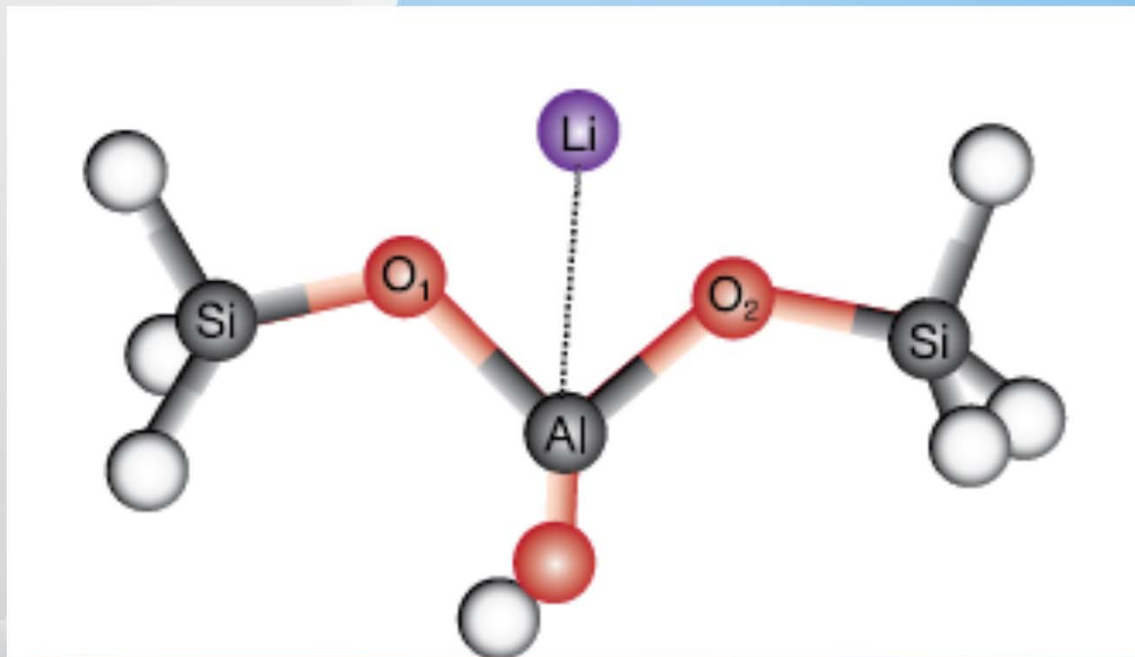


# ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม



ซีโอไลต์

อ.ดร. จุติพรรณ ฉิมสุข

## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

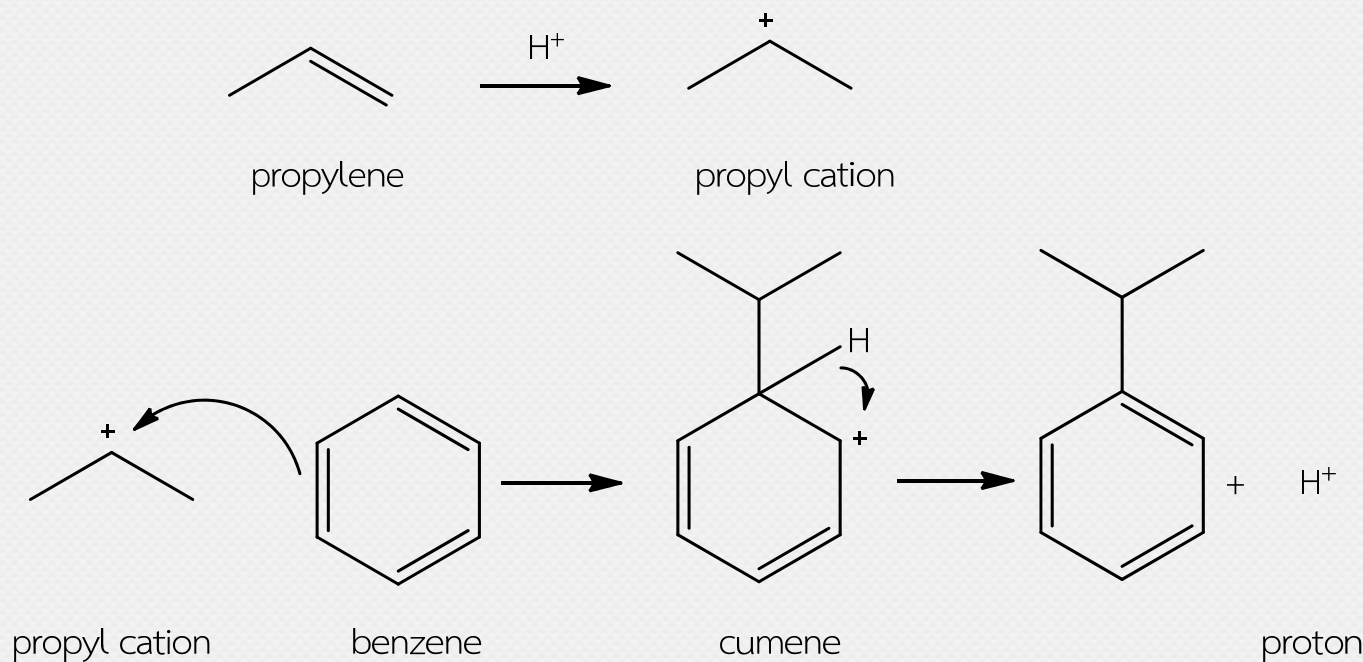
- ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มักประกอบด้วยโลหะหรือวัสดุที่มีสมบัติจำเพาะขนาดเล็กมาก ๆ ในระดับนาโนเมตร
- ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมที่นิยม เช่น ซีโอไลต์ (zeolites) อะลูมิเนียมซิลิเกตเมโซพอร์ (mesoporous aluminosilicate) เป็นต้น
- ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เป็นสารช่วยเร่งปฏิกิริยาทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปหรือไม่ก็ได้ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีคุณสมบัติเหมือนตอนเริ่มต้น

## ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (homogeneous catalyst)
- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst)
- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์-เอกพันธ์ (hydrogenized homogeneous catalyst)

## ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (phase) เดียวกับสารตั้งต้น (reactant) และผลิตภัณฑ์ (product) ที่ได้เป็นเนื้อเดียวกันและละลายอยู่ด้วยกัน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (acid catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาเบส (base catalyst) ในสารละลายน้ำ เช่น กรดซัลฟิวริก โซเดียมไฮดรอกไซด์



## ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์

- ข้อดี คือ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ และลดปัญหาการสลายตัวของผลผลิตเนื่องจากปฏิกิริยาอยู่ในภาวะปกติเช่น ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิห้อง ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาไม่แพง

- ข้อเสีย คือ แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลผลิตได้ยาก เนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกันและหลังขั้นตอนการแยกอาจต้องเพิ่มวิธีการจัดการกับของเสีย

## ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

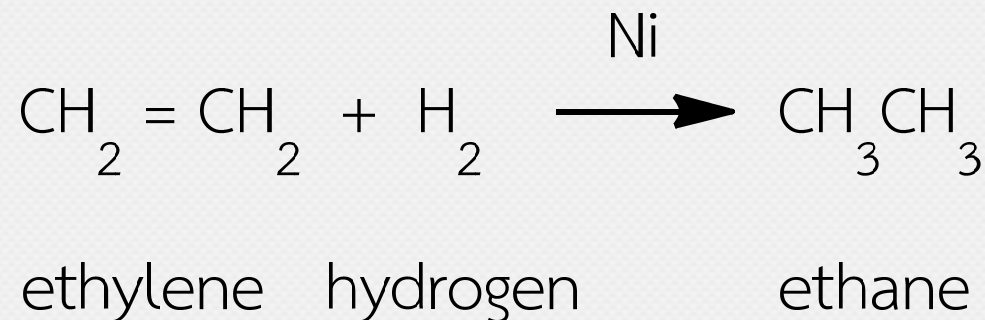
- **ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์** เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิธภาคแตกต่างจากสารตั้งต้น และสารเข้าทำปฏิกิริยา หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน และผลผลิตมักเป็นของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์เช่น โลหะ และ ซีโอไลต์ เป็นต้น
  - ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้กลไกการดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption)
  - ตัวทำปฏิกิริยาจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) และเกิดปฏิกิริยา ผลผลิตที่เกิดขึ้นถูกคายออก จากตำแหน่งกัมมันต์เพื่อให้ตัวทำปฏิกิริยาเข้ามาดูดซับบนพื้นผิวแล้วเกิดปฏิกิริยาต่อไป

## ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์

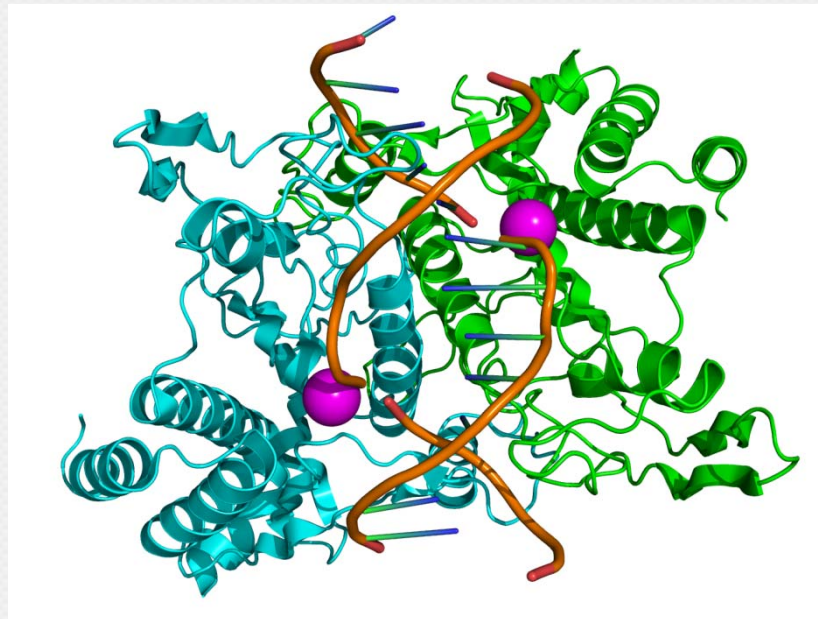
- ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ดีต้องมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นได้ดีแต่ดูดซับผลผลิตได้น้อย

- ตัวอย่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เช่น การเติมไฮโดรเจนในตัวทำปฏิกิริยา โอลิฟินในวัฏภาคก๊าซเพื่อผลิตพาราฟินดังตัวอย่างการเปลี่ยนเอทิลีนเป็นอีเทน โดยใช้โลหะนิกเกิล (nickel, Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



## ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์ แต่ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ เช่น กลุ่ม enzyme





# ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาเคมี

- โลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น เหล็ก เงิน นิกเกิล แพลเลเดียม แพลทินัม เป็นต้น พบในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน คือไฮโดรจิเนชัน (dehydrogenation) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) เป็นต้น
- ออกไซด์และซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ เช่น  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WS}_2$  พบในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไฮโดรจิเนชัน คือไฮโดร-จิเนชัน คือซัลเฟอร์ไรเซชัน (desulfurization)
- ออกไซด์ของสารฉนวนไฟฟ้า เช่น  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  เป็นต้น พบในปฏิกิริยาคีไฮเดรชัน

# ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาเคมี

- กรดที่เป็นของเหลวเช่น กรดฟอสฟอริก กรดซัลฟิวริก เป็นต้น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและไอโซเมอไรเซชัน (isomerization)
- กรดแก่และสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตเป็นสารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและในกระบวนการแครกกิง

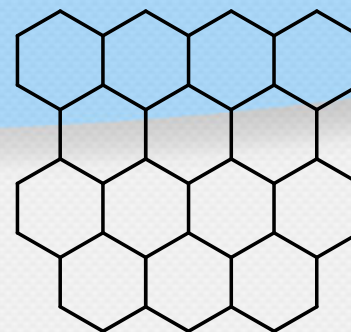
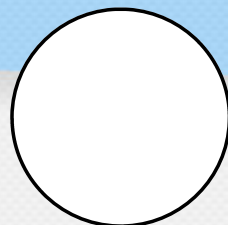
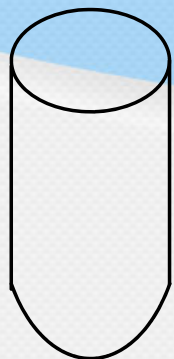
# การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

- การเกิดภาวะพิษบนตัวเร่งปฏิกิริยา
- การเกาะตัวของเขม่าบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- การเกิดกระบวนการความร้อนของปฏิกิริยา กระบวนการเผาผนึก (sintering process) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความว่องไว
- การเกิดสารประกอบของโลหะที่ระเหยได้ (volatile metal) เช่น การเกิดสารประกอบคาร์บอนิลของโลหะซึ่งเกิดจากการรวมตัวระหว่างโลหะกับคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) เช่น  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  และ  $\text{Cr}(\text{CO})_6$

