที่	
1. บทนำ	1
ความเป็นมา	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	7
ขอบเขตการศึกษา	7
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	7
2. ทฤษฎี	8
การเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	8
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	13
จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบของแข็ง	31
การออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว	53
งานวิจัยในอดีต	59
3. การทดลอง	62
เครื่องมือทดลอง	62
วิธีการทดลอง	81
4. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	90
ผลการทดลอง	90
วิเคราะห์ผลการทดลอง	122

5. สรุปผลการทดลอง	146
สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์ในกรณีที่ใช้ตัวเร่ง	
ปฏิกิริยาที่มีปริมาณของคอปเปอร์ออกไซด์ต่างกัน	146
สภาวะจัดผลความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนระหว่าง	
บรรยากาศของของไหลกับผิวค้ำานอกตัวเร่งปฏิกิริยา	146
สภาวะจัดผลความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนจากสาร	
ตั้งต้นและผลิตผลผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา	147
สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์และอัตราการเกิด	
ปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	148
ระยะเวลาการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลอง	148
สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา	148
แนวทางการศึกษาในอนาคต	150
เอกสารอ้างอิง	151
ภาคผนวก	155
ประวัติผู้เขียน	185

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1. ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากแหล่งกำเนิดจาก โรงงานอุตสาหกรรม	2
1.2. แหล่งกำเนิดและปริมาณก๊าซพิษต่างๆ ในกรุงเทพมหานคร	3
2.1. สิ่งที่ต้องพิจารณาในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา	12
2.2. ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์	14
2.3. การแบ่งชนิดของปฏิกิริยาโดยสถานะของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.4. การแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็งตามหน้าที่ จากความสำคัญมากไปน้อย	15
2.5. ประเภทของการเกิดปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	16
2.6. ข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจับและแบบตกตะกอน ...	22
2.7. อิทธิพลของการเติมซิลิกอนออกไซด์ต่อการเกิดก้อนผลึกของแกมมา-อลูมินา	27
2.8. การจำแนกประเภทของเตापฏิกิริยาเคมีตามรูปแบบ โครงสร้าง.....	32
2.9. สรุปสมรรถนะด้านต่างๆ ตลอดจนปัญหาการก่อสร้างของเตापฏิกิริยาเคมี แต่ละแบบ	37
3.1. สมบัติต่างๆ ของตัวรองรับที่ใช้ในการทดลอง	79
4.1. ผลการทดลองเพื่อหาแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยา	91
4.2.-4.3. ผลการทดลองเพื่อหาอัตราการไหลของสารตั้งต้น	93-94
4.4. น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการทดลอง	96
4.5. ผลการทดลองเพื่อหาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา	96
4.6. ผลการทดลองการเกิดปฏิกิริยาโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	97
4.7. ผลการทดลองเพื่อหาอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา	97
4.8.-4.12. ผลการทดลองการหาเลขยกกำลังความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์ (α)	101-109
4.13.-4.17. ผลการทดลองการหาเลขยกกำลังความเข้มข้นของไฮโดรเจน (β)	112-120
4.18. ผลการคำนวณหาเลขยกกำลังความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์ ด้วยวิธี Linear Regression	132

4.19. ผลการคำนวณหาเลขยกกำลังความเข้มข้นของไฮโดรเจน	
ด้วยวิธี Linear Regression	134
4.20. ผลการคำนวณหาตัวแปร Q	137
4.21. ผลการคำนวณเพื่อหาแฟคเตอร์แห่งความถี่และพลังงานกระตุ้น	
ด้วยวิธี Linear Regression	141
4.22.-4.26. ผลการทดสอบความผิดพลาดของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา	143-145



สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1.1. ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ในประเทศสหรัฐอเมริกา	4
2.1. ขั้นตอนการเตรียมตัวรองรับ แกมมา-อลูมินา	26
2.2. ตัวอย่างเตาปฏิกรณ์เคมีสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ	34
2.3. แบบจำลองของตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก w ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบ คิฟเฟอร์เรนเซียล	38
2.4. ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและตัวประกอบเวลา	40
2.5. ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	44
2.6. ลักษณะของการเกิดปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลและความร้อนของการเกิด ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	46
2.7. ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและค่าตัวประกอบเวลาที่ความเร็ว เชิงเส้นต่างๆ หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน	49
2.8. แบบจำลองของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบท่อยาว	54
3.1.-3.2. ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	63-64
3.3. สารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง	64
3.4. อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ	65
3.5. เตาปฏิกรณ์เคมีและอุปกรณ์ให้ความร้อน	65
3.6. อุปกรณ์ปรับแรงดันไฟฟ้า	68
3.7. อุปกรณ์อ่านอุณหภูมิ เทอร์โมสแตท แมกเนติกคอนแทคเตอร์ และสวิตช์ไฟฟ้ากำลังสูง	68
3.8. เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟี	71
3.9. เครื่องบันทึกผล	71
3.10. ชุดอุปกรณ์สำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีซัพ	77
3.11. ชุดอุปกรณ์สำหรับเผาที่อุณหภูมิสูง	77
3.12. อุปกรณ์วัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ	78
4.1. กราฟแสดงแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยา	123
4.2. กราฟแสดงอัตราการไหลของก๊าซที่เหมาะสม	125
4.3. กราฟแสดงขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม	127

4.4. กราฟแสดงผลการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	129
4.5. กราฟแสดงอายุการใช้งานสำหรับการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา	131
4.6. กราฟแสดงการหาค่าเลขยกกำลังความเข้มข้นไนโตรเจนออกไซด์ (α)	133
4.7. กราฟแสดงการหาค่าเลขยกกำลังความเข้มข้นไฮโดรเจน (β)	135
4.8. กราฟแสดงการหาแฟคเตอร์แห่งความถี่และพลังงานกระตุ้น	140

คำอธิบายสัญลักษณ์

- A_c = พื้นที่หน้าตัดท่อ
- C_f = Skin Coefficient
- C_A, C_B = ความเข้มข้นของสาร A และสาร B ที่ผิวค้ำานนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- D = เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ (เซ็นติเมตร)
- D_s = สัมประสิทธิ์การกระจายในแนวแกนเตาปฏิกรณ์เคมี
- D_{eff} = สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (Effective Diffusivity)
- D_p, d_p = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา
- E = พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)
- F_A, F_p = อัตราไหลเข้าเชิงมวลของสาร
- G = ความเร็วการไหลเชิงมวลของก๊าซ = ρu
- ΔH = ความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of Reaction)
- h = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนแบบการพา
- $k(T)$ = ค่าคงที่สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา
- k_c = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล
- k_0 = แฟกเตอร์แห่งความถี่ (Frequency Factor)
- L = ความสูงของเบด
- n = อันดับรวมของปฏิกิริยา (Overall Order of Reaction)
- P = ความดันภายในเตาปฏิกรณ์เคมี
- Pe = ตัวเลขเพกเลต (Peclet Number) = Ud_p / Da
- R = ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas Constant)
- r_p, r_R = รัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา, เตาปฏิกรณ์เคมี
- $-r_A$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A ต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา
- T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute Temperature)
- T_i, T_w, T_b = อุณหภูมิที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา, ที่ผนังเตาปฏิกรณ์เคมี, เฟสของไหล
- U, u = ความเร็วเฉลี่ยของของไหล
- W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา
- X_A = สัดส่วนการเปลี่ยนรูป (Conversion) ของสาร A
- α = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสาร A

- β = อันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับสาร B
- λ, λ_c = ความนำความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา, ค่าความนำความร้อนประสิทธิผล
- μ = ความหนืดของก๊าซที่ไหลผ่านเตาปฏิกรณ์เคมี
- ρ = ความหนาแน่นของก๊าซ
- ϕ = ค่าความพรุน (Porosity)