



สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

เคมีของการเร่งปฏิกิริยา

ดร.สุวดี ก้องพารากุล

เคมีของการเร่งปฏิกิริยา

Catalytic Chemistry

โครงการหนังสือวิชาการที่น่าพิมพ์ได้รับทุนสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ให้จัดพิมพ์และจำหน่ายในราคาย่อมเยา



ถ่ายเอกสารแทนการใช้หนังสือ
คือการทำลายภูมิปัญญาสร้างสรรค์

เคมีของการเร่งปฏิกิริยา Catalytic Chemistry

ดร.สุวดี ก้องพารากุล

ผู้ช่วยศาสตราจารย์

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

2561

หนังสือที่ได้รับทุนสนับสนุนการเขียนตำราจากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ พ.ศ. 2559

สุวดี ก้องพารากุล.

เคมีของการเร่งปฏิกิริยา.

1. การเร่งปฏิกิริยา. 2. ตัวเร่งปฏิกิริยา.

QD505

ISBN 978-616-314-401-0

ISBN (E-BOOK) 978-616-314-410-2

ลิขสิทธิ์ของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวดี ก้องพารากุล

สงวนลิขสิทธิ์

ฉบับพิมพ์ครั้งที่ 1 เดือนสิงหาคม 2561

จำนวน 50 เล่ม

ฉบับอิเล็กทรอนิกส์ (E-BOOK) สิงหาคม 2561

จัดพิมพ์และจัดจำหน่ายโดยสำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ท่าพระจันทร์: อาคารธรรมศาสตร์ 60 ปี ชั้น U1 มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ถนนพระจันทร์ กรุงเทพฯ 10200 โทร. 0-2223-9232

ศูนย์รังสิต: อาคารโดมบริหาร ชั้น 3 ห้อง 317 มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12121

โทร. 0-2564-2859-60 โทรสาร 0-2564-2860

<http://www.thammasatpress.tu.ac.th>, e-mail: unipress@tu.ac.th

พิมพ์ที่โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

แบบปกโดยนายณรงค์ฤทธิ์ สิงห์ทอง

ราคาเล่มละ 220.- บาท



คำนำ	(8)
บทที่ 1 พื้นฐานตัวเร่งปฏิกิริยา.....	1
1.1 บทนำ	1
1.2 พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา	2
1.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	3
1.4 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	8
1.5 ความสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงอุตสาหกรรมและเศรษฐกิจ.....	16
แบบฝึกหัดบทที่ 1.....	22
บทที่ 2 จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา.....	23
2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	23
2.1.1 ปฏิกิริยาอันดับศูนย์.....	26
2.1.2 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง.....	27
2.1.3 ปฏิกิริยาอันดับสอง.....	29
2.2 จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา.....	33
2.2.1 ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้	33
2.2.2 ปฏิกิริยาผันกลับได้	35
2.2.3 ปฏิกิริยาต่อเนื่อง	36
2.2.4 ปฏิกิริยาคู่ขนาน	37
แบบฝึกหัดบทที่ 2.....	39

บทที่ 3 พื้นฐานปฏิกิริยาเร่งเอกพันธ์และเคมีโลหะอินทรีย์.....	40
3.1 พื้นฐานเคมีโลหะอินทรีย์.....	41
3.2 ความสำคัญของลิแกนด์.....	53
3.2.1 ไฮไดรด์, CO, แอลคีน และ ฟอสฟินลิแกนด์.....	58
3.2.2 แอลคิล, แอลลิล, แอลคิลลิทิน และ คาร์บีน ลิแกนด์.....	59
3.3 ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญในปฏิกิริยาเร่งเอกพันธ์.....	61
3.3.1 ปฏิกิริยารีดอกซ์ ปฏิกิริยาการเติมแบบออกซิเดทีฟ (Oxidative addition) และ ปฏิกิริยาการกำจัดแบบรีดักทีฟ (Reductive Elimination).....	61
3.3.2 ปฏิกิริยาการแทรกและปฏิกิริยาการกำจัด.....	63
3.3.3 ปฏิกิริยาการกำจัดโดยเบต้า-ไฮไดรด์ (β -Elimination).....	65
3.4 วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยา	66
แบบฝึกหัดบทที่ 3.....	69
 บทที่ 4 การดูดซับบนพื้นผิว พื้นฐานของปฏิกิริยาเร่งวิวิธพันธ์.....	 73
4.1 ข้อมูลทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	73
4.2 การดูดซับและการคาย.....	75
4.2.1 การดูดซับเชิงกายภาพ.....	76
4.2.2 การดูดซับเชิงเคมี.....	78
4.2.3 กลไกการดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา.....	78
4.2.4 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ.....	80
4.2.5 แบบจำลองการดูดซับ	85
4.2.5.1 แบบจำลองการดูดซับแลงเมียร์.....	85
4.2.5.2 แบบจำลองการดูดซับฟรุนดิช	89
4.2.5.3 แบบจำลองการดูดซับเทมคิน	92
4.2.6 ไอโซเทิร์มบรูว์นอร์-เอมเมทท์-เทลเลอร์ (BET).....	94
4.3 การเสื่อมสภาพ	97
แบบฝึกหัดบทที่ 4.....	101

