



คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

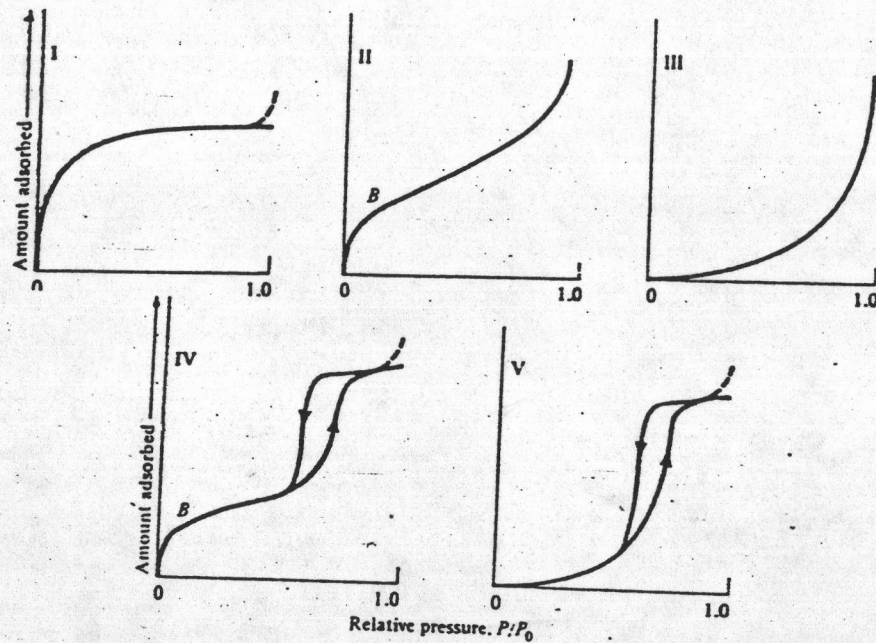
ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึงตลอดเวลาเพื่อให้เกิดความมั่นใจเสมอว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังคงอยู่ในสภาพที่ใช้งานได้ นอกจากนี้ในการพิจารณาว่าโมเลกุลของแก๊สที่จะเข้าไปที่ผนังของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นส่วนสำคัญในการตัดสินใจว่าสารตัวเร่งปฏิกิริยาและเทคนิคการเตรียมจะสามารถผลิตเป็นอุตสาหกรรมได้หรือไม่ ขนาดของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นส่วนหนึ่งในการคาดคะเนผลในการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามขนาดของพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียวไม่เพียงพอที่จะคาดคะเนรายละเอียดของการเกิดปฏิกิริยา ถ้าต้องการปรับปรุงแบบตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องทราบเกี่ยวกับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ในบทนี้จะกล่าวถึงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นแนวทางในการออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมี และการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1 การวัดพื้นที่ผิว (Measurement of surface area) (3, 9)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเชิงซ้อน โดยมากมีลักษณะเป็นรูพรุนมีพื้นที่ผิวทั้งหมดสูง ซึ่งอาจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียว หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายบนตัวรองรับ (support) โดยที่ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแปรผันตามพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาย่อมมีผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยาวิธีการวัดพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำได้โดยใช้สมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ซึ่งเป็นวิธีหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของโครงสร้างที่เป็นรูพรุน โดยอาศัยการดูดซับโมเลกุลของแก๊สที่จุดเดือดของโมเลกุลดังกล่าวบนผิวของโครงสร้างนั้น โดยให้การดูดซับนั้นเป็นไปอย่างสมบูรณ์ไม่มีตำแหน่งใดบนโครงสร้างที่ไม่มีโมเลกุลของแก๊ส หรือของเหลวเลยเมื่อทราบพื้นที่ของหนึ่งโมเลกุลของแก๊สหรือของเหลวที่ถูกดูดซับจะสามารถหาพื้นที่ผิวทั้งหมดได้

3.1.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption Isotherm)

ลักษณะของไอโซเทอร์มจะเปลี่ยนแปลงตามชนิดของตัวดูดซับ (Adsorbent) โดยทั่วไปไอโซเทอร์มแบ่งออกเป็น 5 ชนิด ตาม Brunauer, Deming, Deming และ Teller (BDDT) ได้ดังต่อไปนี้ ดังแสดงรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 BDDT'S Five types of Adsorption Isotherms

ชนิดที่ 1 เรียกไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm) โดยถือว่าการดูดซับของแก๊สบนของแข็งจำกัดเพียงชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์ (Complete monolayer)

