



ทฤษฎีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจแบ่งได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

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

ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ( 1 )

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

## 2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Preparation of Heterogeneous Catalyst) (3,6 )

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะทั้งศิลปะและวิทยาศาสตร์ กล่าวคือ ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้งทั้ง ๆ ที่วิธีการเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ผลที่ออกมาอาจไม่เหมือนกัน ทั้งนี้เพราะเราไม่สามารถควบคุมภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมือนกันทุก ๆ ครั้งได้แต่ปัจจุบันนี้วิทยาการเจริญขึ้น สามารถควบคุมภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ตลอดจนมีเครื่องมือสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทำให้ลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไปทางศาสตร์มากขึ้น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าเป็นศาสตร์ที่สำคัญมากในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ต้องอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งนั้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีเหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละอย่างไป แต่ที่สำคัญคือ

2.1.1 การซึบ (Impregnation) เป็นวิธีง่ายและใช้มากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ทำให้โดยเติมตัวรองรับ (support) เช่น อะลูมินาลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการซึบ แบ่งเป็น 2 ชนิดคือ

### 1. การซึบชนิดเปียก (Wet Impregnation)

วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินไป ทั้งนี้ปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะรู้ได้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังการเตรียมจะเป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกนักถ้าทำในห้องปฏิบัติการ

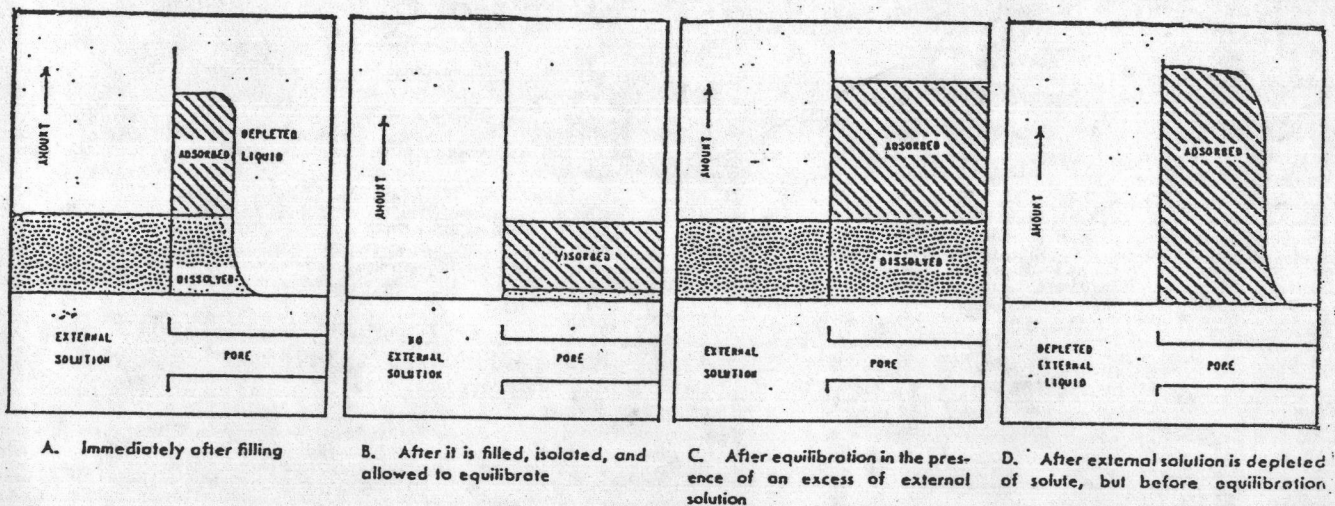


2. การซึบซึนแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation to incipient wetness) เป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

2.1.1.1 การดูดซับของสารละลายเกลือโลหะบนตัวรองรับโดยวิธีซึบ

ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในตัวรองรับ มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของสารละลายเกลือโลหะเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ

ในรูปที่ 2.1 แสดงถึงลักษณะการดูดซับของเกลือโลหะบนตัวรองรับ



รูปที่ 2.1 แสดงพฤติกรรมของการดูดซับเกลือโลหะที่แพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ( 6 )

คำอธิบายรูปที่ 2.1

A การแจกแจงของเกลือโลหะบนตัวรองรับ เมื่อสารละลายสามารถแพร่กระจายถึงปลายอีกข้างหนึ่งของรูพรุน โดยตั้งข้อสมมติฐานว่า อัตราการทะลุทะลวง (Rate of Penetration) และอัตราการแพร่กระจายของตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนช้า เมื่อเทียบกับอัตราการดูดซับ ดังนั้นเกลือโลหะทั้งหมดในตัวทำละลายที่เข้าไปในรูพรุนจะถูกดูดซับที่ผนัง

ทันทีที่เข้าไปในรูพรุน โดยที่ตัวทำละลายยังคงผ่านเข้าไปในรูพรุนโดยไม่มีตัวถูกละลาย การดึงตัวละลายให้ออกจากรูพรุนทำได้โดยการอบแห้ง แต่ตัวถูกละลายยังคงอยู่เฉพาะบริเวณปลายรูพรุนของตัวรองรับเป็นส่วนใหญ่

B สืบเนื่องจากกรณีที่ A อัตราเร็วของการคายตัวสูงเมื่อเทียบกับอัตราการดูดซับ ดังนั้นเมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับจะเกิดการคายตัวทันทีที่เกิดการเคลื่อนที่ของตัวทำละลายโดยวิธีการแพร่ นั่นคือ ทำให้เกิดการแจกแจงใหม่ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมให้ผลดีนั้นจำเป็นต้องศึกษาเพื่อให้กลไกการดูดซับของตัวถูกละลายบนตัวรองรับเป็นไปตาม B อันเนื่องจากการแจกแจงของเกลือโลหะเป็นไปอย่างเดียวกัน แต่มีข้อแม้ว่าอัตราการคายตัวต้องสูงเสมอ