# ขนาดของโพรงของตัวเร่งปฏิกิริยา

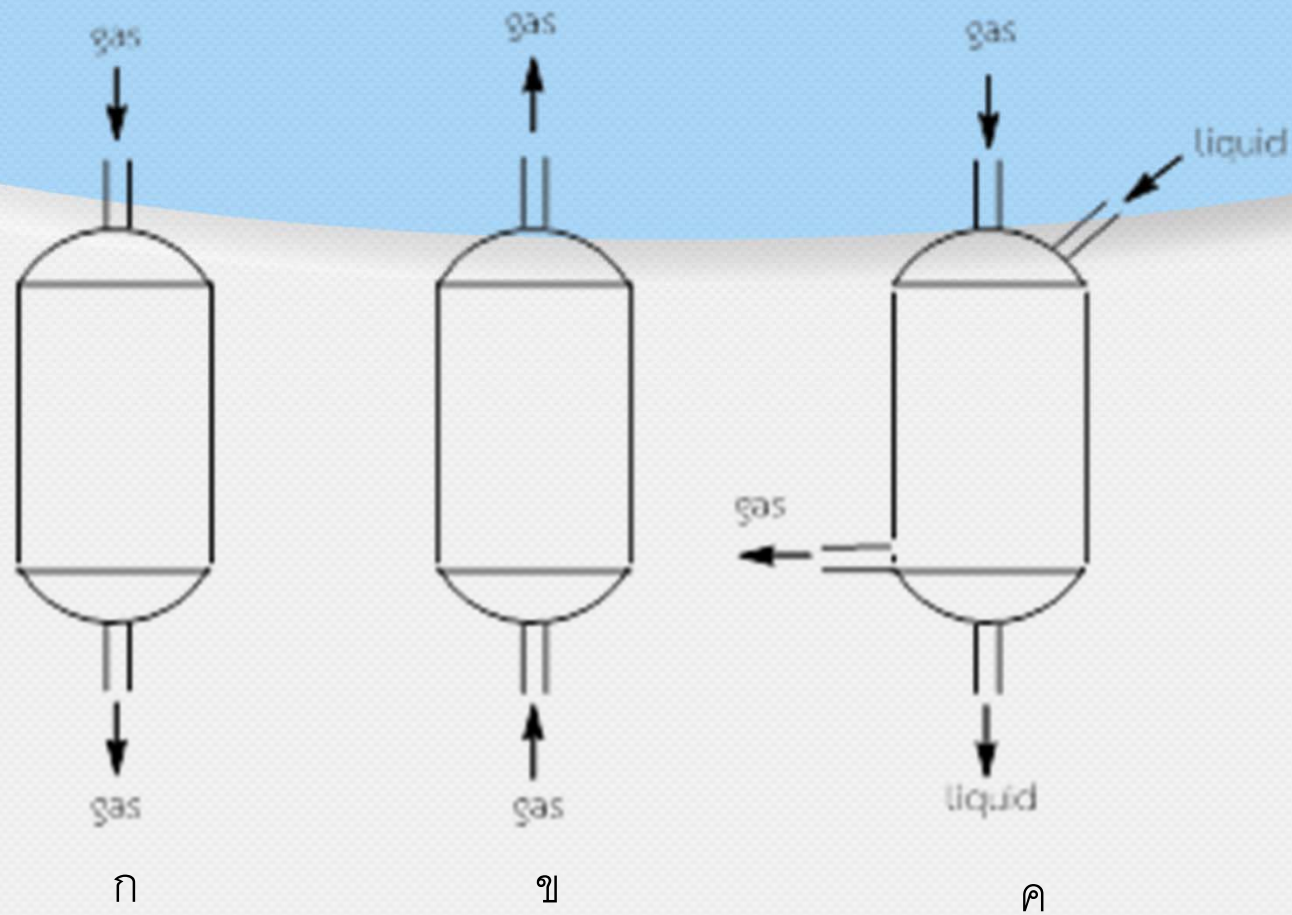
- โพรงชนิดมาโครพอร์ (macropores)
- โพรงชนิดเมโซพอร์ (mesopores)
- โพรงชนิดไมโครพอร์ (micropores)

# ตัวเร่งปฏิกิริยารูปแบบต่าง ๆ



- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอนุภาคหยาบที่มีรูปร่างต่าง ๆ เช่น เม็ดยาว เม็ดสั้น รูปทรงกลม และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโมโนลิธิก แบบรังผึ้ง ดังรูป
- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอนุภาคละเอียดและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโมโนลิธิก (monolithic catalyst) ที่เป็นตัวเร่งชนิดวิวิธพันธ์แบบมีตัวรองรับ

# ระบบเตาปฏิกรณ์



เตาปฏิกรณ์ (ก) แบบตรงก้นที่ (ข) แบบเคลื่อนที่ (ค) แบบแนวตั้งชนิดไหลลง

# รูปแบบของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา

- โลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้งชนิดที่มีตัวรองรับ (supported metal) เช่น โลหะแพลทินัมบนผิวของซิลิกาที่จะใช้เป็นตัวรองรับ
- โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไม่มีตัวรองรับ (unsupported metal) เช่น เรนีนิกเกิล (Raney nickel) เป็นต้น

## การวิเคราะห์โครงสร้างและลักษณะทางเคมีของผิวตัวเร่ง

- เครื่องเอกซเรย์อาร์ดี (X-ray Diffraction; XRD)
- เครื่องทีอีเอ็ม (Transmission Electron Microscope; TEM)
- เครื่องเอสอีเอ็ม (Scanning Electron Microscope; SEM)