ชนิดที่ 2 โดยมากใช้ในกรณีการดูดซับทางกายภาพซึ่งสอดคล้องกับการดูดซับหลาย ๆ ชั้นบนผิวของของแข็ง จากรูปจะเห็นว่า กราฟแบ่งเป็น 2 ช่วง มีจุดหักของเส้นโค้ง

คือจุด B (knee of the curve) ซึ่งเป็นจุดที่แสดงให้เห็นว่าเกิดการดูดซับชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์แล้ว (บางครั้งเรียกไอโซเทอร์มรูป S) (S-shaped Isotherm)

ชนิดที่ 3 เกิดขึ้นน้อยมาก ตัวอย่างที่เห็นได้แก่ การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนน้ำแข็งโดยได้มาจากหลักที่ว่า ความร้อนของการดูดซับเท่ากับหรือน้อยกว่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลว ของแก๊ส

ชนิดที่ 4,5 ทั้งสองชนิดนี้ เป็นผลเนื่องจากการเกิดการควบแน่นในรูพรุน (Pore Condensation, Capillary Condensation) ซึ่งทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า ฮิสเทอรีซิส (Hysteresis)

3.1.2 วิธีการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) Brunauer-Emmett-Teller แสดงถึงการประยุกต์สมการแลงเมียร์ที่อธิบายการดูดซับชั้นเดียวไปยังการดูดซับหลายชั้น โดยตั้งข้อสมมุติฐานดังนี้

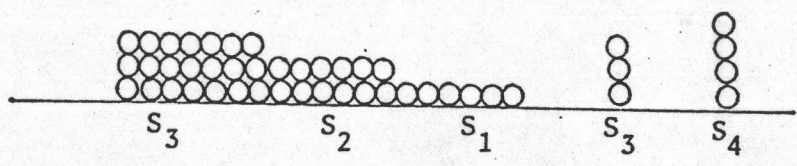
1. สมการของแลงเมียร์สามารถใช้ได้กับชั้นของการดูดซับทุกชั้น
2. ในชั้นแรก ความร้อนของการดูดซับ Q_1 จะมีค่าหนึ่งแต่ของชั้นอื่น ๆ จะมีค่าเท่ากับ Q_2 ความร้อนของการกลายเป็นไอ
3. การกลายเป็นไอและการควบแน่นเกิดขึ้นเฉพาะที่ผิวที่โผล่มาให้เห็นเท่านั้น (exposed surface)

เนื่องจากการดูดซับทางกายภาพ พื้นที่ผิวบางส่วนอาจดูดซับโมเลกุล บางส่วนไม่ดูดซับโมเลกุลเลย แต่ในบางครั้งที่ตำแหน่งหนึ่ง ๆ อาจดูดซับมากกว่า 1 โมเลกุล ดังนั้นเพื่อความสะดวกจึงกำหนด $S_0, S_1, S_2, \dots, S_e$ แทนพื้นที่ผิวที่ปกคลุมด้วย 0, 1, 2, ..., e ชั้นของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (Adsorbed molecule) โดยการใช้สมการของแลงเมียร์ (Langmuir's equation) ที่ภาวะสมดุล อัตราการควบแน่นแบบ S_0 ย่อมเท่ากับอัตราเร็วของการกลายเป็นไอจาก S_1 (S_0 จะมีค่าคงที่ที่ภาวะสมดุล)

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-E_1 / RT} \quad (3.1)$$

โดย p = ความดัน
 E_1 = ความร้อนของการดูดซับบนชั้นที่ 1
 a_1, b_1 = ค่าคงที่

โดยถือว่า a_1, b_1, E_1 มีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับบน S_1



รูปที่ 3.2 แสดงชั้นของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ

เช่นเดียวกันที่ภาวะสมดุล S_1 จะมีค่าคงที่ S_1 สามารถเปลี่ยนได้ 4 วิธี คือ การควบแน่นบน S_0 , การกลายเป็นไอจาก S_1 , การควบแน่นบน S_1 , การกลายเป็นไอจาก S_2 ดังนั้นจะได้

$$a_2 p S_1 + b_1 S_1 e^{-E_1/RT} = b_2 S_2 e^{-E_2/RT} + a_1 p S_0 \quad (3.2)$$