C บางครั้งในกรณีการขับเคลื่อนเปียก โดยปล่อยให้ตัวรองรับแช่ในสารละลายเกิดการแพร่กระจายของตัวถูกละลายจากสารละลายนอกรูพรุนเข้าไปในรูพรุนจนถึงจุดสมดุลทำให้เกิดการแจกแจงของเกลือโลหะบนตัวรองรับอย่างสม่ำเสมอ

D คล้ายกับ C แต่ต่างที่ว่า ตัวถูกละลายที่อยู่ในสารละลายภายนอกแพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนหมดก่อนที่การแจกแจงจะเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

#### 2.1.1.2 การทะลุทะลวงของของเหลว (Liquid Penetration)

ของเหลวสามารถที่จะเข้าไปในรูพรุนได้ต้องมีแรงขับ (Driving force for penetration) แรงขับนี้คือ แรงคันคาพิลารี (Capillary force) ซึ่งเป็นแรงดึงผิวต่อ 1 หน่วยพื้นที่หน้าตัดแรงนี้มีค่ามาก ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งเป็นตารางที่ใช้สำหรับรูพรุนของตัวรองรับมีลักษณะเป็นทรงกระบอก



ตารางที่ 2.2 ความต้านทานของตัวรองรับต่างชนิดกัน (6)

| Type of Support                   | Surface Area, m <sup>2</sup> /g | Capillary Pressure |
|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| Silicagel, Davison                | 650                             | 1300               |
| Alumina F-10                      | 110                             | 200                |
| Silica-Alumina beads, 10% Alumina | 350                             | 640                |

$$\begin{aligned}
 \text{ความต้านทาน} &= \frac{\text{แรงต้านทาน}}{\text{พื้นที่หน้าตัดของรูพรุน}} \\
 &= \frac{2\gamma r \cos \theta}{\pi r^2} \\
 &= \frac{2\gamma}{r}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{เมื่อ } r &= \text{รัศมีของรูพรุน} \\
 \gamma &= \text{แรงตึงผิว}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ส่วนรัศมีของรูพรุน} \\
 r &= \frac{2PV}{SA}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 PV &= \text{ปริมาตรของรูพรุน} \\
 SA &= \text{พื้นที่ผิวของตัวรองรับ}
 \end{aligned}$$

ส่วนเวลาที่ใช้ในการทะลุทะลวง ซึ่งเป็นเวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงเข้าไปในรูพรุนอันเนื่องมาจากมีแรงหนืดมาต้าน

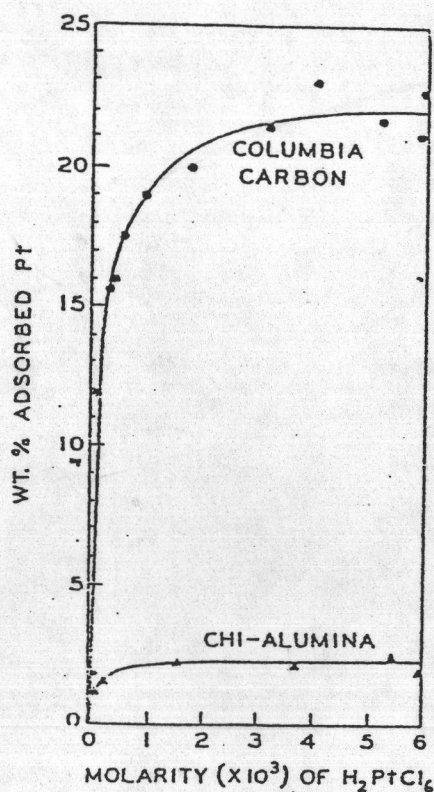
$$t = \frac{2\mu X_L^2}{\gamma r}$$

$$\begin{aligned}
 \text{เมื่อ } \mu &= \text{สัมประสิทธิ์ของความหนืด} \\
 X_L &= \text{ระยะทางที่ของเหลวทะลุทะลวงในเวลา } t
 \end{aligned}$$

### 2.1.1.3 การดูดซับของตัวถูกละลาย

หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุน การแตกแรงแงของเกลือโลหะในชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ เมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ แล้วปล่อยให้แห้งในภาชนะปิดที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัว หลังจากนั้น 1 ชั่วโมงผ่านไป การแตกแรงแงของเกลือโลหะจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ การแตกแรงแงของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัดเนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่ในการดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวแล้วความเข้มข้นของสารละลายก็จะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป

ในรูปที่ 2.2 แสดงลักษณะการดูดซับของกรกคลอโรพลาตินิกบนตัวรองรับ Columbia Carbon และ chi-alumina ที่อุณหภูมิห้อง