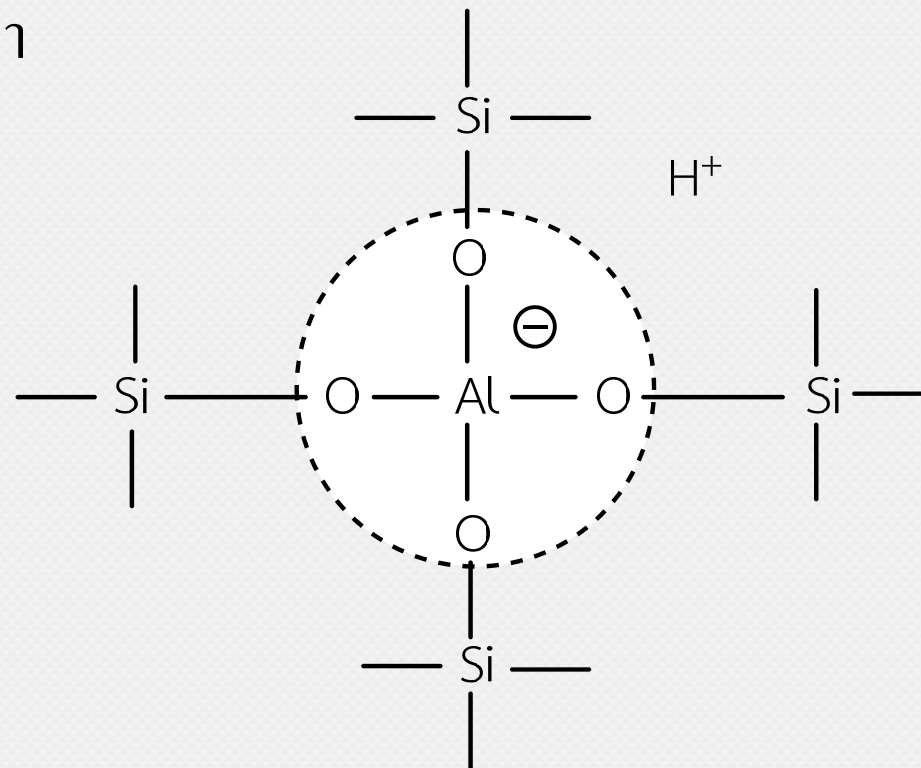
## การพิสูจน์โครงสร้างของตัวเร่ง

- เครื่อง X-ray crystallography ซึ่งเป็นเทคนิคการหาโครงสร้างโดยใช้ผลึกเดี่ยว ส่วนเครื่อง XPD (X-ray powder diffraction) เป็นเทคนิคการหาโครงสร้างโดยใช้ผงผลึก
- เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Infrared Spectrometer)
- เครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible Spectrometer)
- เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

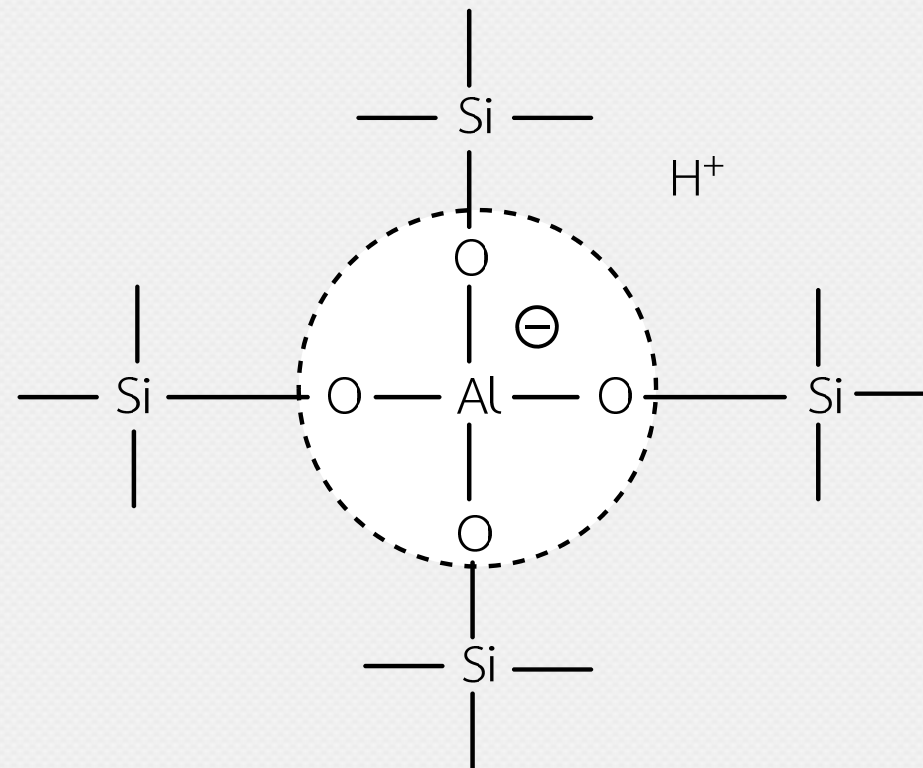
## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

- ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมมีหลายชนิด ที่สำคัญ คือ
  - สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต เป็นผลึกอสัณฐานที่ประกอบด้วย

ซิลิกา และอะลูมินา



- สารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีความเป็นกรด โดยมีการกระจายตัวอยู่ร่วมกันกับซิลิกาที่มีโครงสร้างแบบทรงสี่หน้า ทำให้อะตอมอะลูมิเนียมในโครงสร้างของซิลิกาเกิดเป็นไอออนที่มีประจุลบหนึ่งหนึ่ง ดังนั้นประจุของสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตจึงถูกทำให้สมดุลโดยโปรตอนที่มีประจุบวกหนึ่ง ( $H^+$ ) และทำให้เกิดสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีความเป็นกรดอย่างแรง



## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

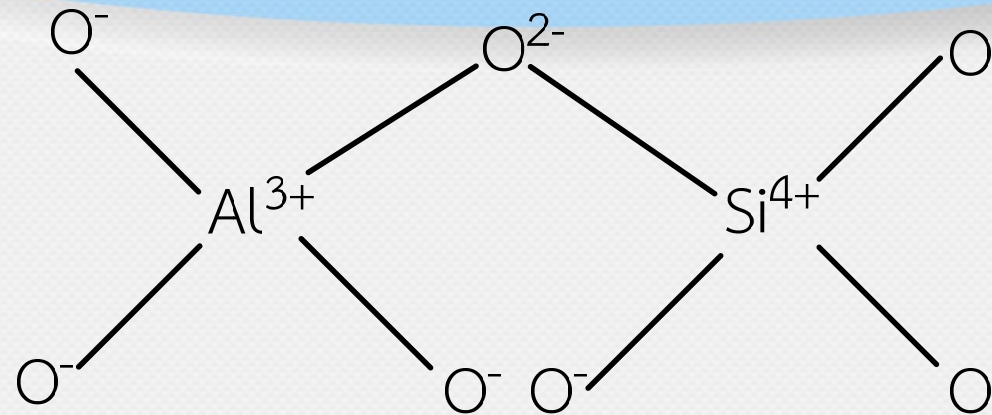
- สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต
  - ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตได้แก่ ความเป็นกรดและเบสของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต
  - ถ้าโปรตอนที่เกาะติดบนสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตหลุดออกทำให้สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตมีสมบัติเป็นกรด หากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้รับโปรตอนที่ถูกปล่อยจากสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกตทำให้เกิดเป็นไอออนชนิดคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion) ซึ่งเป็นไอออนที่มีบทบาทในกระบวนการแตกกิ่ง

## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

- ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมอีกชนิด ที่สำคัญ คือ
  - ซีโอไลต์ ซึ่งแปลว่า หินเดือด โครงสร้างเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต
  - ซีโอไลต์ มีหน่วยย่อยประกอบด้วยอะตอมซิลิกอนหรืออะลูมิเนียมอย่างละ 1 อะตอมและออกซิเจน 4 อะตอมเรียกว่า ซิลิกอนเตตระออกไซด์ (silicon tetraoxide,  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) และอะลูมิเนียมเตตระออกไซด์ (aluminium tetraoxide,  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ) และสร้างพันธะเป็นทรงสี่หน้าเชื่อมต่อกัน โดยใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกันตรงตำแหน่งมุมของเตตระฮีดรอนทำให้เกิดโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและมีช่องว่างระหว่างโมเลกุล (โพรง) ที่เชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ

## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

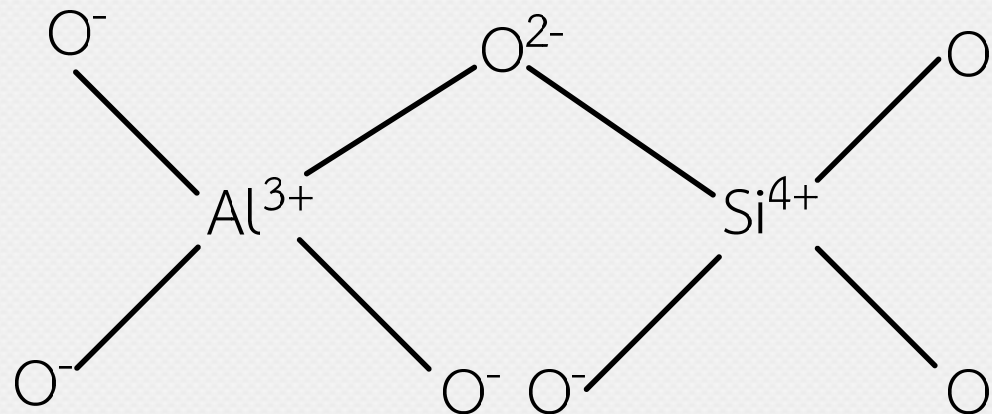
- โครงสร้างของอะลูมิเนียมซิลิเกตแสดงดังรูป



- ซีโอไลต์เป็นผลึกของแข็งที่พบได้ทั้งในธรรมชาติหรือจากการสังเคราะห์ จะได้ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเฉพาะเจาะจง เช่น โครงสร้างผลึก ความหนาแน่น ขนาดของโพรง ความแข็งแรงของพันธะ

## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

- นอกจากอะตอมซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจนแล้วใน โครงสร้าง โมเลกุลของ ซีโอไลต์อาจมีประจุบวกของโลหะอื่นเช่น ลิเทียม โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม ซึ่งเกิดจากการแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) กับโปรตอนซึ่งเป็นประจุบวกที่ตำแหน่งอะตอมอะลูมิเนียมใน โครงสร้าง ของซีโอไลต์





ตัวอย่างซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ที่นำมาใช้ประโยชน์



## ซีโอไลต์นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

- เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchanger) โดยใช้สมบัติการแลกเปลี่ยนประจุกับประจุบวกในโครงสร้างเช่น ใช้กำจัดแอมโมเนีย (ammonia) ออกจากน้ำเสียโดยการแลกเปลี่ยนประจุบวกของแอมโมเนียกับโซเดียมไอออนที่อยู่ในโพรงของซีโอไลต์
- ซีโอไลต์นำไปใช้เป็นส่วนลดความกระด้าง (builder) แทนฟอสเฟตในอุตสาหกรรมผลิตสารซักฟอกเพื่อลดปัญหาการทำลายสิ่งแวดล้อมทางน้ำ โดยการใช้สารฟอสเฟต

## ซีโอไลต์นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

- เป็นสารดูดซับ โดยใช้สมบัติการเป็นตัวกรองในระดับโมเลกุล (molecular sieve) โดยขนาดโพรงของซีโอไลต์เป็นตัวควบคุมขนาดโมเลกุลที่ต้องการกรองเช่น ใช้เป็นสารดูดซับพาราไซลีน (*p* - xylene) ออกจากของผสมอะโรเมติก เป็นต้น
- เนื่องจากซีโอไลต์มีลักษณะเป็นโพรง ทำให้โมเลกุลของน้ำและสารประกอบหลายชนิดเข้าไปเกาะติดบนผิวของโพรง ทำให้ซีโอไลต์มีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของน้ำและนำมาใช้เป็นสารดูดความชื้นได้ดี (desiccating agent) และสามารถถูกไล่ออกได้ง่ายด้วยการให้ความร้อน

## ซีโอดีไลท์นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

- ซีโอดีไลท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการปิโตรเคมีต่าง ๆ โดยใช้สมบัติความเป็นกรดเนื่องจากมีโปรตอนในโครงสร้างเช่น ใช้ในการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (hydrocracking) การเปลี่ยนไอโซเมอร์ การเติมหมู่อัลคิล เป็นต้น
- การนำซีโอดีไลท์มาใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีเช่น กระบวนการไฮโดรแครกกิงเพื่อเพิ่มค่าออกเทนให้กับน้ำมันเชื้อเพลิง โดยมีซีโอดีไลท์และโลหะแพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

## ซีโอดีลต์นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

- นอกจากนี้มีการนำมาใช้ในกระบวนการขจัดไข (dewaxing process) ซึ่งเป็นกระบวนการไฮโดรแครกกิงที่เปลี่ยนพาราฟินให้เป็นสารประกอบอะโรเมติก
- นอกจากนี้ซีโอดีลต์ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเปลี่ยนเมทานอลเป็นน้ำมันแก๊ซโซลีนที่มีสารประกอบอะโรเมติกสูง