บทที่ 5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี.....	103
5.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	105
5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	106
5.3 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD).....	107
5.4 สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS).....	109
5.5 การรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (TPR).....	111
5.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้าง.....	112
5.7 การวิเคราะห์ทางความร้อน.....	116
5.8 การวิเคราะห์ลักษณะรูพรุน.....	117
5.8.1 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน.....	118
5.8.2 การหาองค์ประกอบและลักษณะของโลหะบนพื้นผิว.....	125
แบบฝึกหัดบทที่ 5.....	128
 บรรณานุกรม.....	 129
 ดัชนี.....	 132



คำนำ

หนังสือเล่มนี้เขียนขึ้นเพื่อใช้เป็นตำราประกอบการเรียนรายวิชา คม 467 เคมีของการเร่งปฏิกิริยา สำหรับนักศึกษาระดับปริญญาตรีของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ซึ่งหนังสือเล่มนี้อาจใช้เป็นตำราหรือหนังสืออ้างอิงสำหรับรายวิชาที่เกี่ยวข้องในหลักสูตรอื่นๆ ทั้งในระดับปริญญาตรีและบัณฑิตศึกษา ตลอดจนผู้ที่สนใจในด้านเคมีของการเร่งปฏิกิริยาทั้งในระดับปฏิบัติการและการนำไปประยุกต์ใช้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาของตำราเคมีของการเร่งปฏิกิริยาเล่มนี้ ผู้เขียนได้เรียบเรียงเนื้อหาขึ้นจากประสบการณ์การวิจัยและการสอนโดยเรียบเรียงจากตำราวิชาการต่างประเทศจำนวนมากและจากข้อมูลทางเว็บไซต์ โดยครอบคลุมเนื้อหาเกี่ยวกับเคมีของการเร่งปฏิกิริยาและการประยุกต์ใช้ แบ่งออกเป็น 5 บท ประกอบด้วย พื้นฐานตัวเร่งปฏิกิริยา จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา พื้นฐานปฏิกิริยาเร่งเอกพันธ์ และเคมีโลหะอินทรีย์ การดูดซับบนพื้นผิว พื้นฐานของปฏิกิริยาเร่งวิวิธพันธุ์

ผู้เขียนใคร่ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ที่ได้ส่งเสริมและให้ทุนสนับสนุนการเขียนตำราเล่มนี้ รวมทั้งผู้ที่เกี่ยวข้องไม่ว่าจะเป็นคณาจารย์ นักศึกษาและเจ้าหน้าที่ที่ช่วยตรวจทานและให้ข้อเสนอแนะที่มีประโยชน์ในการเรียบเรียงตำรานี้ให้มีความสมบูรณ์มากขึ้น สุดท้ายนี้ผู้เขียนหวังว่าตำราเล่มนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้อ่านและหากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้เขียนยินดีน้อมรับทุกข้อเสนอแนะเพื่อปรับปรุงให้ตำรามีความสมบูรณ์มากที่สุดในระดับต่อไป