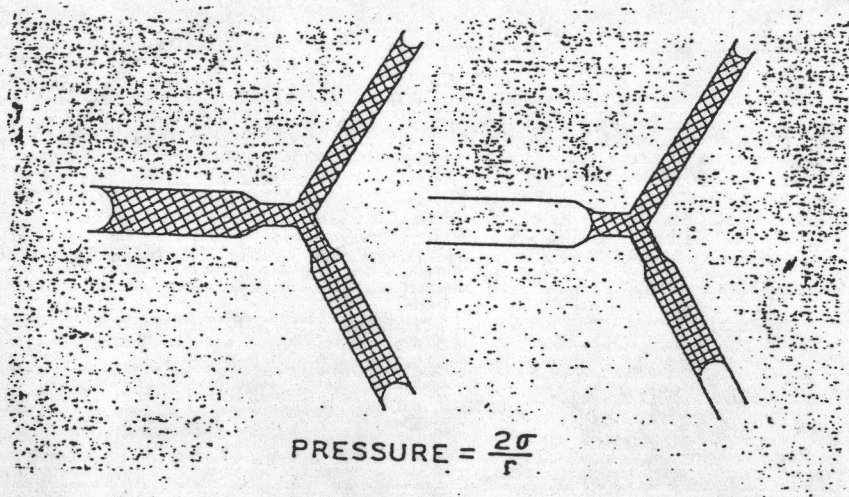


รูปที่ 2.2 แสดงการดูดซับของกรกคลอโรพลาตินิกบนตัวรองรับ Columbia Carbon และ chi-alumina ที่อุณหภูมิห้อง (7)



#### 2.1.1.4 การอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยา

หลังจากที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้วขั้นต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลายซึ่งต้องมีการอบให้แห้ง ในขั้นตอนนี้ เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจาก รูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่ขนาดใหญ่กว่าจะ หายไปเนื่องจากความดันคาพิลลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า ดังรูป 2.3 ด้วยเหตุนี้ในการอบแห้ง ปริมาณความร้อนที่ให้ต้องเป็นไปอย่างช้า ๆ โดยให้อุณหภูมิค่อย ๆ เพิ่มขึ้นประมาณ 3-5 องศาต่อนาที การระเหยก็จะเป็นไปอย่างช้า ๆ



รูปที่ 2.3 แสดงภาพตัดขวางของตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดต่างกันก่อน (ซ้าย) และหลังการระเหย ( 7 )

#### 2.1.2 การตกตะกอน (Precipitation)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมรองลงมาจากวิธีการซัพ แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่า สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์ของโลหะสูงได้ ซึ่งวิธีการซัพทำไม่ได้ การตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

1. การตกตะกอนธรรมดา เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์อย่างเดี่ยว วิธีการทำได้โดยเติมสารละลายที่เป็นโลหะเกลือลงในสารละลายพวกอัลคาไลไฮดรอกไซด์ (Alkaline hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) ได้โลหะไฮดรอกไซด์ หรือโลหะคาร์บอเนต ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์โดยทำให้ร้อนขึ้น

2. การตกตะกอนร่วม เช่นเดียวกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เพียงโลหะเกลือชนิดเดียว ต้องใช้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst Precursor) ถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอะลูมินาตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ คือ  $Me_6 Al_2^{3+} (OH)_{16} CH_3 4H_2O$  เมื่อ  $Me$  คือ ชนิดของโลหะบนตัวรองรับ

ในแง่การเตรียมโลหะบนตัวรองรับอื่น ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ มีลักษณะของสูตรแตกต่างกันออกไป

วิธีการต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือของอะลูมิเนียมก่อน เช่น เกลือโลหะไนเตรทและเกลืออะลูมิเนียมไนเตรท จากนั้นก็เติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitating agent) เช่น อัลคาไลคาร์บอเนต แต่ที่นิยมมากที่สุดคือ โซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไบคาร์บอเนตจะเกิดตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ จากนั้นก็ทำให้ร้อนขึ้น เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์สลายตัวเป็นโลหะออกไซด์บนอะลูมินา

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมภาวะในระหว่างเตรียม เช่น pH อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

การเลือกเกลือโลหะ ไม่ว่าจะเป็นการเตรียมแบบซัพและแบบตกตะกอนนิยมใช้เกลือไนเตรทและฟอร์เมต ส่วนเกลือซัลเฟตและคลอไรด์ไม่นิยม เพราะสามารถเกิดเป็นกัมมะถันและคลอริน ซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียม 2 วิธี แสดงในตารางที่ 2.3



ตารางที่ 2.3 ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับและแบบตกตะกอน

| แบบขับ  | แบบตกตะกอน  |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. เตรียมง่าย สะดวก สามารถควบคุมภาวะการทดลองง่าย</li> <li>2. เตรียม % โลหะบนตัวรองรับได้จำกัดขึ้นอยู่กับปริมาณของรูพรุนของตัวรองรับ</li> <li>3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมด้วยคุณสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. เตรียมยากกว่า การควบคุมภาวะการทดลองก็ยากกว่า</li> <li>2. เตรียม % โลหะได้ตามต้องการ</li> <li>3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อยู่ที่ภาวะการควบคุมระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา</li> </ol> |

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งวิธีการขับและการตกตะกอนนิยมมากในอุตสาหกรรม ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น เช่น การหลอมตัวด้วยความร้อน (Thermal fusion) ปฏิกิริยาเคมี การระเหยของไอโลหะเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น

## 2.2 กรรมวิธีหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.2.1 การล้าง

เพื่อกำจัดมลทิน ซึ่งไม่จำเป็นนักสำหรับการขับ

### 2.2.2 การทำให้แห้ง

สามารถทำได้ทั้งในเตาอบหรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 °ซ ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่า น้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

### 2.2.3 การจั้กรูป

ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งาน แต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ ขับกรจั้กรูปอาจทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับรูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ดเล็ก ๆ (Granules) ทรงกลม เม็ดแบน (Tabletting) หรือทรงกระบอก

### 2.2.4 การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

เพื่อกำจัดมลทินที่ไม่ต้องการในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป เช่น ประจุบวก หรือลบที่ไม่เสถียร หรือระเหยง่าย แต่เหตุผลที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้วจะลดความว่องไวของปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งเกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุจำกัดการแพร่กระจาย (Diffusional limitation) อันเนื่องจากขนาดของรูพรุนเล็กลง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลอาจใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 300-500 °C.

