หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานับว่ามีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีเป็นอย่างมาก ซึ่งเห็นได้ชัดว่า หลังจากมีการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ มีอุตสาหกรรมเคมีเกิดขึ้นตามมามากมาย ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยให้เกิดภาวะเหมาะสมยิ่งขึ้นของปฏิกิริยา ลดภาวะการเสี่ยงอันตราย ลดต้นทุน ฯลฯ

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งเป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst)
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (10)

Homogeneous Catalyst	Heterogeneous Catalyst
1. Catalyst and Reactants are in the same phase.	1. Catalyst and Reactants are in different phase seperated by a phase boundary.
2. Catalyst is uniformly distributed throughout the system and the mobility of catalyst is the same as that of the other components.	2. Catalyst is not uniformly distributed throughout the system and the mobility of catalyst is different from that of the other components.
3. Catalyst acts by it mass and the rate of reaction is proportional to the concentration of catalyst.	3. Catalyst acts by its surface and the rate of reactions is proportional to the catalyst surface area exposed for the reaction and the concentration on the catalyst surface of various adsorbed species.

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Preperation of Heterogeneous Catalyst) (7,8)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีลักษณะทั้งศิลปะและวิทยาศาสตร์ กล่าวคือ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้งทั้ง ๆ ที่วิธีการเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ผลที่ออกมาอาจไม่เหมือนกันทั้งนี้เพราะ เราไม่สามารถควบคุมสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมือนกันทุก ๆ ครั้งได้ แต่ปัจจุบันนี้วิทยาการเจริญขึ้น สามารถควบคุมสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ตลอดจนมีเครื่องมือสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมนั้น ทำให้ลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไปทางศาสตร์มากขึ้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคือว่าเป็นศาสตร์ที่สำคัญมากในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม ต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาต้องอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งนั้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีเหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละอย่างไปแต่ที่สำคัญคือ

2.1.1 การชับ (Impregnation) เป็นวิธีง่ายและใช้มากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล ทำได้โดยเติมตัวรองรับ (support) เช่น อะลูมินาลงในสารละลายของเกลืออโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลืออโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลืออโลหะร้อนเพื่อให้เกลืออโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการชับแบ่งเป็น 2 ชนิดคือ

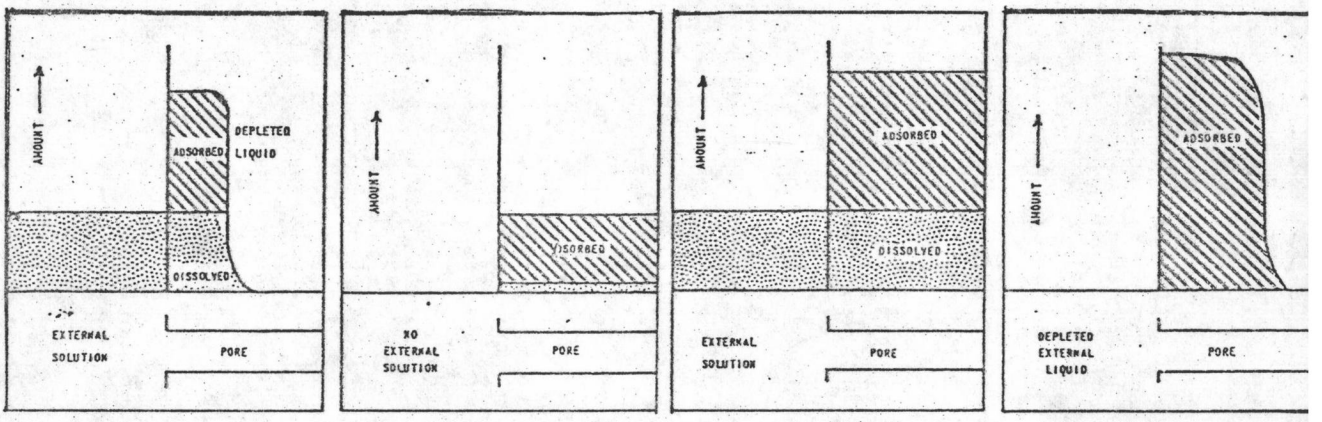
1. การชับชนิดเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลืออโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลืออโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ รู้ได้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลืออโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลืออโลหะก่อนและหลัง เป็นปริมาณของเกลืออโลหะที่เกาะบนตัวรองรับซึ่งไม่สะดวกนัก ถ้าทำในห้องปฏิบัติการ

2. การชับชนิดแห้ง (Dry Impregnation of Impregnation to incipient wetness) เป็นวิธีที่ล่ะดวกที่สุดในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

2.1.1.1 การดูดซับของสารละลายเกลือโลหะบนตัวรองรับโดยวิธีชับ ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในตัวรองรับ มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของสารละลายเกลือโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของสารละลายเกลือโลหะ เข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ

ในรูปที่ 2.1 แสดงถึงลักษณะการดูดซับของเกลือโลหะบนตัวรองรับ



A. Immediately after filling

B. After it is filled, isolated, and allowed to equilibrate

C. After equilibration in the presence of an excess of external solution

D. After external solution is depleted of solute, but before equilibrati

รูปที่ 2.1 แสดงพฤติกรรมการดูดซับเกลือโลหะที่แพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (8)