ดร. สุวดี ก้องพารากุล

สิงหาคม 2561



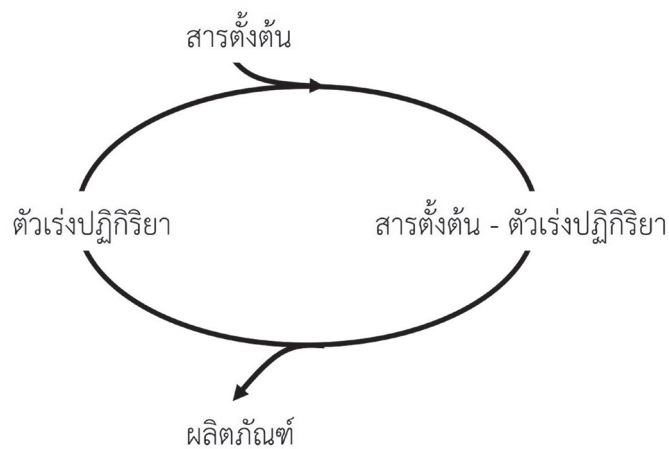
พื้นฐานตัวเร่งปฏิกิริยา

1.1 บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทและความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิต ตั้งแต่ในอดีตจนถึงปัจจุบัน ไม่ว่าจะเป็นในชีวิตประจำวันหรืออุตสาหกรรม ตัวอย่างเช่น กระบวนการหมักน้ำส้มสายชู กระบวนการย่อยอาหารในร่างกายมนุษย์ หรือ กระบวนการในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เป็นต้น สำหรับกระบวนการอุตสาหกรรมปิโตรเคมีประมาณร้อยละ 85-90 มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการในระยะเวลาที่เหมาะสม เช่น การผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานพาหนะ หรือการเตรียมผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีจากน้ำมันดิบ เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญในการช่วยให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดี ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและใช้ระยะเวลาที่น้อยลงเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจุบันนวัตกรรมและเทคโนโลยีที่ทันสมัยเป็นส่วนส่งเสริมให้สามารถศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาและกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างลึกซึ้ง ข้อมูลที่ได้มานับว่าเป็นพื้นฐานของการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือกลไกการเกิดปฏิกิริยาใหม่ๆ ที่ตรงกับความต้องการของอุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี ดังนั้นการเข้าใจถึงพื้นฐานของการเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นส่วนสำคัญในการเริ่มต้นศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปี ค.ศ. 1836 เยนส์ จาคอบ แบร์ซีเลียส (Jons Jacob Berzelius: 1779-1848) นักเคมีชาวสวีเดนเป็นผู้เริ่มต้นการใช้คำว่า ปฏิกิริยาเร่ง (Catalysis) เพื่ออธิบายถึงปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวและการเกิดขึ้นของสารใหม่ โดยแบร์ซีเลียสได้กล่าวว่าตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) มีความสามารถพิเศษที่ส่งผลต่อสารเคมีในปฏิกิริยา ต่อมาในปี 1895 นักเคมีชาวเยอรมนี วิลเฮล์ม โอสท์วัลด์ (Wilhelm Ostwald: 1853-1932) ได้ให้คำนิยามของตัวเร่งปฏิกิริยาว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีโดยไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยา” จากคำกล่าวของแบร์ซีเลียสและโอสท์วัลด์ สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความสามารถในการเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้เข้าสู่สมดุลได้ไวขึ้น โดยที่ไม่ถูกใช้ไปในกระบวนการ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาเร่งเป็นวัฏจักร โดยเกิดการสร้างพันธะระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาหรือเรียกว่า สารมัธยันตร์ (Intermediate) เพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์และสามารถกลับมายังสภาวะเริ่มต้นเพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.1