ปัญหาที่พบระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูง คือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินา ได้โลหะอะลูมิเนต โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้โลหะซิลิเกต อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวรองรับอะลูมินามีความสำคัญต่อการเกิดโลหะอะลูมิเนต เพราะถ้าอัตราส่วนมีค่าต่ำจะมีโอกาสเกิดอะลูมิเนตได้ง่ายกว่าอัตราส่วนที่มีค่าสูง

### 2.2.5 การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to metal)

เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเตาปฏิกรณ์เคมีหรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะหลังการรีดักชันว่า โลหะนั้นว่องไวแค่ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการรีดักชันมีความว่องไวสูง สามารถลुकติด



ไฟตัวเอง ควรทำการรีดักชันในเตาปฏิกรณ์เคมี แต่ถ้าทำไม่ได้ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการรีดักชันเป็นอย่างมาก

การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนอย่างเคียวหรือผสมแก๊สไนโตรเจนลงไปด้วย (เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย) นอกจากนี้อาจผ่านสารอื่นลงไปอีกแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอเพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของการรีดักชันโดยเกิดไฮดรอกซิเลตที่ผิว

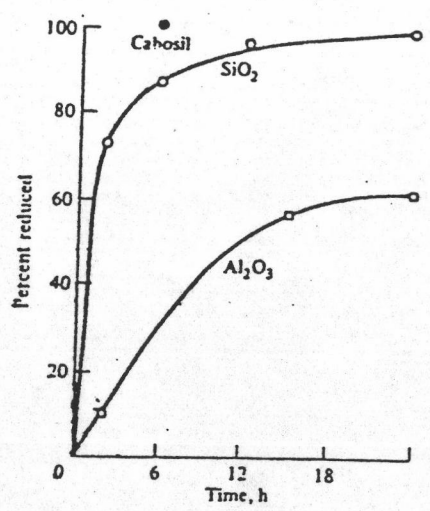
ในกรณีที่เป็นอะลูมิเนียม การรีดักชันทำได้ยากกว่า ดังนั้น การรีดักชันต้องใช้ภาวะที่รุนแรงขึ้น ผลที่ตามมาคือ เกิดการรวมตัวกันของผลึกโลหะด้วยความร้อนมากเกินไป ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลง

อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันโลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางปิริออดิก รวมทั้งทองแดง เงิน ทอง ริเนียม โครเมียม วานาเดียม แทนทาลัม ทิตาเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300-600 °C ทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมี

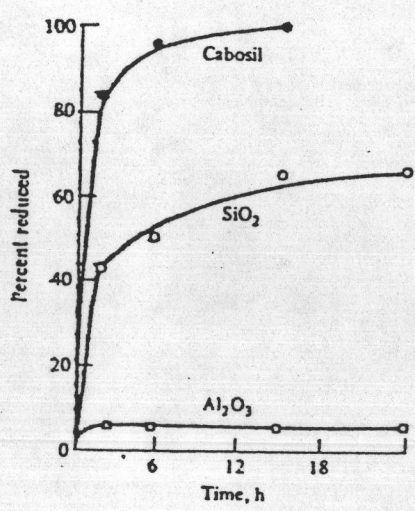
นอกจากนี้การรีดักชันจะง่ายหรือยากยิ่งขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ เช่น ในรูปที่ 2.4 แสดงถึงนิเกิลออกไซด์หลังจากที่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูง 538 °C นิเกิลบนตัวรองรับคาบอซิล (Cabosil : nonporous silica prepared by a flame process) ถูกรีดิวซ์ง่ายกว่านิเกิลออกไซด์บนซิลิกาเจล ส่วนนิเกิลออกไซด์บนอะลูมินาถูกรีดิวซ์ได้ยากที่สุด

ส่วนรูปที่ 2.5 เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 2.4 เห็นได้ว่า การเผาที่อุณหภูมิสูงลดความสามารถของการรีดักชันโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ อันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ หลังการเผาที่อุณหภูมิสูง

จากการศึกษาความง่ายง่ายของการรีดักชันโลหะบนตัวรองรับเดียวกัน พบว่าความง่ายง่ายของการรีดักชันโลหะ เรียงจากง่ายไปยาก คือ  $Pt > Ni > Co > Fe$



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของตัวรองรับที่มีผลต่อการรีดักชัน เมื่อนำการเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 538°ซ มาก่อน ( 3 )



รูปที่ 2.5 อิทธิพลของตัวรองรับที่มีผลต่อการรีดักชัน เมื่อนำการเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 732°ซ มาก่อน ( 3 )



### 2.3 ตัวรองรับ (Support) (3, 8)

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

คุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับ แสดงในตารางที่ 2.4

### ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับ (3)

#### 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 porosity 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 poisoning

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้ ต้องมีคุณสมบัติตามตารางที่ 2.4 มากหรือน้อยก็แล้วแต่ชนิดของตัวรองรับ ดังนั้นจึงขึ้นอยู่กับผู้ที่จะนำมาใช้ว่า จะยอมรับตัวรองรับชนิดไหนในปฏิกิริยานั้น ๆ ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ อะลูมินา ซิลิกา และแอคติเวทคาร์บอน