## ซีโอไลต์นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

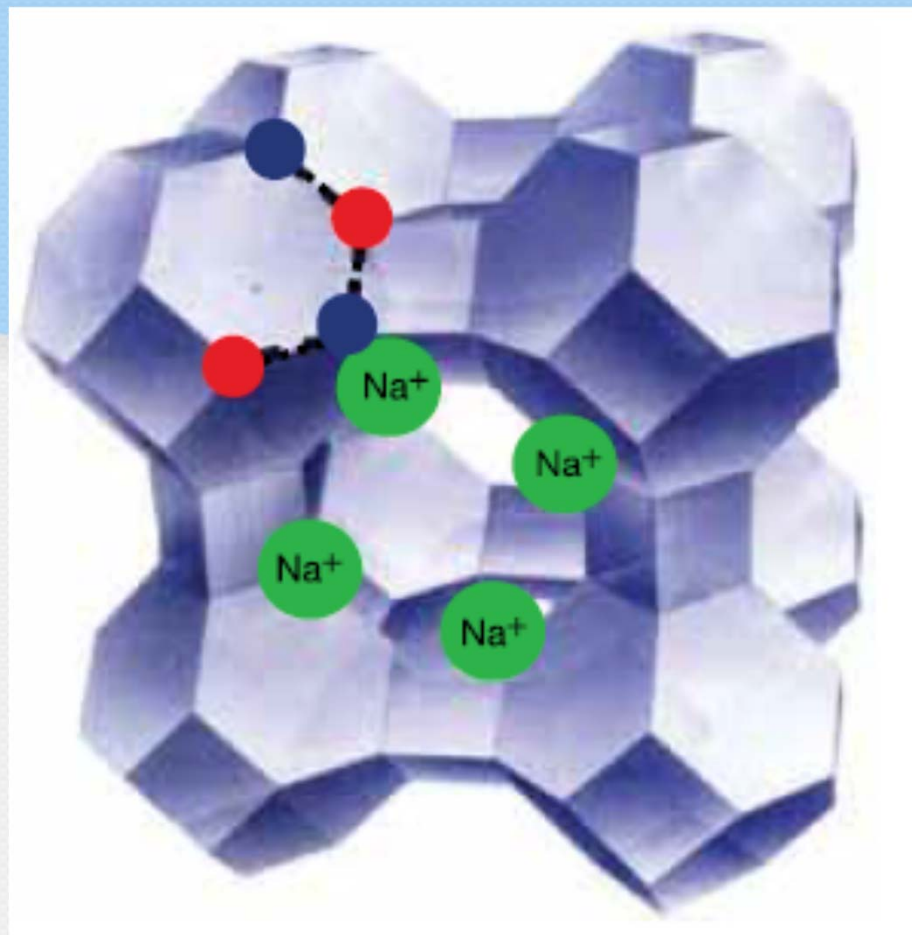
- ซีโอไลต์ในธรรมชาติอยู่ในรูปแร่เช่น แร่มอร์ดีนไนต์ (mordenite) และแร่ฟอจาไซต์ (faujasite) แร่ดังกล่าวจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี นอกจากนี้ซีโอไลต์ที่เป็นสารสังเคราะห์มีหลายชนิด เช่น ซีโอไลต์ A ซีโอไลต์ X ซีโอไลต์ Y เป็นต้น
- การหาโครงสร้างของซีโอไลต์ทำได้โดยใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์-คริสตัลโลกราฟีหรือเครื่องเอกซพีดีและใช้เครื่องมืออื่น ๆ เช่น เครื่องเอสอีเอ็ม เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ เครื่องยูวี-วิสทิเบิล สเปกโทรมิเตอร์ และเครื่องเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี เป็นต้นเพื่อพิสูจน์โครงสร้าง

## ซีโอไลต์นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

- ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์เป็นสารประกอบของอะลูมิโนซิลิเกตมีโครงสร้างแน่นอนมีสูตรโมเลกุลเป็น  $M_n^I M^{II} (AlO_2)_x (SiO_2)_y (H_2O)_z$  โดย  $M^I$  และ  $M^{II}$  เป็นแคโทไอออนชนิดโมนอวาเลนซ์ (monovalence) และไดวาเลนซ์ (divalence) และพบว่า  $M^I$  มักเป็นโลหะอัลคาไล เช่น  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  และ  $M^{II}$  มักเป็นโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธเช่น  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  เป็นต้น

## ซีโอไลต์นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

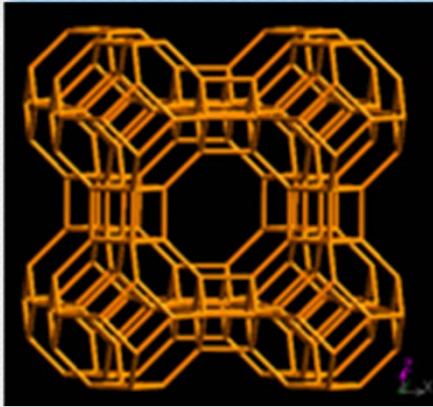
- โพรงของซีโอไลต์มีความสำคัญในการควบคุมปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยการควบคุมขนาดเรียกว่าการเลือกจำเพาะขนาด (size selectivity)
- ซีโอไลต์มีหลายชนิดแต่ละชนิดมีลักษณะและขนาดโพรงแตกต่างกันเช่น ซีโอไลต์ A ซีโอไลต์ X ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นต้น



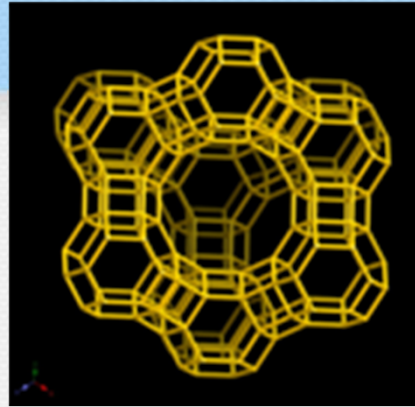
โครงสร้างซีโอไลต์แสดงให้เห็นช่องว่างระหว่างโพรง



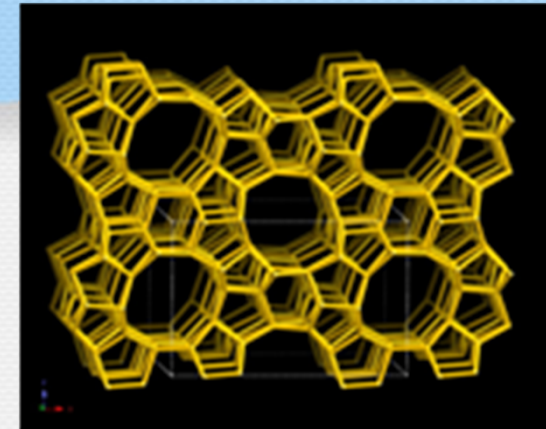
# ตัวอย่างโครงสร้างของซีโอไลต์บางชนิดแสดงดังรูป