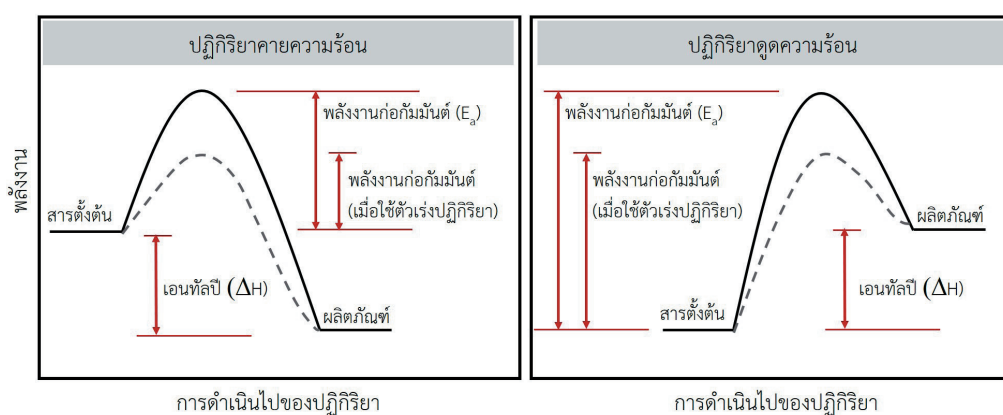


รูปที่ 1.1 วัฏจักรการเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกุญแจสำคัญในอุตสาหกรรมมากมาย ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นองค์ประกอบสำคัญที่ช่วยลดระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและพอลิเมอร์ อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมยานยนต์ หรือการประยุกต์ใช้ในการบำบัดสิ่งแวดล้อม เป็นต้น ปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปอย่างแพร่หลายโดยการศึกษาส่วนมากจะมุ่งเน้นในด้านการออกแบบและคิดค้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ การพัฒนาและปรับปรุงสถานะในการเกิดปฏิกิริยาให้ได้สารผลิตภัณฑ์ที่ว่องไวมากขึ้นโดยลดการใช้สารตั้งต้น พลังงานและของเสียจากการกระบวนการ

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy, E_a) ของปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ว่องไวมากขึ้น เมื่อพิจารณารูปภาพเปรียบเทียบพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไป ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์น้อยกว่าปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์จากกระบวนการและเข้าสู่สมดุลได้เร็วกว่าปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีปริมาณความร้อนที่เข้าหรือออกจากระบบหรือเอนทัลปี (Enthalpy, ΔH) ดังแสดงในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 พลังงานที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาดูดความร้อนและคายความร้อน เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นประ) และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นทึบ)

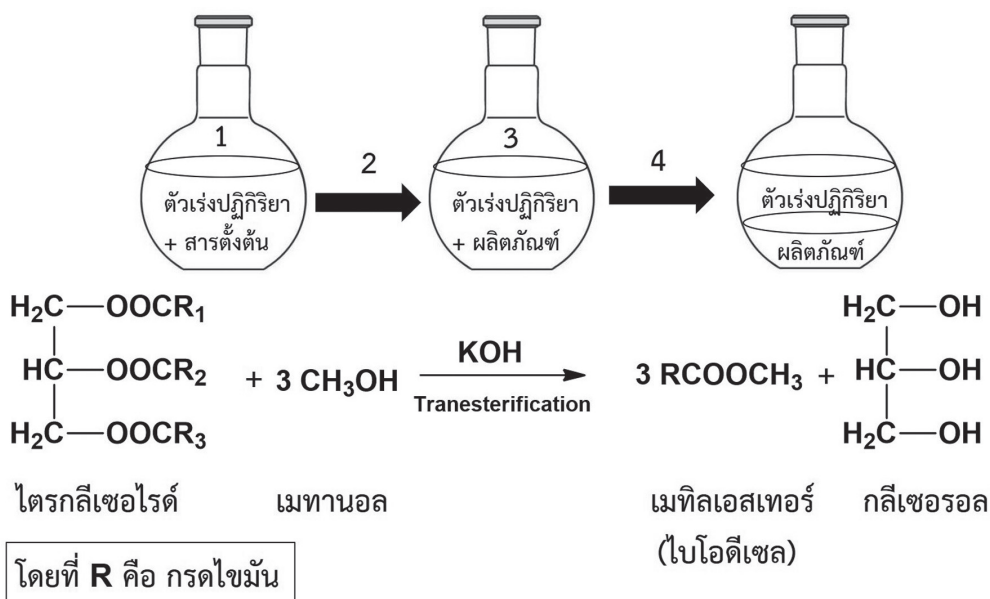
1.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

การแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาจากวิธภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเร่ง ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 2 ชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีวิธภาคเดียวกันกับสารตั้งต้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเร่ง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเรียกว่าปฏิกิริยาเร่งเอกพันธ์ (Homogeneous Catalysis) ตัวอย่างปฏิกิริยาเร่งเอกพันธ์ เช่น การเตรียม

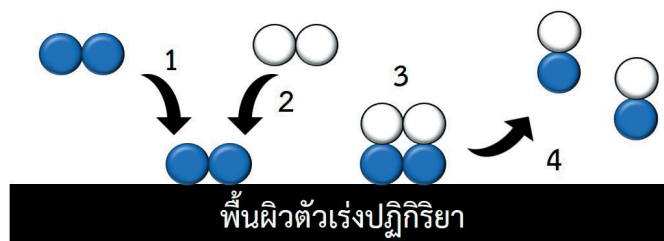
ไบโอดีเซล โดยเตรียมได้จากการนำน้ำมันพืชทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลหรือเอทานอล และมีด่าง (เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน ดังแสดงในรูปที่ 1.3 จะเห็นได้ว่าในขณะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่สถานะของเหลวเช่นเดียวกัน



รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันพืชทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีวิวัฒนาการแตกต่างกับสารตั้งต้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเร่ง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเรียกว่าปฏิกิริยาเร่งวิวิพันธ์ (Heterogeneous Catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนมากที่มีสถานะเป็นของแข็งโดยมีสารตั้งต้นเป็นแก๊สหรือของเหลว ในการเกิดปฏิกิริยาเร่งวิวิพันธ์ สารตั้งต้นในระบบเคลื่อนที่มาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ขั้นตอนที่ 1 และ 2) จากนั้นเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ขั้นตอนที่ 3) และได้สารผลิตภัณฑ์ที่หลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ขั้นตอนที่ 4) ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ตัวอย่างปฏิกิริยาเร่งวิวิพันธ์แสดงได้ดังตารางที่ 1.1 สำหรับการทำปฏิกิริยาในสถานะแก๊สโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง เป็นปฏิกิริยาวิวิพันธ์ที่ศึกษากันอย่างกว้างขวางทั้งในระดับงานวิจัยและการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี



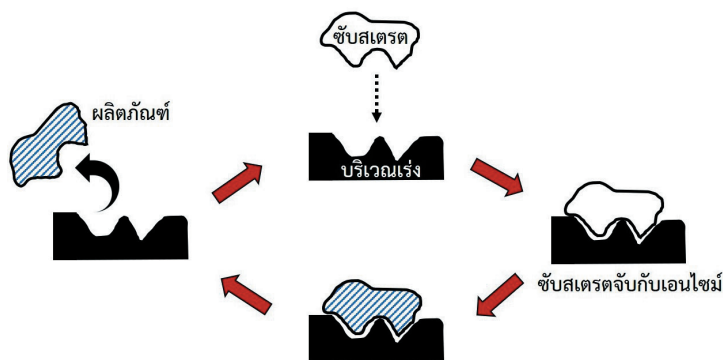
รูปที่ 1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 1.1 ตัวอย่างปฏิกิริยาเร่งวิวิธพันธุ์