สิ่งที่สำคัญที่สุดของตัวรองรับที่ต้องมีอยู่คือ ความสามารถในการต้านทานภาวะการรวมตัวอันเนื่องมาจากความร้อน อุณหภูมิที่โครงผลึก (Lattice) เริ่มเกิดการเคลื่อนที่ เรียกว่าอุณหภูมิแทมมาน (Tammann Temperature) ส่วนอุณหภูมิที่อะตอมที่ผิวเริ่มเคลื่อนที่เรียกว่าอุณหภูมิฮัททิก (Huttig Temperature) อุณหภูมิแทมมานมีค่าประมาณ 0.5 เท่าของจุดหลอมเหลวของโลหะ ส่วนอุณหภูมิฮัททิกมีค่าประมาณ 0.3 เท่าของจุดหลอมเหลวของโลหะ (อุณหภูมิจุดหลอมเหลวมีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส)

ในตารางที่ 2.5 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่าง ๆ และยังบอกว่าตัวรองรับเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็น กรด เบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดของตัวรองรับ

ส่วนตารางที่ 2.6 แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่าง ๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

### 2.4 โพรโมเตอร์ (Promoter) (3, 9)

โพรโมเตอร์เป็นสารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาดังด้วยปริมาณที่ค่อนข้างน้อย แต่ช่วยเพิ่มความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ทางเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยาและความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โพรโมเตอร์แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

1. เทกเจอร์ล โพรโมเตอร์ (Textural Promoter)
2. สตรักเจอร์ล โพรโมเตอร์ (Structural Promoter)



ตารางที่ 2.5 ตัวรองรับแบ่งตามคุณสมบัติที่เป็นเบส กรด กลาง ครึ่งกรดครึ่งเบส และจุดหลอมเหลว (°ซ) (3)

| Bases      | Amphoters                             | Neutral   | Acids  |
|------------|---------------------------------------|---|--|
| MgO (2800) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2015) | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (2135)                 | SiO <sub>2</sub> (1713)                          |
| CaO (1975) |                                       | CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1600)                 | SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| ZnO (1975) | TiO <sub>2</sub> (1825)               | Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (d 1535) | Zeolites   |
| MnO (1600) | ThO <sub>2</sub> (3050)               |   | Al phosphates                                    |
|            | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1692) |   |  |
|            | CeO <sub>2</sub> (2690)               | MgSiO <sub>2</sub> (1910)                               | Carbon   |
|            | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2435) | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (2130)                 |  |
|            |                                       | CaTiO <sub>3</sub> (1975)                               |  |
|            |                                       | CaZnO <sub>3</sub> (2550)                               |  |
|            |                                       | MgSiO <sub>3</sub> (d 1557)                             |  |
|            |                                       | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (1540)                 |  |
|            |                                       | Carbon  |  |

d = decomposes

ตารางที่ 2.6 ตัวรองรับแบ่งตามพื้นที่ผิว (3)

|   |                        |   |
|---|------------------------|---|
| low surface area<br>< 1 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>  | essentially non-porous | ground glass<br>Alundum (α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )<br>silicon carbide                              |
|   | porous                 | kieselguhr<br>pumice  |
| high surface area<br>> 1 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | essentially non-porous | natural silica-alumina<br>carbon black<br>titania<br>zinc oxide   |
|   | porous                 | natural clays<br>synthetic silica-aluminas<br>alumina<br>magnesia<br>activated carbon<br>silica<br>asbestos |

### เทกเทอร์ล โพรโมเตอร์

เทกเทอร์ล โพรโมเตอร์ เป็นสารเจือยใส่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นตัวป้องกันการรวมตัวของผลึกขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ให้รวมตัวกันเนื่องจากความร้อน ลักษณะเทกเทอร์ลโพรโมเตอร์ต้องมีขนาดเล็ก เมื่อเทียบกับผลึกขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถกระจายไปทั่วตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ไม่ทำปฏิกิริยาหรือเกิดสารละลายของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง ตัวอย่างคือ ซิงค์โครไมท์ (Zinc Chromite) ในตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์/โครเมียม (Zinc Oxide/Chromia Catalyst) ในปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทานอลซึ่งพอกกล่าวไว้ว่า เทกเทอร์ล โพรโมเตอร์ มีผลทางด้านกายภาพต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

### สตรักเทอร์ล โพรโมเตอร์

สตรักเทอร์ล โพรโมเตอร์ มีผลทางด้านเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะของสตรักเทอร์ล โพรโมเตอร์ คือ

1. อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่แท้จริงอาจเปลี่ยน
2. พลังงานกระตุ้นประสิทธิผลของปฏิกิริยาอาจเปลี่ยน
3. อันดับของปฏิกิริยาอาจเปลี่ยน
4. ไอโซเทอร์ม ของการดูดซับอาจเปลี่ยน

ตัวอย่าง คือ การเติมโซเดียมออกไซด์ โพตัสเซียมออกไซด์ แมกเนเซียมออกไซด์ ลงในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาสติร์ฟอร์มมิง เพื่อเพิ่มอัตราเร็วของการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเกาะบนตัวรองรับ (Supported Metal Catalyst)

ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ โลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลึกขนาดเล็กกระจายบนตัวรองรับ คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลมาจากตัวรองรับ



### 2.5.1 การกระจายของโลหะ (Metal Dispersion)

คำว่า การกระจายของโลหะ หมายถึง อัตราส่วนของจำนวนอะตอมที่ผิวของผลึกโลหะต่อจำนวนอะตอมทั้งหมดในผลึกโลหะนั้น โดยมากบอกเป็น % จากนิยามเห็นได้ว่า ถ้าขนาดผลึกเล็กเท่าไร % การกระจายของโลหะยิ่งสูงเท่านั้น ทำนองเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เกาะบนตัวรองรับ มี % การกระจายของโลหะต่ำมาก เช่น ขนาดของโลหะ 1 ไมโครเมตร % การกระจายของโลหะต่ำถึง 0.1 %