เช่นเดียวกัน นิยาม a_2, b_2, E_2 คล้ายกับ a_1, b_1, E_1 จากสมการ (3.1) และ (3.2)

$$a_2 p S_1 = b_2 S_2 e^{-E_2/RT} \quad (3.3)$$

ส่วนชั้นอื่น ๆ สามารถแสดงได้เหมือนกัน

$$\begin{aligned} a_3 p S_2 &= b_3 S_3 e^{-E_3/RT} \\ \vdots & \\ a_1 p S_{i-1} &= b_i S_i e^{-E_i/RT} \end{aligned} \quad (3.4)$$

พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (3.5)$$

และปริมาตรทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาคือ

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i \quad (3.6)$$

เมื่อ V_0 = ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิว 1 ตารางเซนติเมตรของตัวดูดซับ เมื่อพื้นที่ผิวถูกปกคลุมด้วยหนึ่งชั้นของแก๊ส ที่ถูกดูดซับสมบูรณ์

จากสมการ (3.5) และ (3.6)

$$\frac{V}{AV_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (37)$$

V = ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับบนผิวหนึ่งชั้นอย่างสมบูรณ์ (Complete monolayer)

ถ้ากำหนดให้ $E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$

E_L = ความร้อนของการกลายเป็นของเหลว (heat of liquefaction)

และ $\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{a_i}{b_i} = g = \text{ค่าคงที่}$

จัดรูป $S_1, S_2, S_3, \dots, S_i$ อยู่ในรูป S_0 จะได้

$$S_1 = y S_0 ; y = (a_1/b_1) P e^{-E_1/RT} \quad (3.8)$$

$$S_2 = x S_1 ; x \equiv (P/g) e^{E_L/RT} \quad (3.9)$$

$$S_3 = x S_2 = x^2 S_1 \quad (3.10)$$

$$\vdots$$

$$S_i = x S_{i-1} = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = c x^i S_0 \quad (3.11)$$

เมื่อ $C = y/x = \frac{a_1}{b_1} g e^{(E_1 - E_L)/RT}$ (3.12)

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการ (3.7)

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cS_0 \sum_{i=0}^{\infty} ix^i}{S_0 (1+c \sum_{i=1}^{\infty} x_i)} \quad (3.13)$$

เนื่องจาก $\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$ (3.14)

และ $\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$ (3.15)

จะได้ $\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$ (3.16)

เมื่อเพิ่มความดันยิ่งขึ้นไปเรื่อย ๆ จนถึงความดันอิ่มตัว (P_0 , Saturated pressure) จะเกิดขึ้นของโมเลกุลที่ถูกดูดซับบนผิวไม่จำกัดนั่นคือ $V = \infty$ เมื่อ $P = P_0$ และ x ต้องเท่ากับ 1 สมการ (3.9) ได้เป็น

$$(P_0/g)e^{E_1/RT} = 1 \quad \text{และ} \quad x = P/P_0 \quad (3.17)$$

แทนค่าลงในสมการ (3.6) จะได้

$$V = \frac{V_m CP}{(P_0 - P) (1 + (c-1)(P/P_0))} \quad (3.18)$$

สมการ (3.18) จะอธิบายได้ว่า ไอโซเทอร์มรูป S จะแบ่งได้เป็น 2 ช่วง โดยแบ่งตามภาวะความดัน ถ้าที่ความดันต่ำ $P \ll P_0$ สมการ (3.18) ถูกลดรูปเป็น

$$V = \frac{(V_m CP/P_0)}{(1+CP/P_0)} \quad (3.19)$$

ซึ่งเป็นรูปหนึ่งของสมการแลงเมียร์

และที่ความดันสูง P เข้าใกล้ P_0 , V จะมีค่ามากขึ้น เส้นโค้งจะเปลี่ยนจากส่วนเว้าเป็นส่วนนูนตามแกนของความดัน

เพื่อความสะดวกในการนำสมการ (3.18) ไปใช้จะจัดให้อยู่ในรูป

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} P/P_0 \quad (3.20)$$

เมื่อนำค่า $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ และ $\frac{P}{P_0}$ ไปพลอตในกราฟจะได้เส้นตรงซึ่งมีค่าความชันเป็นส่วนจุดตัดแกนตั้งมีค่า $\frac{1}{V_m c}$ ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า V_m, c ได้ ถ้าความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับไม่มากเกินไปมีเพียง n ชั้น สมการที่ (3.13) จะเป็น

$$V = \frac{V_m Cx}{(1-x)} \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \quad (3.21)$$