คำอธิบายรูป 2.1

A. การแจกแจงของเกลือโลหะบนตัวรองรับ เมื่อสารละลายสามารถแพร่กระจายถึงปลายอีกข้างหนึ่งของรูพรุน โดยตั้งข้อสมมุติฐานที่ว่า อัตราการทะลุทะลวง (Rate of Penetration) และอัตราการแพร่กระจายของตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนช้า เมื่อเทียบกับอัตราการดูดซับ เกลือโลหะทั้งหมดในตัวทำละลายที่เข้าไปในรูพรุนจะถูกดูดซับที่ผนัง ทันทีที่เข้าไปในรูพรุน โดยที่ตัวทำละลายยังคงผ่านเข้าไปในรูพรุนโดยไม่มีตัวถูกละลาย การดึงตัวทำละลายให้ออกจากรูพรุนทำได้โดยการอบแห้ง แต่ตัวถูกละลายยังคงอยู่เฉพาะบริเวณปลายรูพรุนของตัวรองรับเป็นส่วนใหญ่

B ลึบเนื่องจากกรณีที่ A อัตราเร็วของการคายตัวสูง เมื่อเทียบกับอัตราการดูดซับ ดังนั้น เมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับจะเกิดการคายตัวทันที ที่เกิดการเคลื่อนที่ของตัวทำละลาย โดยวิธีการแพร่ นั่นคือทำให้เกิดการแจกแจงใหม่ การเตรียมตัว ร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมจะได้ผลดี ต้องศึกษาเพื่อให้กลไกการดูดซับของตัวถูกละลายบนตัวรองรับเป็นไปตามB อันเนื่องจากการแจกแจงของเกลือโลหะเป็นไปอย่างเดียวกัน แต่มีข้อแม้ว่า อัตราการคายตัวต้องสูงเสมอ

C บางครั้งในกรณีการซับชนิดเบียก โดยปล่อยให้ตัวรองรับแช่ในสารละลาย เกิดการแพร่กระจายของตัวถูกละลายจากสารละลายนอกรูพรุน เข้าไปในรูพรุนจนถึงจุดสมดุล ทำให้เกิดการแจกแจงของเกลือโลหะบนตัวรองรับเป็นแบบสม่ำเสมอ

D คล้ายกับ C แต่ต่างที่ว่าตัวถูกละลายที่อยู่ในสารละลายภายนอกแพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนหมดก่อน ที่การแจกแจงเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

2.1.1.2 <u>การทะลุทะลวงของของเหลว</u> (Liquid Penetration)

ของเหลวสามารถที่จะเข้าไปในรูพรุนได้ต้องมีแรงขับ (Driving force for penetration) แรงขับนี้คือแรงตันคาพิลารี่ (Capillary force) ซึ่งเป็นแรงดึงผิวต่อ 1 หน่วยพื้นที่หน้าตัด แรงนี้มีค่ามาก ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งเป็นตารางที่ใช้สำหรับรูพรุนของตัวรองรับมีลักษณะเป็นทรงกระบอก

ตารางที่ 2.2 ความดันคาพิลารี่ของ ตัวรองรับต่างชนิดกัน (8)

Type of Support	Surface Area m^2/gm	Capillary Pressure atm
Silicagel, Davision	650	1300
Alumina F-10	110	200
Silica-Alumina beads, 10% Alumina	350	640

ความดันคาพิลารี = $\frac{\text{แรงดันคาพิลารี}}{\text{พื้นที่หน้าตัดของรูพรุน}}$

$$= \frac{2\pi r\sigma}{\pi r^2}$$

$$= \frac{2\sigma}{r}$$

เมื่อ r = รัศมีของรูพรุน

σ = แรงตึงผิว

ส่วนรัศมีของรูพรุน

$$r = \frac{2PV}{SA}$$

PV = ปริมาตรของรูพรุน

SA = พื้นที่ผิวของตัวรองรับ

ส่วนเวลาที่ใช้ในการทะลุทะลวง ซึ่งเป็นเวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงเข้าไปในรูพรุนอันเนื่องจากมีแรงหนืดมาต้าน

$$t = \frac{2\mu X_L^2}{\sigma r}$$

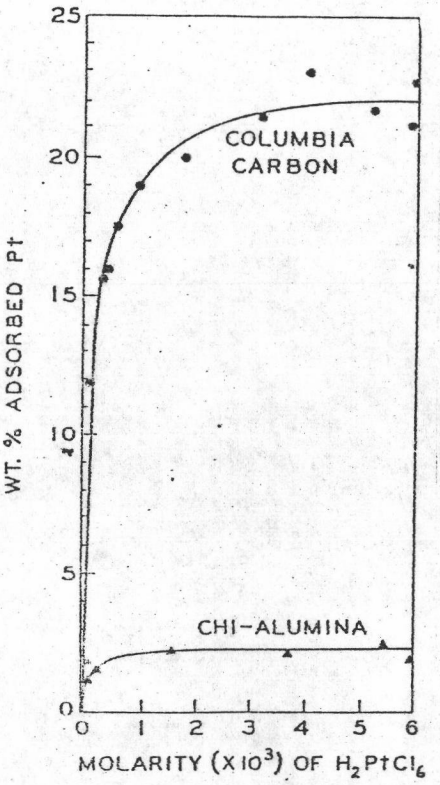
เมื่อ μ = สัมประสิทธิ์ของความหนืด

X_L = ระยะเวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงในเวลา t

2.1.1.3 <u>การดูดซับของตัวถูกละลาย</u>

หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุน การแลกแลงของเกลือโลหะในขั้นแรกจะยังไม่ล่มำเล่มอ เมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ แล้วปล่อยทิ้งไว้ในภาชนะปิดที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัวหลังจากนั้น 1 ชั่วโมงผ่านไปการแลกแลงของเกลือโลหะจะเกิดขึ้นอย่างล่มำเล่มอ นอกจากนี้ การแลกแลงของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัดเนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่ในการดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้ว ความเข้มข้นของสารละลายก็จะไม่มีผลต่อการดูดซับต่อไป