(ก) ซีโอไลต์ A



(ข) ซีโอไลต์ X



(ค) ซีโอไลต์ ZSM-5

โครงสร้างซีโอไลต์ (ก) ซีโอไลต์ A (ข) ซีโอไลต์ X (ค) ซีโอไลต์ ZSM-5

## ซีโอไลต์นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

- ซีโอไลต์ ZSM-5 จะมีโครงสร้างต่างจากซีโอไลต์ A และซีโอไลต์ X คือ รูปผลึกเป็นแผ่นต่อเนื่องและโพรงมีลักษณะเป็นท่อเชื่อมโยงกันเป็นเครือข่ายเช่นเดียวกับซีโอไลต์ Mordenite ซีโอไลต์ L และซีโอไลต์ Chabazite ที่มีโครงสร้างรูปผลึกเป็นแผ่นต่อเนื่องเหมือน ZSM-5

## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

- ปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาเร่งที่มีบทบาทมากในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เช่น
  - ในการผลิตอะคริโลไนไตรล์ของบริษัท Badger โดยกระบวนการโซไฮโอ (sohio process) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (ammoxidation) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน ปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาอื่น ๆ ได้แก่ สารประกอบออกไซด์ของสาร กิ่งตัวนำและออกไซด์ของโลหะ เป็นต้น

## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

- ตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดคือ ออกไซด์ของธาตุเร่ร์เอิร์ท (rare earth element) บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดฟลูอิไดซ์คะตะไลติกแครกเกอร์หรือเอฟซีซี (fluidized catalytic cracker, FCC)
- ธาตุเร่ร์เอิร์ทเป็น กลุ่มธาตุที่เรียกว่า อนุกรมแลนทาไนด์ (lanthanide series) ธาตุเหล่านี้มีบทบาทสำคัญในกระบวนการแครกกิงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา แร่หลายชนิดประกอบด้วยออกไซด์ของธาตุ เร่ร์เอิร์ทเช่น แร่บาสต์แนไซต์ (bastnaesite) และแร่โมนาไซต์ (monazite) ที่ประกอบด้วยสารประกอบซีเรียมออกไซด์ (cerium oxide,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) สารประกอบนีโอดิเมียมออกไซด์ (neodymium oxide,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) และสารประกอบออกไซด์ของธาตุอื่น ๆ ในกลุ่มแลนทาไนด์

## ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอฟซีซี เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ X ใช้ในเตาปฏิกรณ์ที่มีความร้อนสูงเมื่อถูกบดจะสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และไม่คงทนต่อความร้อน ดังนั้นจึงต้องเติมสารประกอบออกไซด์ของธาตุเร่อร์ท์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เพื่อเพิ่มความเสถียรต่อความร้อน โดยผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ทำให้ไอออนของธาตุเร่อร์ท์เข้าแทนที่ไอออนของโซเดียมในซีโอไลต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะเพิ่มการผลิตก๊าซโซลีน แต่มีผลให้ทำให้สารประกอบโอเลฟิน ก๊าซเบา และ ค่าออกเทนลดลง

# ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

- ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

- ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation catalyst) สารประกอบที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ สารประกอบออกไซด์กึ่งตัวนำ (semiconductor oxide) เช่น สารประกอบนิกเกิลออกไซด์และสารประกอบสังกะสีออกไซด์ เป็นต้น

# ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

- บริษัทดูปองต์ (DuPont) ประสบความสำเร็จในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตสารพอลิเมอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือ ซีเกอร์-แนตตา (Ziegler-Natta catalyst) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ เอทิลีน

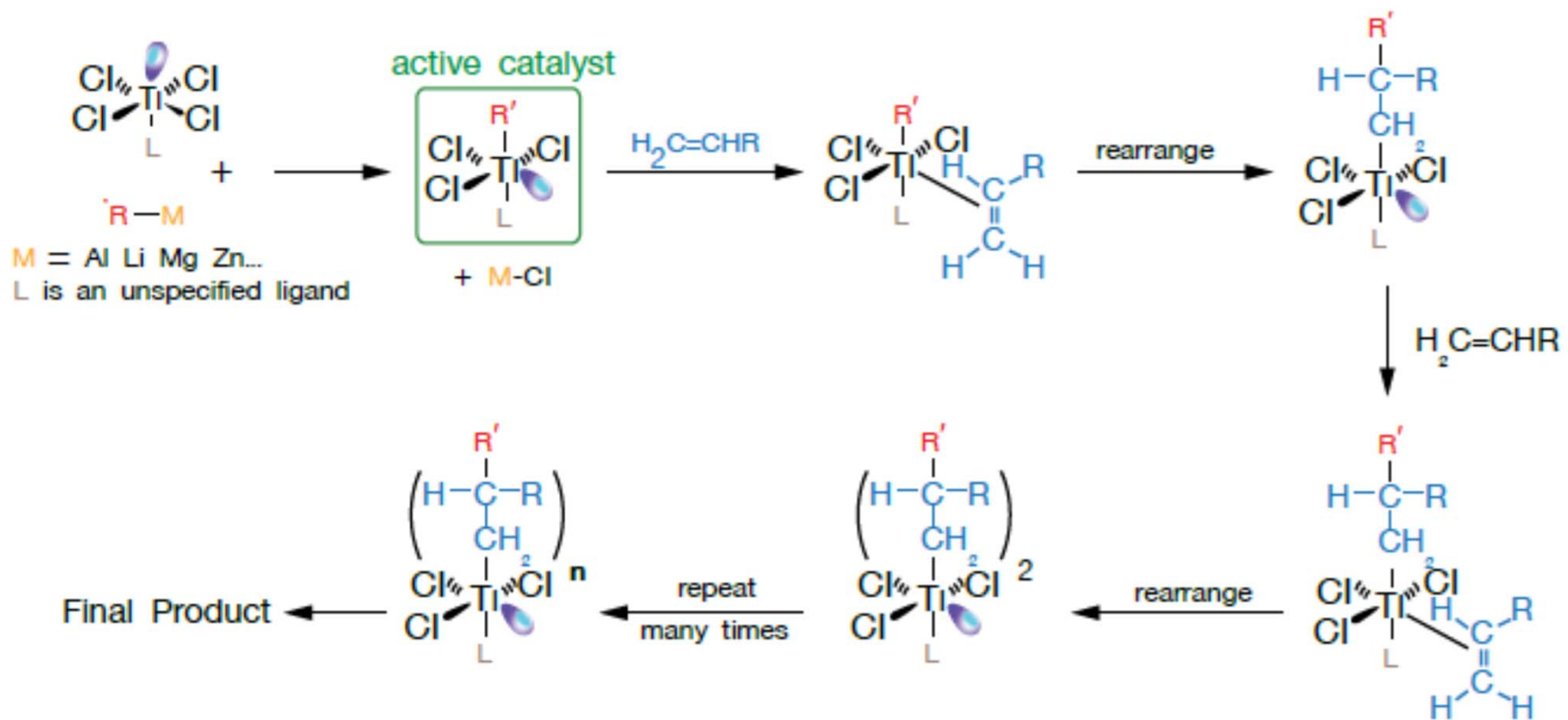
# ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