สมการ (3.21) มีข้อสังเกต 2 อย่างคือเมื่อ $n = 1$ จะเป็นสมการของแลงเมียร์คือสมการ (3.19) ถ้า $n = \infty$ จะกลายเป็นสมการ (3.20) ยิ่งกว่านั้นถ้า x มีค่าน้อย n มีค่า 4 หรือ 5 สมการ (3.20) จะใช้ได้ดีกว่า (3.21)

$$\begin{aligned} \text{พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา} &= 4.353 \times V_m (\text{cm}^3 \text{STP/g}), \quad \text{m}^2/\text{gm} \\ \text{โดยที่พื้นที่ผิวของไนโตรเจน} &= 4.353 \text{ m}^2/\text{cm}^3 \text{ ที่ STP.} \end{aligned}$$

3.1.3 การหาพื้นที่ผิวของโลหะ (Specific area)

การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยา (specific area) คือพื้นที่ผิวของโลหะทั้งหมดค่อนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา มีวิธีการประมาณค่าของพื้นที่ผิวของโลหะโดยวิธีทางกายภาพได้หลายวิธี บางวิธีมีพื้นฐานมาจากการหาขนาดของผลึกโดยวิธีเอกซ์เรย์ (X-Ray line broadening) หรือสังเกตจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคป (Electron Microscope) แต่ถึงอย่างไร ความแม่นยำถูกต้องในการบอกการกระจายของผลึกรวมทั้งรูปร่างของผลึกตัว วิธีการที่นิยมมากที่สุดคือวิธีการวัดโดยวิธีการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยมีหลักการว่า แก๊สแต่ละตัวจะถูกดูดซับทางเคมีบนโลหะบางตัวเท่านั้น เพราะฉะนั้นเมื่อต้องการหาพื้นที่ผิวของโลหะโดยไม่รวมพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ต้องหาแก๊สที่ถูกดูดซับทางเคมีบนโลหะเท่านั้น สำหรับนิกเกิลแก๊สที่ใช้เพื่อหาพื้นที่ผิวของนิกเกิลเท่าที่ห้ามี ออกซิเจน คาร์บอนมอนนอกไซด์ ไฮโดรเจน ไฮโดรเจนซัลไฟด์ แต่การใช้ออกซิเจนอาจทำให้เกิดออกซิเดชันบนชั้นของนิกเกิล

3.1.3.1 การดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน

การหาพื้นที่ผิวของนิกเกิลโดยการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน เป็นที่นิยมกันอย่างกว้างขวางอันเนื่องมาจากแก๊สไฮโดรเจนไปเกาะบนนิกเกิลเป็นไปอย่างง่าย ๆ เพียงชั้นเดียว ($H:Ni = 1:1$) เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของนิกเกิลหนึ่งตำแหน่งโดยวิธีการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจน และวิธีการของเบท (BET Method) เห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของนิกเกิลหนึ่งตำแหน่งจากการดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจนให้ค่าเท่ากับ 6.2×10^{-2} นาโนเมตร² ซึ่งใกล้เคียงกับค่าเฉลี่ยของพื้นที่ผิวของนิกเกิลหนึ่งตำแหน่งโดยวิธีของเบทคือ 6.5×10^{-2} นาโนเมตร² ค่านี้ถือว่ามี การกระจายของระนาบ (100), (110), (111) เท่ากัน (6.21×10^{-2} , 8.77×10^{-2} , 5.35×10^{-2} นาโนเมตร² ตามลำดับ) และความหนาแน่นของนิกเกิลหนึ่งตำแหน่งมีค่าเป็น 1.54×10^9 อะตอม/เมตร²

ระบบไฮโดรเจน-นิกเกิลเป็นระบบที่ค่อนข้างซับซ้อน เพราะ แก๊สไฮโดรเจนมีอยู่หลายสภาพ (Different hydrogen state) ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ฮีสเทอรีซิส เซลวูด (Selwood) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเกาะบนตัวรองรับ (supported catalyst) และได้แสดงว่าค่าอัตราส่วนของ $H:Ni$ ($H:Ni$ Stoichiometry) ที่เกิดการดูดซับทางเคมีคงที่ตลอดช่วงการดูดซับ ($H:Ni = 1:1$ ในกรณีที่ค่าเฉลี่ยของพื้นที่ผิวนิกเกิล 1 ตำแหน่ง มีค่าเป็น 6.5×10^{-2} นาโนเมตร²)