ในรูปที่ 2.2 ลักษณะการดูดซับของคลอโรพลาตินิกบนตัวรองรับที่มีความสามารถในการดูดซับต่างกันที่อุณหภูมิห้อง

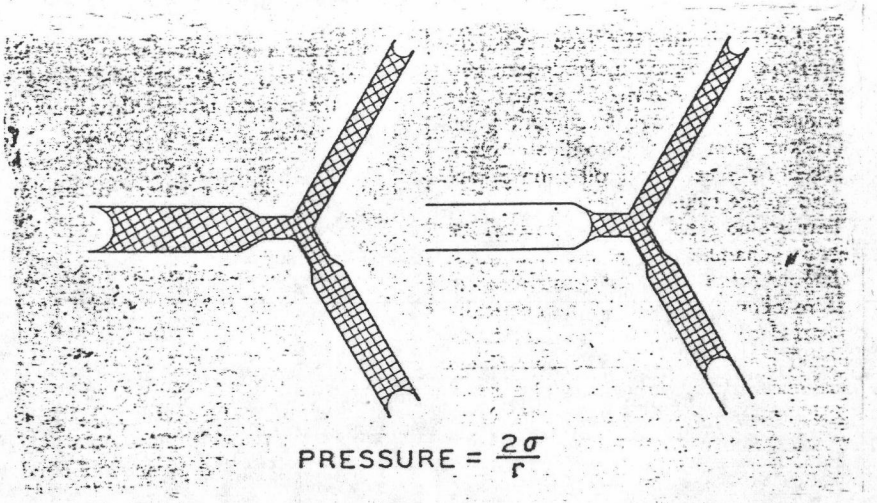


รูปที่ 2.2 แสดงการดูดซับของคลอโรพลาตินิก บนตัวรองรับ COLUMBIA CARBON และ CHI-ALUMINA ที่อุณหภูมิห้อง (9)

2.1.1.4 <u>การอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยา</u>

หลังจากที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้ว ขั้นต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลายซึ่งต้องมีการอบให้แห้งในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่ขนาดใหญ่กว่า

จะหายไปเนื่องจากความดันคาพิลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า ดังรูปที่ 2.3 ด้วยเหตุนี้ในการอบแห้ง ปริมาณความร้อนที่ให้ต้องเป็นไปอย่างช้า ๆ โดยให้อุณหภูมิค่อย ๆ เพิ่มขึ้น ประมาณ 3-5 องศาต่อนาที การระเหยก็จะเป็นไปอย่างช้า ๆ



รูปที่ 2.3 แสดงภาพตัดขวางของตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดต่างกันก่อน (ข้างซ้าย) และหลังจากการระเหย (9)

2.1.2 การตกตะกอน (Precipitation)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม รองลงมาจากวิธีการชุบ แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่า สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์ของโลหะสูงได้ ซึ่งวิธีการชุบทำไม่ได้ การตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

1. การตกตะกอนธรรมดา เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์อย่างเดียว วิธีการทำได้โดยเติมสารละลายที่เป็นโลหะเกลือ ลงในสารละลายพวกอัลคาไล ไฮดรอกไซด์ (Alkaline hydroxide) หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) หรือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium carbonate) ได้โลหะไฮดรอกไซด์หรือโลหะคาร์บอเนต ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ โดยทำให้ร้อนขึ้น

2. การตกตะกอนร่วม เช่นเดียวกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เพียงโลหะเกลือชนิดเดียว ต้องใช้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซ่อ (Catalyst Precursur) ถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคหะบนตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซ่อคือ $Me_6^{2+}Al_2^{3+}(OH)_{16}CH_3.4H_2O$

เมื่อ Me คือโลหะบนตัวรองรับ

ในแง่การเตรียมโลหะบนตัวรองรับอื่น ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซ่อมีลักษณะของสูตรแตกต่างกันออกไป

วิธีการต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือของอลูมิเนียมก่อน เช่น เกลือโลหะไนเตรท และเกลืออลูมิเนียมไนเตรท จากนั้นก็เติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitating agent) เช่นอัลคาไล คาร์บอเนต แต่ที่นิยมมากที่สุดคือ โซเดียม-คาร์บอเนต และโซเดียมไบคาร์บอเนต จะเกิดตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซ่อ จากนั้นก็ทำให้ร้อนขึ้น เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซ่อสลายตัวเป็น โลหะออกไซด์บนอะลูมินา

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือการควบคุมสภาวะในระหว่างเตรียม เช่น pH อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

การเลือกเกลือโลหะ ไม่ว่าจะเป็นการเตรียมแบบชับและแบบตกตะกอน นิยมใช้เกลือไนเตรตและฟอร์เมต ส่วนเกลือซัลเฟตและคลอไรด์ไม่นิยม เพราะสามารถเกิดเป็นคลอรีน และกำมะถันซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียม 2 วิธี แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชับและแบบตะตะกอน

แบบชับ	แบบตกตะกอน
1. เตรียมง่าย ละดวก สารมารถควบคุมสภาวะการทดลองง่าย	1. เตรียมยากกว่า การควบคุมสภาวะการทดลองก็ยากกว่า
2. เตรียม% โลหะบนตัวรองรับได้จำกัดขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ	2. เตรียม% โลหะได้ตามต้องการ
3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมด้วยคุณสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิว องตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ	3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อยู่ที่สภาวะการควบคุมระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งวิธีการชับและการตกตะกอนนิยมมากในอุตสาหกรรม ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น เช่น การหลอมตัวด้วยความร้อน (Thermal fusion) ปฏิกิริยาเคมี การระเหยของไอโลหะ เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น

2.2 กรรมวิธีหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.1 การล้าง

เพื่อกำจัดมลทิน ซึ่งไม่จำเป็นนักสำหรับการชับ

2.2.2 การทำให้แห้ง

สามารถทำได้ทั้งในเตาอบ หรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำให้แห้ง ในตู้อบที่อุณหภูมิ 110^{o}ซ ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่า น้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

2.2.3 การจัดรูป

ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งาน แต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชับ การจัดรูปอาจทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับ รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ดเล็ก ๆ (Granules) ทรงกลม เม็ดแบน (Tabletting) หรือทรงกระบอก

2.2.4 การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

เพื่อกำจัดมลทินที่ไม่ต้องการมีในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป เช่นประจุบวกหรือลบที่ไม่เสถียรหรือระเหยง่าย แต่เหตุผลที่สำคัญที่สุดคือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอ เพื่อให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้วจะลดความว่องไวของปฏิกิริยา อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งเกิดปฏิกิริยาลดลงและยังอาจเป็นสาเหตุจำกัดการแพร่กระจาย (Diffusion limitation) อันเนื่องจากขนาดของรูพรุนเล็กลง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาดีออกซิเจนเนชั่นใช้ประมาณ 500^{o}ซ

ปัญหาที่พบระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงคือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินา ได้โลหะอะลูมิเนต โลหะออกไซด์กับซิลิกา ได้โลหะซิลิเกต อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์ตัวอะลูมินามีความสำคัญต่อการเกิดโลหะอะลูมิเนต เพราะถ้าอัตราส่วนมีค่าต่ำจะมีโอกาสเกิดอะลูมิเนตได้ง่ายกว่าอัตราส่วนที่มีค่าสูง

2.2.5 การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to Metal)

เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเตาปฏิกรณ์เคมี หรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะหลังการรีดักชันว่า โลหะนั้นว่องไวแค่ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการรีดักชั่น มีความว่องไวสูง สามารถลุกติดไฟได้เอง ควรทำการรีดักชันในเตาปฏิกรณ์เคมี แต่ถ้าทำไม่ได้ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการรีดักชันเป็นอย่างมาก

การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นกาซไฮโดรเจนอย่างเดียวหรือพ่นกาซไนโตรเจนตามไปด้วย (เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย) นอกจากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีกแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของกาซไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอเพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของการรีดักชันโดยเกิดไฮดรอกซิเลตที่ผิว

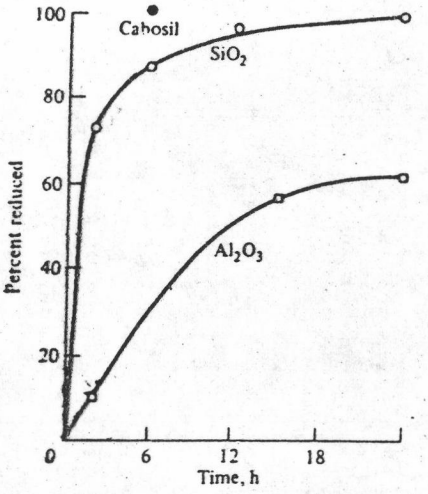
ในกรณีที่เป็นอะลูมิเนต การรีดักชันทำได้ยากกว่า ดังนั้นการรีดักชันต้องใช้สภาวะที่รุนแรงขึ้นผลที่ตามมาเกิดการรวมตัวกันของผลึกโลหะด้วยความร้อนมากเกินไป ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลง

อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันโลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางพิริออดิก รวมทั้ง ทองแดง เงิน ทอง ริเนียม โครเมียม วานาเดียม แทนทาลัม ติตาเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300-600°ซ ทั้งนั้นทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมี (7)

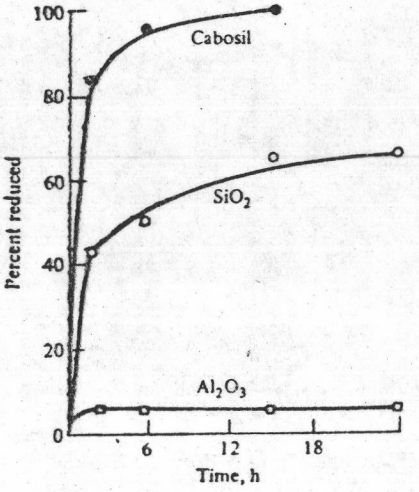
นอกจากนี้การรีดักชันจะง่ายหรือยากยังขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ เช่นในรูปที่ 2.4 แสดงถึงนิเกิลออกไซด์หลังจากที่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูง 538°ซ นิเกิลบนตัวรองรับคาบอซิล (Cabosil : nonporous silica prepared by a flame process) ถูกรีดิวซ์ง่ายกว่านิเกิลออกไซด์บนซิลิกาเจล ส่วนนิเกิลออกไซด์บนอะลูมินาถูกรีดิวซ์ได้ยากที่สุด