สถานะ		ปฏิกิริยา
ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารตั้งต้น	
ของเหลว	แก๊ส	การสังเคราะห์พอลิเมอร์จากสารประกอบแอลคีน โดยมีกรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{แอลคีน (แก๊ส)} \xrightarrow[\text{(ของเหลว)}]{\text{กรดฟอสฟอริก}} \text{พอลิเมอร์ (ของเหลว หรือ ของแข็ง)}$
ของแข็ง	ของเหลว	การสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ทอง (Au) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา $2 \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (ของเหลว)} \xrightarrow[\text{(ของแข็ง)}]{\text{Au}} 2 \text{H}_2\text{O} \text{ (ของเหลว)} + \text{O}_2 \text{ (แก๊ส)}$
ของแข็ง	แก๊ส	การสังเคราะห์แอมโมเนียโดยใช้เหล็ก (Fe) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{N}_2 \text{ (แก๊ส)} + 3 \text{H}_2 \text{ (แก๊ส)} \xrightarrow[\text{ความดัน, } \Delta]{\text{Fe (ของแข็ง)}} 2 \text{NH}_3 \text{ (แก๊ส)}$
ของเหลว	ของเหลว และแก๊ส	การไฮโดรจิเนชันของไนโตรเบนซีนเป็นอะนิลีนโดยใช้แพลตินัม (Pt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพ (Biocatalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพ เป็นสารทางชีววิทยาที่สามารถแสดงฤทธิ์ของเอนไซม์ได้ เช่น เอนไซม์ในระบบการย่อยของมนุษย์ โดยจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในการย่อยอาหารให้สมบูรณ์ ทำให้ร่างกายได้รับสารอาหารที่มีคุณภาพ หากไม่มีเอนไซม์ปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้ามาก เอนไซม์แต่ละชนิดมีหน้าที่เฉพาะตัวและทำปฏิกิริยาเคมีจำเพาะกับสารตั้งต้นที่ถูกกำหนดเท่านั้น เอนไซม์ชนิดย่อยแป้งจะไม่ย่อยโปรตีน เอนไซม์ชนิดย่อยไขมันจะไม่ย่อยแป้ง เอนไซม์ถูกทำลายโดยง่ายที่ความร้อนสูงกว่า 47 องศาเซลเซียส คนที่มีเอนไซม์ในระดับต่ำ จะส่งผลให้ระบบภายในร่างกายไม่สมบูรณ์และยังสัมพันธ์กับโรคของความเสื่อมต่างๆ โดยหากเอนไซม์ต่ำมาก โรคแห่งความเสื่อมก็เกิดขึ้นมากตามลำดับ ตัวถูกเปลี่ยน หรือ ซับสเตรต (Substrate) ในทางชีววิทยาและวิทยาเอนไซม์ หมายถึง โมเลกุลที่เอนไซม์จับ เอนไซม์เร่งปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวถูกเปลี่ยนมาเกี่ยวข้อง ในกรณีตัวถูกเปลี่ยนตัวเดียว ตัวถูกเปลี่ยนจะยึดกับบริเวณเร่ง (Active site) ของเอนไซม์ และเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของเอนไซม์กับซับสเตรต เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาหนึ่งชนิดหรือมากกว่า ซึ่งจะถูกลอยจากบริเวณเร่ง ซึ่งบริเวณเร่งของเอนไซม์ก็จะสามารถรับโมเลกุลตัวถูกเปลี่ยนตัวใหม่ได้อีกครั้ง ในกรณีที่ตัวถูกเปลี่ยนมากกว่าหนึ่งตัว ตัวถูกเปลี่ยนอาจจับกับบริเวณเร่งตามลำดับที่เจาะจง ก่อนที่จะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ เมื่อผลิตภัณฑ์หลุดออกเอนไซม์จึงสามารถกลับมาจับกับซับสเตรตได้ใหม่เป็นวัฏจักร ตัวอย่างกลไกการทำงานของเอนไซม์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 การทำงานของเอนไซม์

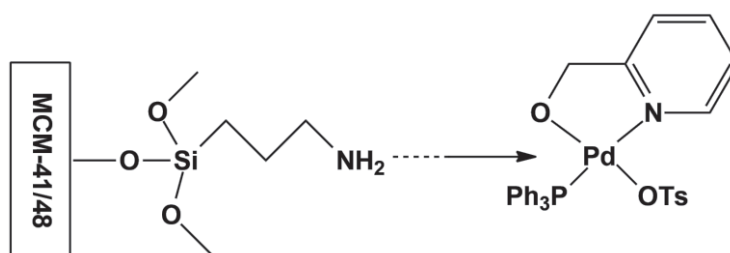
ตำราเล่มนี้จะเน้นเนื้อหาในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไปดังแสดงในตารางที่ 1.2 สำหรับการนำไปใช้งานต้องคำนึงถึงความเหมาะสมของแต่ละกระบวนการ

ตารางที่ 1.2 การเปรียบเทียบชนิดและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

	ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์
ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเร่ง	ทุกอะตอม	เฉพาะบริเวณพื้นผิว
ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการ	ต่ำ	สูง
ความจำเพาะเจาะจงในการเลือกเกิดปฏิกิริยา	สูง	ต่ำ
การแพร่ในระบบ	ไม่ค่อยมีปัญหา	มีปัญหา ส่วนมากปรากฏเป็นปฏิกิริยาที่ควบคุมโดยการถ่ายโอนมวลสาร
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	50–200 องศาเซลเซียส	โดยปกติจะมากกว่า 250 องศาเซลเซียส
การประยุกต์ใช้งาน	จำกัด	กว้างขวางและแพร่หลาย
การเสื่อมสภาพ	เมื่อเกิดปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้กับผลิตภัณฑ์หรือเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนใหม่ที่ไม่สามารถย้อนกลับมาอยู่ในรูปของปฏิกิริยาเร่งเอกพันธ์	เมื่ออะตอมของโลหะเกิดการเสื่อมสภาพ จากกระบวนการ เช่น การเกิดโค้กบนพื้นผิว
กลไกการเกิดปฏิกิริยา	อธิบายได้ถึงระดับโมเลกุล โดยใช้ทฤษฎีรองรับกับผลการทดลอง เช่น กฎ 16-18 อิเล็กตรอน	ต้องใช้ข้อมูลการทดลองและการวิเคราะห์เพื่อประกอบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยา
เสถียรภาพทางความร้อน	ต่ำ	สูง
การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบและการนำกลับมาใช้ใหม่	ยาก	ง่าย
ราคา	สูง	ไม่สูงมาก

จากตารางการเปรียบเทียบสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์จะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะมีข้อดีในส่วนของการเลือกเกิดปฏิกิริยาได้จำเพาะเจาะจง ใช้เวลาน้อยและสามารถเข้าใจได้ถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระดับโครงสร้างโมเลกุล แต่ก็มีข้อเสียในด้านการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้ยากและต้องใช้อุปกรณ์ที่มีราคาค่อนข้างสูงในส่วนของการควบคุมสภาวะของการทำปฏิกิริยาในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์จะมีราคาถูกกว่ามากและนำกลับมาใช้ใหม่ได้แต่ต้องใช้ปริมาณมาก ทั้งนี้ความเหมาะสมในการเลือกใช้ต้องพิจารณาถึงรายละเอียดของกระบวนการอย่างถี่ถ้วน รวมถึงเป้าหมายของกระบวนการที่ต้องการผลผลิตสารผลิตภัณฑ์ให้ได้ปริมาณมาก ต้นทุนต่ำ ใช้ระยะเวลาไม่นานเกินไป รวมถึงมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุดและง่ายต่อการกำจัดของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเคมี

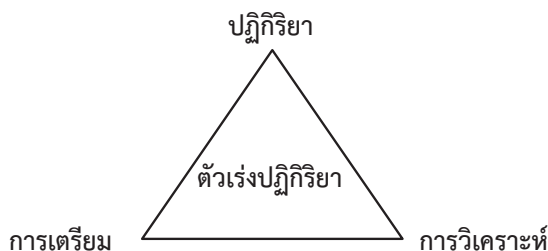
นักวิทยาศาสตร์จึงได้มีการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ๆอย่างต่อเนื่องโดย เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์-เอกพันธ์ (Heterogenized Homogeneous Catalyst) เป็นการรวมข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เข้าด้วยกัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกับสารตั้งต้นซึ่งเป็นการลดการถ่ายโอนมวล ในระหว่างการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังสามารถแยกออกได้ง่ายเนื่องจากความแตกต่างของสถานะของสารละลาย ตัวอย่างเช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียมให้ยึดเกาะบนผิวของตัวรองรับ MCM41/48 (Egger และคณะ, 1991)



1.4 ลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเคมีหนึ่งในอุตสาหกรรมขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยด้วยกัน เช่น ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (Activity) การเลือกจำเพาะ (Selectivity) และเสถียรภาพ (Stability) ในระหว่างการทำปฏิกิริยา เป็นต้น การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสามารถพิจารณาจากปัจจัยทั้งสามดังกล่าวข้างต้น ไม่สามารถแบ่งแยกได้ชัดเจนว่าปัจจัยใดต้องให้ความสำคัญเป็นอันดับแรก เนื่องจากทุกปัจจัยมีส่วนสำคัญอย่างยิ่งสำหรับการพิจารณาถึงประสิทธิภาพของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา ดังนั้น ในแต่ละกระบวนการเคมีจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมต่อสภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ศึกษาเช่นกัน สำหรับการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาต้องอาศัยองค์ประกอบหลักสามประการด้วยกัน คือ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการเกิดปฏิกิริยา (รูปที่ 1.6) เมื่อนำข้อมูลจากทุกองค์ประกอบมาพิจารณาร่วมกันจะสามารถวิเคราะห์ได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีคุณลักษณะตรงตามเป้าหมายที่คาดคิดหรือไม่ รวมทั้งมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาได้มากน้อยเพียงใด



รูปที่ 1.6 ปัจจัยในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา

เป็นตัวชี้วัดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาหรือเป็นตัวแปรที่บ่งบอกว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ว่องไวมากน้อยเพียงใด โดยพิจารณาได้จากอัตราการเกิดปฏิกิริยา ร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ หรือ จำนวนสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาต่อจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาใน 1 หน่วยเวลา หรือจำนวนผลิตภัณฑ์ที่เกิดต่อจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาใน 1 หน่วยเวลา เป็นต้น

• อัตราการเกิดปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาบ่งบอกถึงความเร็วที่สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ต่อหน่วยเวลา มีหน่วยเป็นความเข้มข้นของสารเป็น โมล.ลิตร⁻¹ หรือ โมล.กิโลกรัม⁻¹ ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจึงมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารต่อหน่วยเวลา ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาเกิดเร็วหรือช้าเพียงใดโดยสามารถคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 1.1

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{\text{การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น}}{\text{ปริมาตร (หรือมวล) ของตัวเร่งปฏิกิริยา} \times \text{เวลา}} \quad 1.1$$

หน่วย โมล.ลิตร⁻¹.ชั่วโมง⁻¹ หรือ โมล.กิโลกรัม⁻¹.ชั่วโมง⁻¹

สำหรับกรณีปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) สารตั้งต้น (A) เกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ (P) ดังสมการ $A \rightarrow P$ สามารถคำนวณอัตราการเปลี่ยนแปลงได้จากหลักการพื้นฐานของกฎอัตราการเปลี่ยนแปลง

$$\frac{dN_A}{dt} = kVf(C_A) \quad 1.2$$

โดยที่ N_A คือจำนวนโมลของสารตั้งต้น t คือเวลา k ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา V คือปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์และ $f(C_A)$ คือ ฟังก์ชันการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น

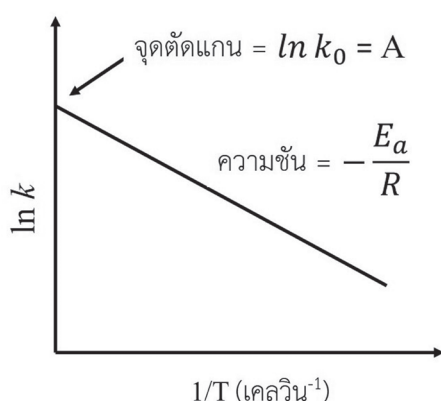
อัตราการเกิดปฏิกิริยายังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดังแสดงในสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ซึ่งเป็นการแสดงถึงความสัมพันธ์ของค่าคงการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิและพลังงานก่อกัมมันต์ (ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา)

$$k = k_0 e^{-(E_a/RT)} \quad 1.3$$

เขียนสมการให้อยู่ในรูปลอการิทึมธรรมชาติ

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad 1.4$$

หากเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเป็นเส้นตรงและมีค่าความชันเท่ากับ $-\frac{E_a}{RT}$ และมีจุดตัดแกน y ที่ $\ln k$ มีค่าเท่ากับ A



รูปที่ 1.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$

เมื่อ A = แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor) ซึ่งมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอสมควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา

E_o = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (กิโลจูล.โมล⁻¹)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 จูล.เคลวิน⁻¹.โมล⁻¹)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

• ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ (Conversion, X_A)

ณ สถานะการทดลองเดียวกัน เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดที่สามารถให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมากกว่า สามารถบ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า สามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ได้จาก

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{n_{A0}} \times 100 \quad 1.5$$

โดยที่ N_{A0} คือจำนวนโมลของสารตั้งต้น ณ เวลาเริ่มต้น (t_0) และ N_A คือจำนวนโมลของสารตั้งต้น ณ เวลาใดๆ (t)

ตัวอย่าง 1.1 สารตั้งต้น A มีความเข้มข้น 0.5 โมล.ลิตร⁻¹ ทำปฏิกิริยาในสถานะที่เหมาะสมเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ Y ที่มีความเข้มข้น 0.4 โมล.ลิตร⁻¹ จงคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้น A



วิธีทำ จากสมการ 1.5

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{แทนค่าในสมการได้ } X_A &= (0.5 - 0.1) \times 100 \text{ โมล.ลิตร}^{-1} / 0.5 \text{ โมล.ลิตร}^{-1} \\ &= (0.4 \times 100) / 0.5 = \text{ร้อยละ } 80 \end{aligned}$$

สำหรับปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธุ์ หากต้องการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเปรียบเทียบได้จากร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ โดยกำหนดให้มีอัตราการไหลผ่านของสารตั้งต้นต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์หรือน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สถานะต่างๆ ถ้าสารตั้งต้นเป็นแก๊สจะใช้ค่าความเร็วเชิงสเปซของแก๊ส (GHSV) ซึ่งย่อมาจาก Gas