ในปัจจุบันมีการโต้เถียงกันในภาวะการดูดซับทางเคมี และได้ นิยามคำว่า "ชั้นที่อิ่มตัว" (Saturation layer) ของแก๊สไฮโดรเจนขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม นิยามของชั้นที่อิ่มตัวยังไม่ชัดเจน แต่ในแง่ปฏิบัติหมายถึงพื้นที่ผิวของนิกเกิลหนึ่งตำแหน่งตั้งแต่ 6×10^{-2} ถึง 6.7×10^{-2} นาโนเมตร² ขณะนี้ค่าที่ยอมรับของพื้นที่ผิวของนิกเกิลหนึ่งตำแหน่งมีค่า 8.9×10^{-2} นาโนเมตร² ตามวิธีการศึกษาของนอร์ (Knor) และโพเนค (Ponec) ซึ่งถือว่าเป็นวิธีการประมาณค่าที่ได้ใกล้เคียงที่สุด โดยตั้งอยู่บนข้อสันนิษฐานที่ว่า การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วบนโครงสร้างของพื้นที่ผิวที่รู้แน่นอน (A well defined surface structure) การหาพื้นที่ผิวของนิกเกิล โดยวิธีต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีต่าง ๆ (10)

	Total adsorption capacity 10-6 gm atom per gm	Reversible adsorption %	Estimated area m gm	dNi nm
H chemisorption room temp.	4.63	39	0.18	270
H chemisorption 201 K	4.78	28	0.19	260
H ₂ S chemisorption 773 K	3.13	-	0.23	240
X-Ray				100-200

3.1.3.2 การดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นสารประกอบกำมะถันที่อยู่ตัวใน
ภาวะของปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิง มีลักษณะเป็นพิษอย่างร้ายแรงต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จึงนิยมนำมา
ใช้ในการหาพื้นที่ผิวของนิกเกิล การดูดซับทางเคมีของแก๊สนี้บนนิกเกิลเกิดขึ้นได้เร็ว แม้ว่าที่
อุณหภูมิต่ำ เคนเบสเทิน (Den Besten) และเซลวูด ได้สรุปผลจากการทดลองว่า ลักษณะ
การดูดซับทางเคมีของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่อุณหภูมิ 0-115 °ซ คือ

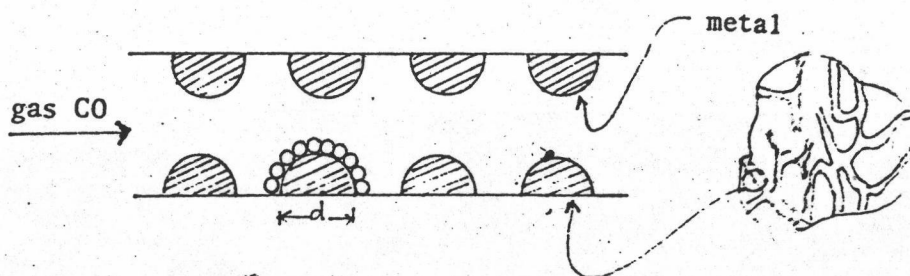
ข้อสรุปนี้ ได้รับการยืนยันจากซาเลค (Saleh) มุลเลอร์ (Muller) และจีเบอท (Gibert) ซึ่งหมายถึงว่า แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ต้องเกาะบนนิกเกิล 3 ตำแหน่ง นอกจากนี้ซาเลคได้เสนอว่า ในช่วงอุณหภูมิ -80°C ถึง 0°C แต่ละโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ใช้นิกเกิล 3 ตำแหน่งนั้น ได้มีการแตกหักของโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยได้ HS แรดิคัล (HS Radical) และ H แรดิคัล ซึ่ง HS แรดิคัลเกาะตำแหน่งที่ 1 แต่จะกีดกันตำแหน่งที่ 2 ส่วน H แรดิคัลเกาะบนตำแหน่งที่ 3 นั่นคือ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 1 โมเลกุลคงใช้นิกเกิล 3 ตำแหน่งนั่นเอง

อัตราส่วนระหว่างความดันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีค่าตั้งแต่ $1-10 \times 10^{-6}$ ถึง $100-1000 \times 10^{-6}$ จะทำให้เกิดการดูดซับที่คงตัวที่สุด ซึ่งถ้าสูงกว่านั้นนิกเกิลซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจะหลุดออกไป

ภายหลังมีการนำการวิเคราะห์ทางรังสีเคมี (Radio Chemical Analysis) มาช่วยเพื่อหาองค์ประกอบของชั้นที่อิ่มตัว ได้พบว่าที่ระนาบ (100) มีกำมะถันประมาณ 44.5×10^{-9} กรัมของกำมะถันต่อ 1 ตารางเซนติเมตรของนิกเกิล ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนของอะตอม กำมะถันต่ออะตอมของนิกเกิลคือ 1.5 แต่ถ้าเป็นระนาบ (111) โครงสร้างจะยุ่งยากมากขึ้น ชั้นที่อิ่มตัวจะมีค่าของอัตราส่วนของอะตอมกำมะถันต่ออะตอมของนิกเกิล ลดลงเหลือ 0.4 อันเนื่องจากความหนาแน่นของระนาบ (111) เพิ่มขึ้น

3.1.3.3 การดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

การหาพื้นที่ผิวของนิกเกิลโดยการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเกาะบนผิวนิกเกิลเพียงชั้นเดียว ($\text{CO} : \text{Ni} = 1 : 1$) หรือเป็นแบบสะพานกึ่งจะเป็น 2 อะตอมของโลหะต่อ 1 อะตอมของแก๊ส ($\text{CO} : \text{Ni} = 1 : 2$) ในการทำวิจัยครั้งนี้ใช้การดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO -adsorption) ในการหาพื้นที่ของโลหะโดยตั้งสมมุติฐานว่าแก๊ส CO ที่จับอยู่บนผิวของโลหะจะไม่หลุดออกมาอีก



รูปที่ 3.3 แสดงรูปภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณของแก๊ส CO ที่ผ่านเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโลหะดังรูปที่ 3.3 เมื่อโลหะดูดซับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จนหมดแล้ว แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยากับปริมาณแก๊สที่ออกมาจะเท่ากัน สามารถวัดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ได้โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟี กำหนดหาปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับไปจะได้ว่า

$$\text{พื้นที่ผิวของโลหะ} = \frac{mNSN_s}{W} \quad (3.22)$$

โดยที่

m = จำนวนโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดหรือหายไป

N = ตัวเลขอาโวกาโดร เท่ากับ 6.02×10^{23}

S = พื้นที่ผิวของอะตอมของโลหะพื้นที่ผิว (ขึ้นอยู่กับโลหะแต่ละชนิด)

N_s = จำนวนอะตอมของโลหะที่พื้นที่ผิวซึ่งจำเป็นในการดูดซับ 1

โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\text{พื้นที่ผิวของโลหะทั้งหมด} = \frac{n\pi d^2}{2} = SmNN_s \quad (3.23)$$



โดยที่ d = เส้นผ่านศูนย์กลางของโลหะ
 n = จำนวนเม็ดโลหะทั้งหมด

ค่า n สามารถคำนวณได้ถ้ารู้ความหนาแน่นของโลหะ กล่าวคือ

$$\text{น้ำหนักของโลหะ, } W = \frac{n\pi d^3}{12} \cdot \rho$$

$$\text{หรือ } n = \frac{12W}{\pi d^3 \rho} \quad \text{โดยที่ } \rho = \text{ความหนาแน่นของโลหะ}$$

แทนค่า n ลงในสมการ (3.23)

$$\text{ขนาดเฉลี่ยของเม็ดโลหะ, } d = \frac{6W}{mNSN_s} \quad (3.24)$$

3.2 การหาปริมาตรของรูพรุนหรือช่องว่างของรูพรุน (Pore volume หรือ Void volume)

การหาปริมาตรของรูพรุนโดยชั่งน้ำหนักของตัวรองรับ และน้ำหนักของตัวรองรับที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติมของเหลวที่ทราบความหนาแน่น เช่น น้ำ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ หรือ สารไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เข้าไปในรูพรุน โดยให้ของเหลวค่อย ๆ เข้าไปในรูพรุน แล้วนำเอาของเหลวที่เกินพอกที่อยู่นอกรูพรุนออกแล้วนำไปชั่งน้ำหนัก

ถ้าให้ W_w = น้ำหนักของตัวรองรับที่ของเหลวอยู่ในรูพรุน, กรัม

W_d = น้ำหนักของตัวรองรับที่ไม่มีของเหลวอยู่ในรูพรุน, กรัม

= ความหนาแน่นของของเหลวที่ใช้, กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

$$\text{ปริมาตรของรูพรุน, } V_g = \frac{W_w - W_d}{\rho_l \cdot W_w} \text{ ลบ. ซม./กรัม} \quad (3.25)$$