นิยามที่เกี่ยวข้องกับการกระจายของโลหะมีอยู่ 2 คำ คือ

1. ดีมานดิง (Demanding) หมายถึง ปฏิกิริยาที่ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาเฉพาะจะแปรผันตาม % การกระจายของโลหะ
2. ปฏิกิริยาแพซิด (Facile Reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาเฉพาะไม่ขึ้นกับ % การกระจายของโลหะ

จะเห็นว่า วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีความสำคัญต่อดีมานดิงมากกว่าปฏิกิริยาแพซิด

### 2.6 การรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อน (8)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีขั้วแห้ง จะทำให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคโลหะบนตัวรองรับ ซึ่งขนาดและจำนวนของอนุภาคโลหะเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับสัดส่วนความเข้มข้นของสารละลายเกลือโลหะที่เตรียมขึ้น โดยทั่วไป อนุภาคเหล่านี้จะกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับโดยไม่สัมผัสกัน แต่เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง ความร้อนจะทำให้ผลึกหรืออะตอมของโลหะมีพลังงานมากขึ้น ทำให้ไม่อยู่ตัวแล้วยังคงรักษารูปเดิมอยู่ จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใหม่เพื่อลดพลังงานภายในลง การจัดตัวใหม่เพื่อเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้น เป็นวิธีการลดพลังงานภายในได้ดี ดังนั้นยิ่งให้ความร้อนมากเท่าไร การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนก็จะยิ่งมากขึ้น การรวมตัวกันของอนุภาคทำให้มีขนาดโตขึ้น และมีพื้นที่ผิวลดลง ปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นที่ทราบกันมานานแล้วแต่ไม่ได้รับการสนใจศึกษาอย่างจริงจัง จนกระทั่งในปี 1973 รุคเคนสไตน์และพัลเวอร์เมเชอร์ (Ruckenstein & Pulvermacher) ได้เสนอกฎของ

การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering) ว่าประกอบด้วยขั้นตอนต่าง ๆ 3 ขั้นตอน คือ

1. การเคลื่อนตัวของอนุภาคโลหะ (Migration)
2. การชนกันระหว่างอนุภาค (Collision)
3. การรวมตัวกันของอนุภาคที่เกิดการชน (Coalescence or Merging) ทั้งนี้ขั้นตอนของการเคลื่อนตัวของอนุภาคโลหะหรือขั้นตอนของการรวมตัวกันของอนุภาคที่เกิดการชนขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งอาจเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราเร็วของการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Rate Determining Step) และให้เสนอสมการแสดงอัตราเร็วของการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering Rate Equation) ในรูป

$$\frac{dS}{dt} = -kS^n$$

เมื่อ S = พื้นที่ผิว (surface area)

t = เวลา (time)

k = ค่าคงที่ของอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (sintering rate constant)

n = อันดับของสมการ (order of equation)

n มีค่าระหว่าง 2 ถึง 8 ขึ้นอยู่กับขั้นตอนใดเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราเร็ว

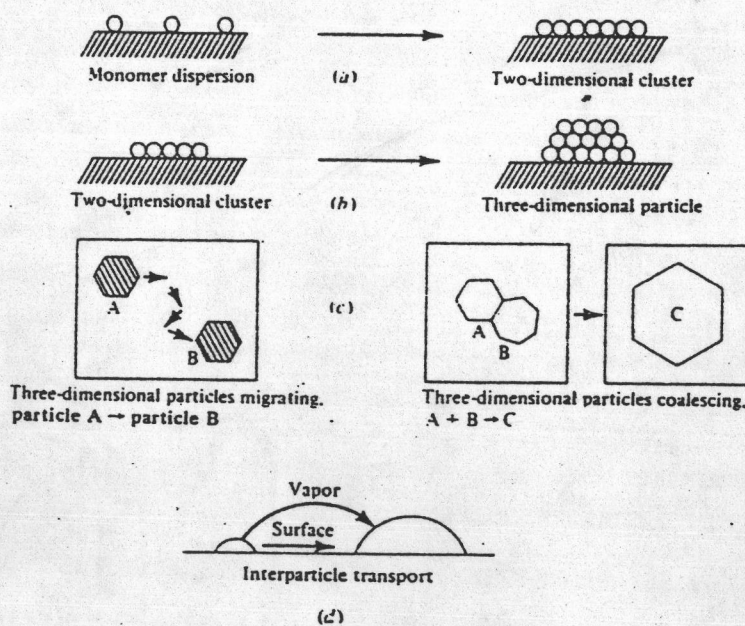
n = 2 หรือ 3 เมื่อขั้นตอนการรวมตัวกันของอนุภาคที่เกิดการชนเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราเร็ว (Merging Control)

$4 < n < 8$  เมื่อขั้นตอนการเคลื่อนตัวของอนุภาคโลหะเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราเร็ว (Diffusion Control)

ในระยะเวลาใกล้เคียงกัน ฟลินและแวงเก้ (Flynn & Wanke) (8) ได้เสนอว่าอนุภาคโลหะจะมีการแตกตัวเป็นอะตอม ซึ่งกลุ่มอะตอมเหล่านี้จะกระจายตัวอย่างสมมูลอยู่รอบ ๆ อนุภาคโลหะและบนพื้นผิวของตัวรองรับ โดยตั้งสมมติฐานว่า อัตราเร็วของการแตกตัวของอนุภาคโลหะเป็นอะตอมนั้นไม่ขึ้นกับขนาดของอนุภาค และอนุภาคขนาดต่าง ๆ บนพื้นผิวดังรองรับ