ส่วนรูปที่ 2.5 เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 2.4 เห็นได้ว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงลดความสามารถของการรีดักชันโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ อันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์หลังการเผาที่อุณหภูมิสูง

จากการศึกษาความยากง่ายของการรีดักชันโลหะบนตัวรองรับเดียวกัน พบว่าความยากง่ายของการรีดักชันโลหะ เรียงจากง่ายไปยากคือ Pt > Ni > Co > Fe.



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของตัวรองรับที่มีผลต่อการรีดักชัน เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 538°ซ มาก่อน (7)



รูปที่ 2.5 อิทธิพลของตัวรองรับที่มีผลต่อการรีดักชัน เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 732°ซ มาก่อน

2.6 ตัวรองรับ (Support) (7, 9)

ดังที่กล่าวมาแล้วว่า ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว, ความพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นผิว ความสามารถในการต้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ฯลฯ ปัจจัยเหล่านี้ในปฏิกิริยาบางชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียวอาจไม่สามารถทำหน้าที่ที่ดีได้ ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกสารเหล่านี้ว่า ตัวรองรับ

คุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับ แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของตัวรองรับ (9)

1. Economic
   - (a) To reduce cost by extending an expensive catalyst
2. Mechanical
   - (a) To give mechanical strength
   - (b) To optimize bulk density
   - (c) To provide a heat sink or a heat source
   - (d) To dilute an overactive phase
3. Geometric
   - (a) To increase the surface area of a catalyst
   - (b) To optimize the porousity of a catalyst
   - (c) To optimize crystal and particle size
   - (d) To allow the catalyst particles to adopt the most favourable configuration.
4. Chemical
   - (a) To react with the catalyst either to improve specific activity or to minimize sintering
   - (b) To accept or donate chemical entities possible via a spillover mechanism.
5. Deactivation
   - (a) To stabilise the catalyst against sintering
   - (b) To minimize posisoning.

012058

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้ ต้องมีคุณสมบัติตามตารางที่ 2.4 มากหรือน้อยก็แล้วแต่ชนิดของตัวรองรับ ดังนั้นจึงขึ้นอยู่กับผู้ที่จะนำมาใช้ว่า จะยอมรับตัวรองรับชนิดไหนในปฏิกิริยานั้น ๆ ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิดคือ อะลูมินา ซิลิกา และแอกติเวทคาร์บอน

สิ่งที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับที่ต้องมีอยู่คือ ความสามารถในการต้านทานสภาวะการรวมตัวอันเนื่องมาจากความร้อน อุณหภูมิที่โครงผลึก (Lattice) เริ่มเกิดการเคลื่อนที่เรียกว่า อุณหภูมิแทมแมน (Tammann Tempurature) ส่วนอุณหภูมิที่อะตอมที่ผิวเริ่มเคลื่อนที่เรียกว่า อุณหภูมิฮัทติก (Huttig Tempurature) อุณหภูมิแทมแมนมีค่าประมาณ 0.5 เท่าของจุดหลอมเหลวของโลหะ ส่วนอุณหภูมิฮัทติกมีค่าประมาณ 0.3 ของจุดหลอมเหลวของโลหะ (อุณหภูมิจุดหลอมเหลวมีหน่วยเป็นองศาสัมบูรณ์)

ในตารางที่ 2.5 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ และยังบอกว่าตัวรองรับเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็น กรด เบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดของตัวรองรับ ส่วนตารางที่ 2.6 แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่าง ๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

2.4 <u>โพรโมเตอร์</u> (Promotor) (7)

โพรโมเตอร์เป็นสารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปริมาณที่ค่อนข้างน้อย แต่ทว่าช่วยเพิ่มความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ทางเลือกของปฏิกิริยาและความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โพรโมเตอร์แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

1. เทกเทอรัล โพรโมเตอร์ (Textural Promotor)
2. สตรักเทอรัล โพรโมเตอร์ (Structural Promotor)

<u>เทกเทอรัล โพรโมเตอร์</u>

เทกเทอรัล โพรโมเตอร์ เป็นสารเนื้อยใส่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นตัวป้องกันการรวมตัวของผลึกขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ให้รวมตัวเนื่องจากความร้อน ลักษณะเทกเทอรัล โพรโมเตอร์ต้องมีขนาดเล็ก เมื่อเทียบกับผลึกขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถกระจายไปทั่วตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ไม่ทำปฏิกิริยาหรือเกิดสารละลายของของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง ตัวอย่างคือ ซิงค์โครไมท์ (Zinc Chromite) ในตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์/โครเมียม (Zinc oxide/Chromia Catalyst) ในปฏิกิริยาสังเคราะห์เมธานอล ซึ่งพอกล่าวได้ว่าเทกเทอรัล โพรโมเตอร์มีผลทางด้านกายภาพต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.5 ตัวรองรับแบ่งตามคุณสมบัติที่เป็นเบส กรด กลาง ครึ่งกรดครึ่งเบส และจุดหลอมเหลว (°ซ) (7)