3.3 การแจกแจงของขนาดของรูพรุน (Pore size distribution)

การแจกแจงขนาดของรูพรุน เป็นวิธีดั้งเดิมที่ใช้คาดคะเนประสิทธิภาพการแพร่ (effective diffusivity) ในการแพร่ของโมเลกุลของสารเริ่มต้น เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีที่ใช้ในการหา มี 2 วิธีคือ วิธีแรกเป็นการดูดซับทางกายภาพของแก๊สซึ่งใช้กับ

รูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 60 นาโนเมตร และวิธีที่สองคือการทะลุทะลวงของปรอทซึ่งใช้กับรูพรุนขนาดใหญ่กว่า 3.5 นาโนเมตรขึ้นไป อย่างไรก็ตามเนื่องจากความสลับซับซ้อนของลักษณะของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถอธิบายได้ทางคณิตศาสตร์ และยิ่งไปกว่านั้นยังทำให้เกิดความไม่แน่นอนในการออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมี อย่างไรก็ตามแบบจำลอง (model) ที่ใช้บอกอัตราการแพร่ของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์จะใช้แบบจำลองโดยทั่ว ๆ ไปคือ รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบรูทรงกระบอก ซึ่งสามารถหาขนาดและปริมาตรของรูพรุนได้

3.3.1 การดูดซับทางกายภาพของแก๊ส

การวัดจำนวนของแก๊สที่ถูกดูดซับ หรือที่หลุดออกวัดจากความดันที่ลดลงซึ่งจะนำไปใช้สำหรับบอกขนาดของรูพรุน จากหลักการที่ว่าความดันที่เกิดจากการควบแน่นในรูพรุนแคบ ๆ จะเกิดที่ความดันที่ต่ำกว่าความดันไออิ่มตัวของตัวรองรับ แก๊สที่ใช้นิยมใช้แก๊สไนโตรเจน จากสมการของเคลวิน (Kelvin) สำหรับหาการเปลี่ยนแปลงความดันไอกับพื้นที่ผิวโค้งในหลอดคະพิลาร์ที่ปิด

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\sigma V_m \cos \theta}{r_k RT} \quad (3.26)$$

P = ความดันไอของของเหลวเหนือพื้นที่ผิวโค้ง

P_0 = ความดันไอของของเหลวเหนือพื้นที่ผิวระนาบ

σ = แรงตึงผิวของตัวรองรับของเหลว

V_m = ปริมาตรโมลแลล (molal volume) ของตัวรองรับของเหลว

θ = มุมสัมผัส

r_k = รัศมีเคลวิน หรือรัศมีของผิวโค้ง (มีเครื่องหมายบวกสำหรับพื้นที่ผิวที่มีลักษณะเว้า)

r_c = รัศมีทางกายภาพของรูพรุนรูปทรงกระบอก

R = ค่าคงที่ของแก๊ส

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์

พิจารณามุมที่สัมผัสเนื่องจากแก๊สกับรูพรุนในกรณีที่ใช้แก๊สไนโตรเจน $\cos \theta = 1$ และชั้นที่ถูกดูดซับที่มีความหนา t จะอยู่บนคาพิลลารีที่ไม่ถูกเติมทั้งหมด โดยตั้งสมมติฐานว่ารัศมีของส่วนโค้งที่รูพรุนที่ไม่ถูกเติมไม่ใช่รัศมี r_c ที่แท้จริง แต่จะค่อย ๆ ลดลงเนื่องจากการดูดซับจะหนาขึ้นและนั่นคือ $V_k = r_c - t$ และรัศมีวิกฤติ (critical radius) r_c จะมีสัมพันธภาพกับความดันที่ลดลงคือ

$$r_c = \frac{-2\sigma v_m}{RT \ln(P/P_0)} + t \quad (3.27)$$

การบอกการแจกแจงขนาดของรูพรุนพิจารณาการเพิ่มของความดันและปริมาตรของรูพรุนที่มีรัศมีระหว่าง r_c กับ $r_c + \Delta r_c$ ที่มีคอนเทนเซนต์อยู่เต็มในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นเป็น Δt ปริมาตรของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับคือ $v_r \Delta r_c$ ดังนั้น

$$v_r \Delta r_c = \frac{(r_c - t)^2}{r_c^2} v_r \Delta r_c + \Delta t \int_{r_c + \Delta r_c}^{\infty} \frac{(r_c - t)}{r_c} \frac{(2V_r dr_c)}{r_c} \quad (3.28)$$

เทอมแรกทางขวามือของสมการคือปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่อยู่ในรูพรุนจนเต็มที่ค่าความดันวิกฤติของค่า P/P_0

เทอมที่สองการเพิ่มปริมาตรของชั้นที่ถูกดูดซับในเทอมที่อินทิเกรตเป็นพื้นที่ผิวทั้งหมดของรูพรุนที่ยังไม่เต็ม ค่าที่อินทิเกรตได้วัดเป็นพื้นที่ผิว S_{cum} เมื่อเปรียบเทียบกับค่าวัดด้วย BET ค่าที่ได้จะต่ำกว่า ตารางที่ 3.2 เป็นความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับของไนโตรเจนบนสารไม่มีรูพรุน เป็นฟังก์ชันกับค่า P/P_0

ตารางที่ 3.2 ความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับบนสารไม่มีรูพรุนกับค่า P/P_0 (3)

Thickness/, nm			
P/P_0	Cranston and Inkley (1957)	deBoer et al. (1966)	Gregg and Sing (1967)
0	0		
0.05	0.339		
0.10	0.412	0.368	
0.20	0.485	0.436	
0.30	0.567	0.501	0.56
0.40	0.635		0.62
0.50	0.70		0.68
0.60	0.75	0.736	0.75
0.70	0.86		0.85
0.80	1.00		0.98
0.90	1.22		1.27
0.95	1.40		1.63

* t is the volume of N adsorbed divided by the BET area

3.3.2 การทะลุทะลวงของปรอท

ใช้หลักที่ว่าปรอทมีแรงตึงผิวสูง และจะไม่เปียกที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นความดันที่จะดันปรอท ให้เข้าไปในรูพรุนซึ่งจะขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุน รูพรุนที่มีขนาดเล็ก จะใช้ความดันมาก การหาการแจกแจงขนาดของรูพรุนจะวัดปริมาตรของปรอทที่เข้าไปที่

ความดันต่าง ๆ ถ้าตั้งสมมุติฐานว่าลักษณะของรูพรุนเป็นทรงกระบอกมุมสัมผัสระหว่างของเหลวกับของแข็งเป็น θ ซึ่งมากกว่า 90 องศา แรงที่ต้านทานตามแนวเส้นรอบวง จะเท่ากับ $-2\pi r \sigma \cos \theta$ และความดันภายนอกที่ตรงข้ามกับแรงนี้เท่ากับ $\pi r^2 P$ ถ้าแรงทั้งสองนี้เท่ากันจะได้ว่า

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P} \quad (3.29)$$

ตามหลักการของสิทเตอร์และเดรก (Ritter and Drake, 1945) พบว่ามุมระหว่างปรอทกับวัตถุอื่นจะกว้างและอยู่ในช่วง $135-142$ องศา และแนะนำว่าค่าเฉลี่ยตามปกติที่ใช้คือ 140° ถ้าแรงตึงผิวของปรอทคือ 0.48 นิวตันต่อเมตรและมุมเป็น 140° สมการ (3.29) จะได้เป็น

$$r = \frac{7500}{P} \quad (3.30)$$

โดยที่ r เป็นรัศมีของรูพรุนหน่วยเป็นนาโนเมตร และความดันมีหน่วยเป็นบรรยากาศ

3.4 การแจกแจงขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Particle-Size Distribution)

เนื่องจากขนาดเฉลี่ยและการแจกแจงขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดเบด และมีผลต่อการนอนกันและการกรองในเตาปฏิกรณ์แบบสเลอรี สักส่วนของขนาดต่าง ๆ แยกโดยการเขย่าอนุภาคนั้นบนตะแกรงที่มีขนาดมาตรฐานในสหรัฐอเมริกาใช้ชุดตะแกรงมาตรฐานไทเลอร์ (Tyler Standard Sieve Series) ซึ่งขนาดของตะแกรงเป็นตัวเลขเมช (meshes) ดังนั้น ชั้นที่ละเอียดจะใช้ลวดทำตะแกรงที่ละเอียด ตารางที่ 3.3 แสดงถึงขนาดอนุภาคที่ตัวเลขเมชต่าง ๆ

ตารางที่ 3.3 Tyler standard sieve series (TSSS) (3)

Sieve size, Tyler designation	Sieve opening, mm
4	4.76
8	2.38
12	1.41
20	0.841
35	0.420
60	0.250
80	0.177
100	0.149
150	0.105
200	0.074
270	0.053
325	0.044