รับจะมีกลุ่มอะตอมล้อมรอบในปริมาณไม่เท่ากัน กล่าวคือ อนุภาคขนาดเล็กจะมีพลังงานพันธะ (Bonding Energy) ต่ำ ทำให้มีกลุ่มอะตอมล้อมรอบมากกว่าอนุภาคใหญ่ ผลคือทำให้เกิดความแตกต่างของความหนาแน่นของกลุ่มอะตอมโลหะที่ล้อมรอบอนุภาคเล็ก และอนุภาคใหญ่ จึงเป็นแรงขับให้เกิดการเคลื่อนตัวของกลุ่มอะตอม จากตำแหน่งที่มีกลุ่มอะตอมมากไปสู่ตำแหน่งที่มีกลุ่มอะตอมน้อย หรือจากอนุภาคเล็กไปหาอนุภาคใหญ่ ซึ่งระหว่างที่มีการเคลื่อนตัวก็จะทำให้เกิดการจับรวมตัวกันทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะการเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (3)

วินบลิท และโจสไตน์ (Wynblatt & Gjostein) ได้รวบรวมความคิดของ ร็ทเคนสไตน์ และพัลเวอร์เมเชอร์ และ ฟลิน และ แวงเก้ แล้วได้สรุปว่า กลไกในการเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนประกอบด้วย

- การเกิดอนุภาคผลึกขนาดเล็กและการเติบโต (Crystal Nucleation and Growth)
- การเคลื่อนตัวของอนุภาคและการรวมตัว (Particle Migration and Coalescence)
- การเคลื่อนย้ายของอนุภาคโลหะ (Surface or Vapor Transport of the Metal) วินบลิท และ โจสไตน์ ได้สรุปว่าทั้งโมเดลของ ร็ทเคนสไตน์ และพัลเวอร์เมเชอร์ และ ฟลิน และ แวงเก้ จัดเป็นการรวมตัวแบบไม่มีการยับยั้ง (Non-Inhibited Particle Growth) วินบลิท และ โจสไตน์ ได้เสนอความคิดว่าการรวมตัวของอนุภาคเนื่องจากความร้อนอาจเกิดขึ้นแบบยับยั้งได้ (Inhibited Particle Growth) โดยพบจากการทดลองว่า ขนาดของอนุภาคพลาสติกนิมบนพื้นผิวของอะลูมินา หลังจากทำการเผาที่อุณหภูมิ 800°ซ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จะมีขนาดเข้าใกล้ค่าคงที่ค่าหนึ่ง ดังนั้น วินบลิท และ โจสไตน์ จึงสรุปว่าในแต่ละชั้น (layer) ของอะตอมเมื่อเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนไปถึงระดับหนึ่ง ซึ่งอนุภาคทั้งหมดบนชั้นนั้นมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน ก็จะไม่เกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนต่อไป จนกว่าจะมีการสร้างผลึกเล็ก ๆ ขึ้นใหม่ในชั้นอะตอมถัดไป

จะเห็นได้ว่าในการที่จะทำความเข้าใจเกี่ยวกับการเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนอย่างลึกซึ้งได้นั้น จำเป็นต้องอาศัยความรู้ทางศาสตร์ของพื้นผิว (Surface Science) เป็นอย่างมากโดยทั่วไปควรจะต้องมีความเข้าใจในเรื่องต่อไปนี้

- โครงสร้างและ เสถียรภาพของพื้นผิวโลหะ
- รูปร่างของอนุภาคโลหะ
- เสถียรภาพของอนุภาคโลหะต่อการแตกตัวเป็นกลุ่มอะตอม ซึ่มสัมพันธ์กับขนาดและรูปร่างของอนุภาค
- รูปแบบการเคลื่อนตัวของอนุภาคหรือกลุ่มอะตอมโลหะบนพื้นผิวดำรงรับ
- ปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคโลหะ และแต่ละอะตอมกับพื้นผิวดำรงรับ



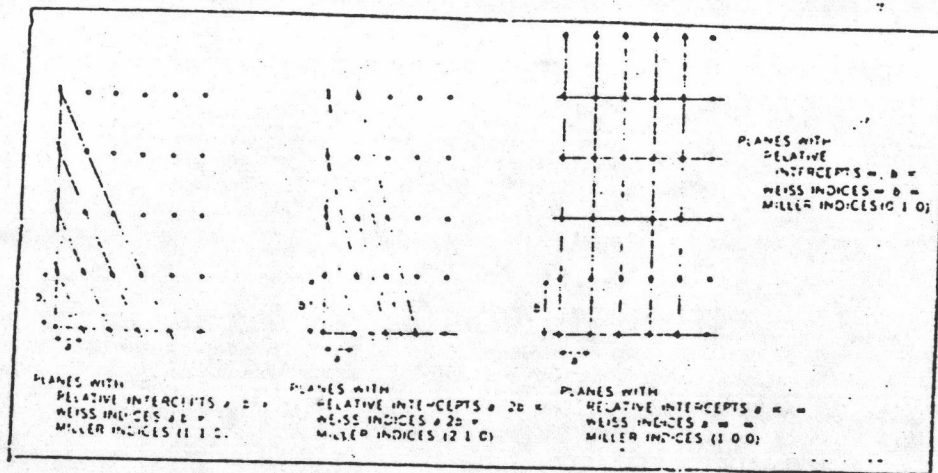
### 2.6.1 ระนาบของผลึก (Crystal Planes) (3)