Bases	Amphoters	Neutral	Acids
MgO (2800)	Al_2O_3 (2015)	$MgAl_2O_4$ (2135)	SiO_2 (1713)
CaO (1975)		$CaAl_2O_4$ (1600)	$SiO_2 \cdot Al_2O_3$
ZnO (1975)	TiO_2 (1825)	$Ca_3Al_2O_4$ (d 1535)	Zeolites
MnO (1600)	ThO_2 (3050)		Al phosphates
	Ce_2O_3 (1692)		
	CeO_2 (2600)	$MgSiO_2$ (1910)	Carbon
	Cr_2O_3 (2435)	Ca_2SiO_4 (2130)	
		$CaTiO_3$ (1975)	
		$CaZnO_3$ (2550)	
		$MgSiO_3$ (d 1557)	
		Ca_2SiO_3 (1540)	
		Carbon	

d = decomposes

ตารางที่ 2.6 ตัวรองรับแบ่งตามพื้นที่ผิว (7)

Low surface area $< 1\ m^2g^{-1}$	essentially non-porous	ground glass Alundum (α-Al_2O_3) silicon carbide
	porous	kieselguhr pumice
High surface area $> 1\ m^2g^{-1}$	essentially non-porous	natural silica-alumina carbon black titania zinc oxide
	porous	natural clays synthetic silica-aluminas alumina magnesia activated carbon silica asbestos

สตรักเทอรัล โพรโมเตอร์

สตรักเทอรัล โพรโมเตอร์มีผลทางด้านเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะของสตรักเทอรัล โพรโมเตอร์ คือ

1. อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่แท้จริงอาจเปลี่ยน
2. พลังงานกระตุ้นประสิทธิผล ของปฏิกิริยาอาจเปลี่ยน
3. อันดับของปฏิกิริยาอาจเปลี่ยน
4. ไอโซเทอร์มของการดูดซับอาจเปลี่ยน

ตัวอย่างคือ การเติมโซเดียมออกไซด์ โปตัสเซียมออกไซด์ แมกเนเซียมออกไซด์ ลงในตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาสตีมรีฟอร์มมิง เพื่อเพิ่มอัตราเร็วของการกำจัดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเกาะบนตัวรองรับ (Supported Metal Catalyst)

ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ โลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลึกขนาดเล็กกระจายบนตัวรองรับ คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลมาจากตัวรองรับ

2.5.1 การกระจายของโลหะ (Metal Dispersion)

คำว่าการกระจายของโลหะ หมายถึง อัตราส่วนของจำนวนอะตอมที่ผิวของผลึกโลหะต่อจำนวนอะตอมทั้งหมดในผลึกโลหะนั้น โดยมากบอกเป็น% จากนิยามเห็นได้ว่าถ้าขนาดผลึกเล็กเท่าไร % การกระจายของโลหะยิ่งสูงเท่านั้น ทำนองเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เกาะบนตัวรองรับมี % การกระจายของโลหะต่ำมากเช่น ขนาดของโลหะ 1 ไมโครเมตร % การกระจายของโลหะต่ำถึง 0.1%

นิยามที่เกี่ยวข้องกับการกระจายของโลหะอยู่ 2 คำคือ

1. ดีมานดิง (Demanding) หมายถึงปฏิกิริยาที่ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาเฉพาะ จะแปรผันตาม % การกระจายของโลหะ
2. ปฏิกิริยาแฟซิล (Facile Reaction) หมายถึงปฏิกิริยาที่ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาเฉพาะ ไม่ขึ้นกับ % การกระจายของโลหะ

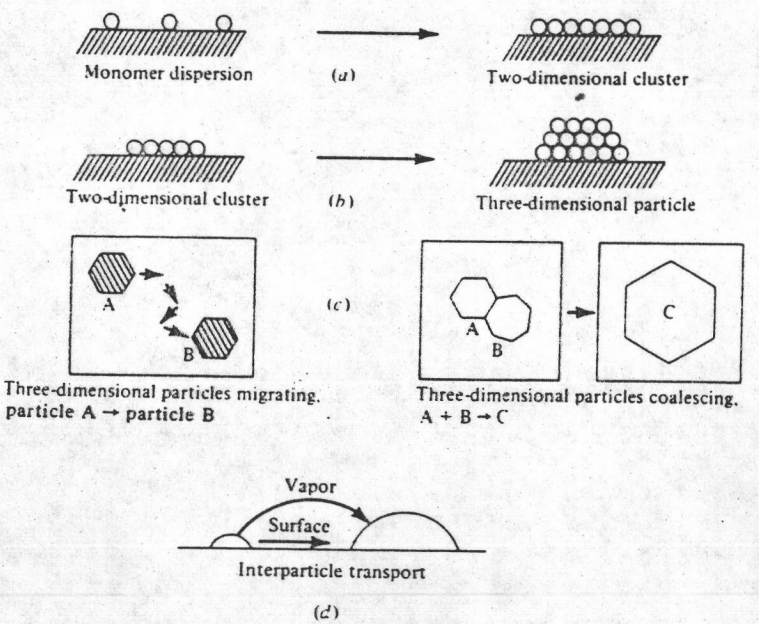
เห็นได้ว่า วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีความสำคัญต่อดีมานดิงมากกว่าปฏิกิริยาแฟซิล