- ตัวเร่งนี้เป็นสารประกอบโลหะไทเทเนียม ได้แก่ สารประกอบไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (titanium tetrachloride,  $\text{TiCl}_4$ ) และสารประกอบโลหะแมกนีเซียมเช่น สารประกอบแมกนีเซียมคลอไรด์ (magnesium chloride,  $\text{MgCl}_2$ ) โดยผู้ค้นพบคือ คาร์ล ซีเกลอร์ (Karl Ziegler) ชาวเยอรมันผู้ค้นพบพลาสติกพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง พบวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและต่อมาพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตตา ทำให้การผลิตพลาสติกสามารถทำได้ครั้งละปริมาณมาก และต้นทุนการผลิตลดลง

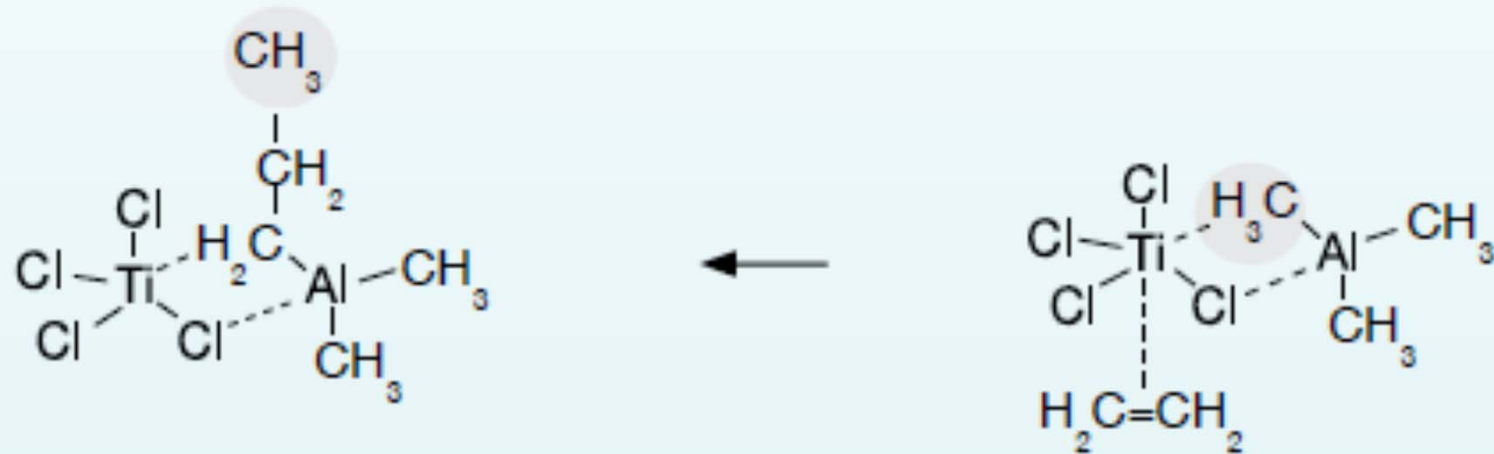
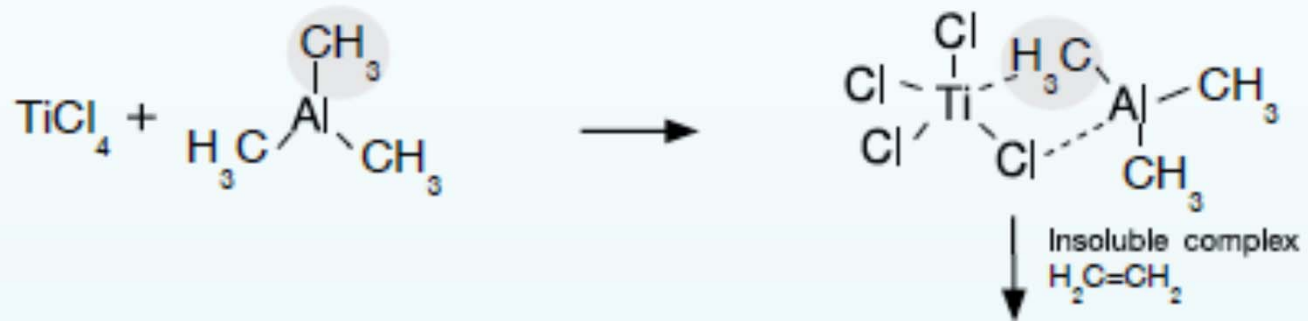


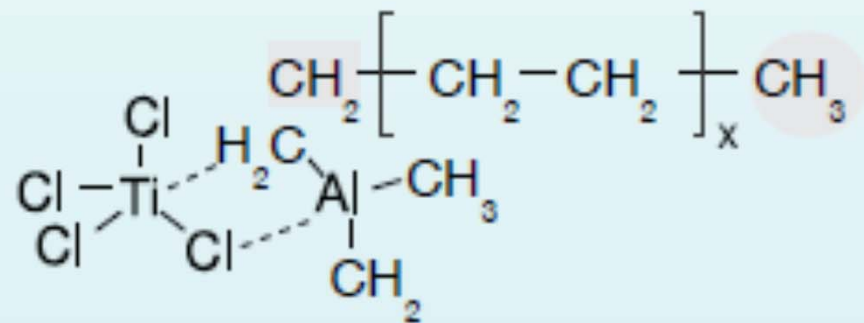
# ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

- ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกอร์-แนตตาเป็นการทำหน้าที่ร่วมกันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ สารประกอบโลหะทรานซิชันเฮไลด์ของธาตุหมู่ 4-8 เช่น ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์กับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (co-catalyst) ซึ่งเป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compound) ของโลหะหมู่ 1-3 เช่น ไทริเอทิลอะลูมิเนียม แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างมอนอเมอร์กับตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อสร้างตำแหน่งกัมมันต์ที่สร้างโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการควบคุมการจัดเรียงตัวโครงสร้างโมเลกุลอย่างเฉพาะเจาะจง นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเอทิลีนที่ไม่มีกิ่ง



ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือ ซีเกอร์-แนตตา  
 (Ziegler-Natta catalyst)





Termination by chain transfer