เป็นสิ่งสำคัญในการศึกษาศาสตร์ของพื้นที่ผิว การบอกระนาบของผลึก บอกเป็นตัวเลขจำนวนเต็ม 3 ตัวเลขในวงเล็บ เรียกว่า ดัชนีมิลเลอร์ (Miller Indices) เช่น (100), (110), (111) วิธีการบอกดัชนีมิลเลอร์คือตั้งแกนของผลึกที่ต้องการทราบระนาบต้องการบอกระนาบไหนหมายถึงระนาบนั้นสัมพันธ์กับแกนผลึกอย่างไร ระนาบที่ตัดแกนผลึกบอกเป็นตัวเลขที่เรียกว่า ดัชนีเวส (Weiss Indices) ส่วนกลับของดัชนีเวส แต่ต้องบอกเป็นเลขจำนวนเต็ม คือ ดัชนีมิลเลอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.7

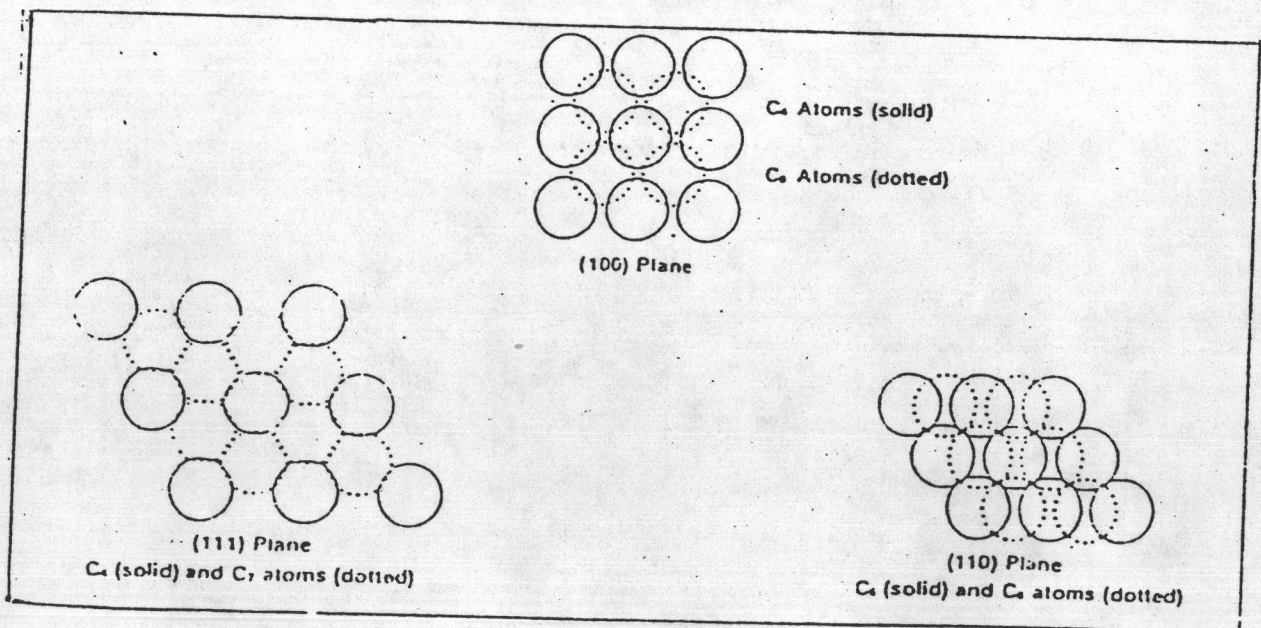
จากรูป 2.7 ดูตัวอย่างที่ระนาบ (100) เป็นดัชนีมิลเลอร์ซึ่งเป็นส่วนกลับของดัชนีเวส (หน้าของระนาบที่ตัดแกนผลึกคือ  $a, x, x$ ) ซึ่งระนาบ (100) หมายถึงระนาบตัดแกน  $x$  หนึ่งหน่วย และขนานแกน  $y, z$  ส่วนระนาบ (111) หมายถึงตัดแกนทั้ง 3 ของผลึกหนึ่งหน่วย การที่สารเข้าทำปฏิกิริยามาเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันแต่ต่างระนาบกันย่อมมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาต่างกัน เพราะแต่ละระนาบของผลึกยอมให้สารที่เข้าทำปฏิกิริยามาเกาะยากง่ายต่างกัน ตัวอย่างเช่น ในรูปที่ 2.8 เป็นระนาบ (100), (110), (111) ของเหล็กเพื่อให้สารที่เข้าทำปฏิกิริยามาเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาสังเคราะห์แอมโมเนีย

ปฏิกิริยาเกิดบน 3 ระนาบ (100), (110), (111) จากการศึกษาการปฏิบัติการที่ความดัน 20 บรรยากาศ ระนาบที่ให้ความว่องไวสูง คือ ระนาบ (111) ซึ่งเร็วกว่าระนาบ (110) อย่างน้อย 420 เท่า และเร็วกว่าระนาบ (100) กว่า 326 เท่า

นับว่า การศึกษาเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เป็นศาสตร์ที่ค่อนข้างใหม่และน่าสนใจมาก



รูปที่ 2.7 แสดงถึงวิธีการหาค่าดัชนีมิลเลอร์ (3.)



รูปที่ 2.8 ระนาบ (100), (110), (111) ซึ่งสมมติว่าเป็นระนาบของผลึกโลหะเหล็กของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนีย (3)