2.5.2 การรวมตัวของผลึกโลหะเนื่องจากความร้อน

การรวมตัวกันของผลึกโลหะด้วยความร้อนเป็นปัญหาสำคัญมากเกี่ยวกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งาน

เหตุผลที่ทำให้เกิดการรวมตัวกันของผลึกหรืออะตอมของโลหะ เนื่องจากความร้อน เพราะว่าความร้อนทำให้ผลึกหรืออะตอมของโลหะมีพลังงานมากขึ้น ทำให้ไม่อยู่ตัว ถ้ายังคงรักษารูปเดิมอยู่ จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใหม่ เพื่อลดพลังงานภายในลง การจัดตัวใหม่เพื่อเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้น เป็นวิธีการลดพลังงานภายในได้ดี ดังนั้นยิ่งให้ความร้อนมากเท่าไร การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนยิ่งมากขึ้น

ลักษระการเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะ การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (7)

จากรูปที่ 2.6 (a) แสดงว่าในครั้งแรก อะตอมของโลหะที่เกาะบนตัวรองรับอยู่แยกกันนั่นคือ % การกระจายของโลหะเป็น 100 แต่เนื่องจากได้รับความร้อน อะตอมของโลหะจะยิ่งเข้าหากัน เป็นชั้นของอะตอม 2 มิติ เช่นเดียวกัน (b) เมื่อเพิ่มความร้อนเข้าไปอีก อะตอมจะเข้ารวมกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติ และโครงสร้าง 3 มิติจะใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งลักษณะของโครสร้าง 3 มิติ % การกระจายของโลหะต้องไม่เกิน 100% เมื่อ % การกระจายของโลหะลดลง ถ้าเป็นดีมานดิงความว่องไวของปฏิกิริยาจะลดลง

ปัจจัยที่มีผลต่อการรวมตัวเนื่องจากความร้อนคือ พลังงานบอนด์ระหว่างโลหะและโลหะเมื่อเปรียบเทียบความแข็งแรงของบอนด์ระหว่างโลหะกับตัวรองรับ ถ้าความแข็งแรงของบอนด์ระหว่างโลหะกับตัวรองรับสูง การย้ายที่ของโลหะย่อมต่ำ (Migration of Metal) นั่นคือโอกาสการเกิดการรวมตัวจะลดลง แต่ถ้าบอนด์ระหว่างโลหะและตัวรองรับต่ำ การเกิดการรวมตัวจะเกิดได้ดีขึ้น

การเคลื่อนย้ายหรือขนกันของผลึกมีขีดจำกัดอยู่ที่ขนาดของผลึกค่าหนึ่ง ถ้ามากกว่านี้จะไม่มีการเคลื่อนย้ายหรือการขนกันของผลึก เพียงแต่มีการเคลื่อนย้ายระหว่างอนุภาค (Inter particle Transport) ซึ่งหมายถึงเกิดการแพร่กระจายบนพื้นผิวของอะตอมหรือโมเลกุล

การหาสหสัมพันธ์ (Correlation) ของข้อมูลทางการรวมตัว เนื่องจากความร้อนสามารถแสดงด้วย สมการอัตราเร็วแบบยกกำลังคือ

$$-\frac{d D_{is}}{dt} = k D_{is}^{n}$$

เมื่อ D_{is} = % การกระจายของโลหะบนตัวรองรับ

ข้อมูลที่อุณหภูมิต่าง ๆ สามารถหาพลังงานกระตุ้นที่ปรากฏ แต่ทั้งนั้นทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับค่าในสหสัมพันธ์ ค่า n บ่งว่า ผลึกนั้นเข้าใกล้ขนาดที่คงตัวได้เร็วแค่ไหน ถ้า n สูง โอกาสที่เข้าสู่สภาพคงตัวเร็วขึ้น

2.6 ระนาบของผลึก (Crystal Planes) (11, 12)

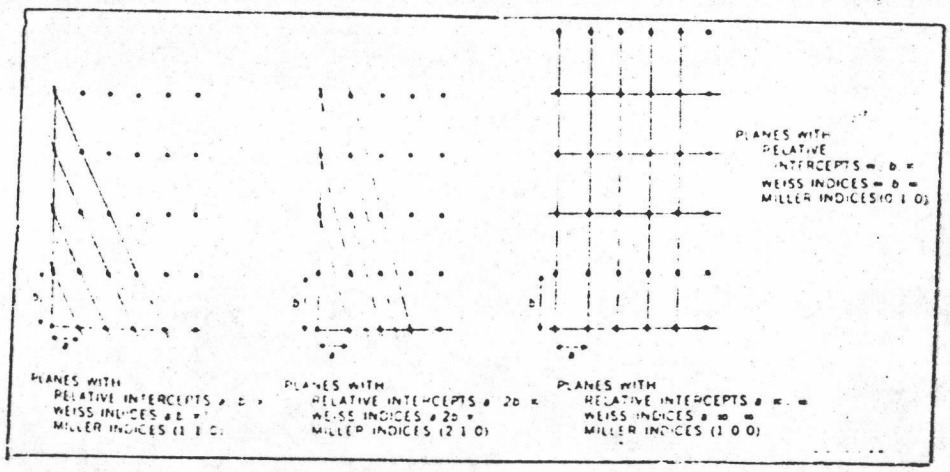
เป็นสิ่งสำคัญในการศึกษาคำสตร์ของพื้นที่ผิว การบอกระนาบของผลึก บอกเป็นตัวเลขจำนวนเต็ม 3 ตัวเลขในวงเล็บ เรียกว่าดัชนีมิลเลอ (Miller Indicies) เช่น (100), (110), (111) การที่เข้าใจดัชนีมิลเลอ ค่อนข้างลำบาก วิธีการบอกดัชนีมิลเลอคือตั้งแกนของผลึกที่ต้องการทราบระนาบ ต้องการบอกระนาบไหนหมายถึงระนาบนั้นสัมพันธ์กับแกนผลึกอย่างไร ระนาบที่ตัดแกนผลึกบอกเป็นตัวเลขที่เรียกว่าดัชนีเวล์ (Weiss Indices) ส่วนกลับของดัชนีเวล์ แต่ต้องบอกเป็นเลขจำนวนเต็ม คือดัชนีมิลเลอ ดังแสดงในรูปที่ 2.7

จากรูปที่ 2.7 ดูตัวอย่างที่ระนาบ (100) เป็นดัชนีมิลเลอซึ่งเป็นส่วนกลับของดัชนีเวล์ (หน้าของระนาบที่ตัดแกนผลึกคือ a, α, α ซึ่งระนาบ (100) หมายถึงระนาบตัดแกน X หนึ่งหน่วย และขนานแกน Y,Z ส่วนระนาบ (111) หมายถึงตัดแกนทั้ง 3 ของผลึกหนึ่งหน่วย

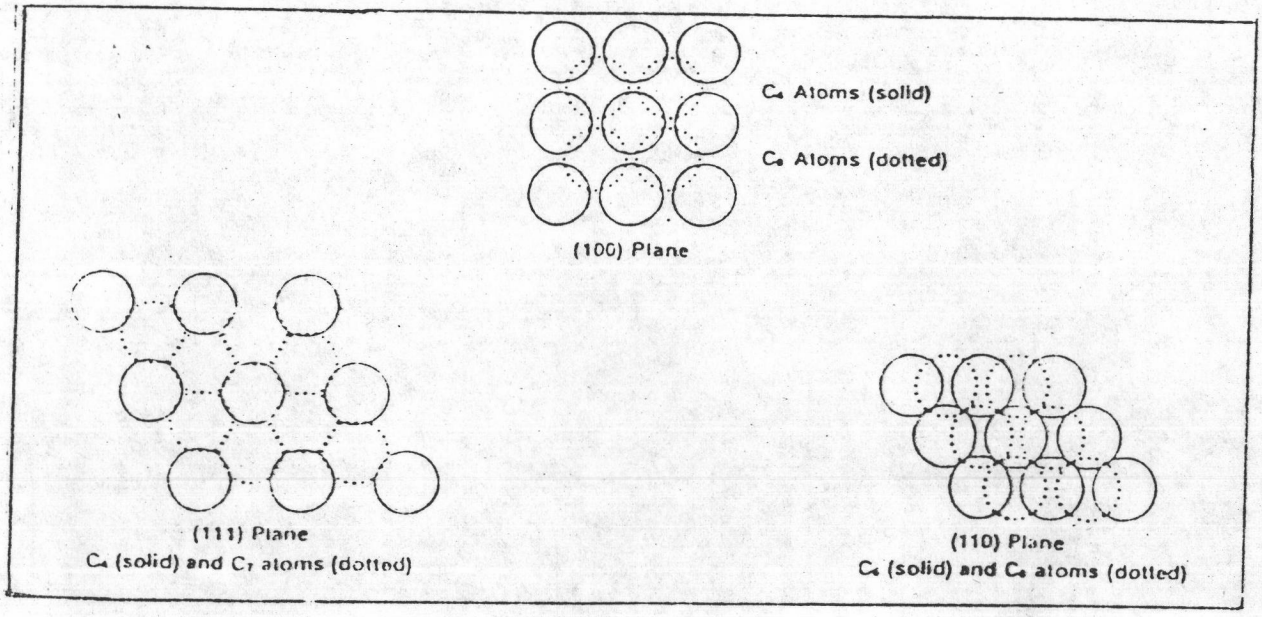
การที่สารเข้าทำปฏิกิริยามาเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันแต่ต่างระนาบกันย่อมมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาต่างกันเพราะแต่ละระนาบของผลึกย่อมให้สารที่เข้าทำปฏิกิริยามาเกาะยากง่ายต่างกัน ตัวอย่างเช่นในรูปที่ 2.8 เป็นระนาบ (100),(110),(111) ของเหล็กเพื่อให้สารที่เข้าทำปฏิกิริยามาเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาสังเคราะห์แอมโมเนีย

ปฏิกิริยาเกิดบน 3 ระนาบ (100), (110), (111) จากการศึกษาที่ความดัน 20 บรรยากาศ ระนาบที่ให้ความว่องไวสูงคือ ระนาบ (111) ซึ่งเร็วกว่าระนาบ (110) อย่างน้อย 420 เท่า และระนาบ (100) กว่า 326 เท่า

นับว่าการศึกษาเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เป็นคำสตร์ที่ค่อนข้างใหม่และน่าสนใจมาก



รูปที่ 27 แสดงถึงวิธีการหาดัชนีมิลเลอ



รูปที่ 28 ระนาบ (100), (110), (111) ซึ่งสมมติว่าเป็นระนาบของผลึกโลหะเหล็กของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนีย