



คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึงตลอดเวลา เพื่อให้เกิดความมั่นใจเสมอว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังคงอยู่ในสภาพที่ใช้งานได้ทันนอกจากนี้ในการพิจารณาว่าโมเลกุลของก๊าซที่จะเข้าไปที่ผิวของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นส่วนสำคัญในการตัดสินใจว่าสารตัวเร่งปฏิกิริยาและเทคนิคการเตรียมจะสามารถผลิตเป็นอุตสาหกรรมได้หรือไม่ ขนาดของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นส่วนหนึ่งในการคาดคะเนผลในการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามขนาดของพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียวไม่เพียงพอที่จะคาดคะเนรายละเอียดของการเกิดปฏิกิริยา ถ้าต้องการปรับปรุงรูปแบบตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องทราบเกี่ยวกับโครงสร้างภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา ในบทนี้จะกล่าวถึงคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นแนวทางในการออกแบบเตาปฏิกรณ์เคมี และการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา

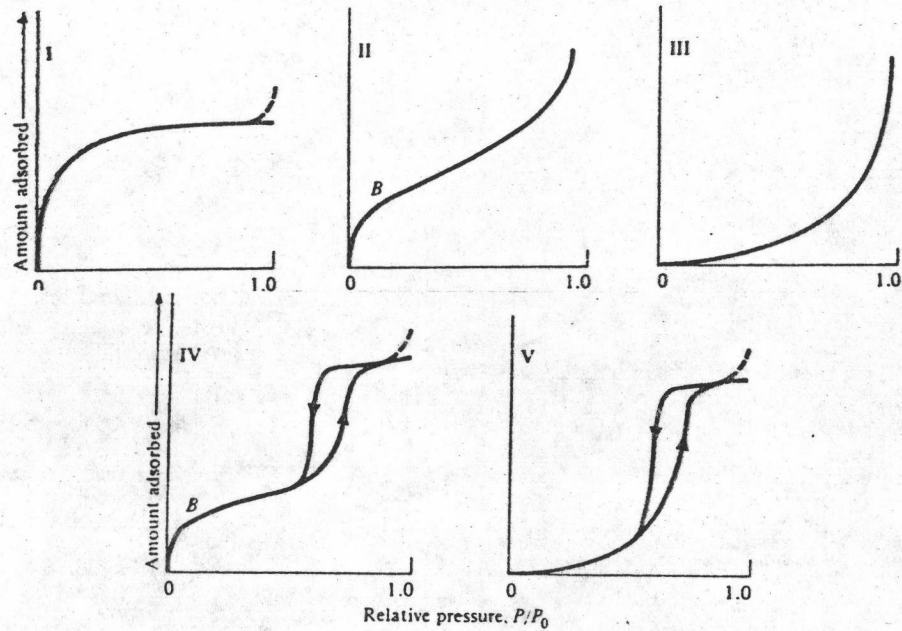
3.1 การวัดพื้นที่ผิว (Measurement of surface area) (7), (13)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเชิงซ้อน โดยมากมีลักษณะเป็นรูพรุนมีพื้นที่ผิวทั้งหมดสูง ซึ่งอาจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียว หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายบนตัวรองรับ (support) โดยที่ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแปรผันตามพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวทั้งหมดของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยา วิธีการวัดพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำได้โดยการใส่ลมการของ Brunauer-Emmet-Teller (BET) ซึ่งเป็นวิธีหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของ โครงสร้างที่เป็นรูพรุน โดยอาศัยการดูดซับโมเลกุลของก๊าซ ที่จุดเดือดของ โมเลกุลดังกล่าวบนผิวของ โครงสร้างนั้น โดยให้การดูดซับนั้น เป็นไปอย่างสมบูรณ์ ไม่มีตำแหน่งใดบนโครงสร้างที่ไม่มีโมเลกุลของก๊าซ หรือของเหลวเลย เมื่อทราบพื้นที่ของหนึ่ง โมเลกุลของก๊าซหรือของเหลวที่ถูกดูดซับจะสามารถหาพื้นที่ผิวทั้งหมดได้

### 3.1.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption Isotherm) (3,4), (7)

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 เรียกอไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm) โดยถือว่าการดูดซับของกาซบนของแข็งจำกัดเพียงชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์ (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 การดูดซับของกาซไนโตรเจนบนน้ำแข็ง โดยได้มาจากหลักที่ว่า ความร้อนของการดูดซับเท่ากันหรือน้อยกว่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลว ของกาซ

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

### 3.1.2 วิธีการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Brunauer-Emmett-Teller แสดงถึงการประยุกต์สมการแลงเมียร์ที่อธิบายการดูดซับชั้นเดียวไปยัง การดูดซับหลายชั้น โดยตั้งข้อสมมุติฐานดังนี้

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

เนื่องจากการดูดซับทางกายภาพ พื้นที่ผิวบางส่วนอาจดูดซับโมเลกุลบางส่วนไม่ดูดซับโมเลกุลเลย แต่ในบางครั้งที่ตำแหน่งหนึ่ง ๆ อาจดูดซับมากกว่า 1 โมเลกุล ดังนั้นเพื่อความสะดวกจึงกำหนด  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_e$  แทนพื้นที่ผิวที่ปกคลุมด้วย 0, 1, 2, ..., 1 ชั้น ของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (Adsorbed molecule) โดยการใส่สมการของแลงเมียร์ (Langmuir's equation) ที่ลภาวะสมดุล อัตราการควบแน่นแบบ  $S_0$  ย่อมเท่ากับอัตราเร็วของการกลายเป็นไอจาก  $S_1$  ( $S_0$  จะมีค่าคงที่ที่ลภาวะสมดุล)

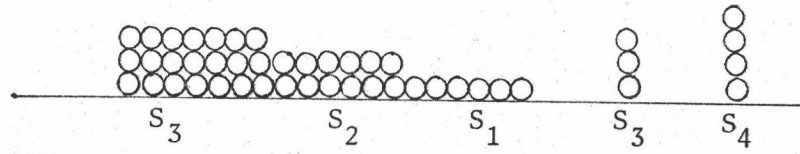
$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-E_1/RT} \quad (3.1)$$

โดยที่  $P =$  ความดัน

$E_1 =$  ความร้อนของการดูดซับบนชั้นที่ 1

$a_1, b_1 =$  ค่าคงที่

โดยถือว่า  $a_1, b_1, E_1$  มีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับบน  $S_1$



รูปที่ 3.2 แสดงชั้นของ โมเลกุลที่ถูกดูดซับ

เช่นเดียวกับที่สถานะสมดุล  $S_1$  จะมีค่าคงที่  $S_1$  สามารถเปลี่ยนได้ 4 วิธีคือ การควบแน่นบน  $S_0$ , การกลายเป็นไอจาก  $S_1$ , การควบแน่นบน  $S_1$ , การกลายเป็นไอจาก  $S_2$  ดังนั้นจะได้

$$a_2PS_1 + b_1S_1e^{-E_1/RT} = b_2S_2e^{-E_2/RT} + a_1PS_0 \quad (3.2)$$

เช่นเดียวกัน นิยาม  $a_2, b_2, E_2$  คล้ายกับ  $a_1, b_1, E_1$

จากสมการ (3.1) และ (3.2)

$$a_2PS_1 = b_2S_2e^{-E_2/RT} \quad (3.3)$$

ส่วนชั้นอื่น ๆ สามารถแสดงได้เหมือนกัน

$$\begin{aligned} a_3PS_2 &= b_3S_3e^{-E_3/RT} \\ \vdots & \\ a_iPS_{i-1} &= b_iS_ie^{-E_i/RT} \end{aligned} \quad (3.4)$$

พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

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

และปริมาตรทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

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

เมื่อ  $V_0$  = ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับบนพื้นที่ผิว 1 ตารางเซนติเมตรของตัวดูดซับ เมื่อพื้นที่ผิวถูกปกคลุมด้วยหนึ่งชั้นของก๊าซ ที่ถูกดูดซับสมบูรณ์



จากสมการ (3.5) และ 3.6)

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

$V_m$  = ปริมาตรของก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิวหนึ่งชั้นอย่างสมบูรณ์  
(Complete monolayer)

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

$E_L$  = ความร้อนของการกลายเป็นของเหลว (heat of liquefaction)

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

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

$$S_1 = yS_0 ; y = (a_1/b_1) P e^{-E_1/RT} \quad (3.8)$$

$$S_2 = xS_1 ; x = (P/g) e^{E_L/RT} \quad (3.9)$$

$$S_3 = xS_2 = x^2 S_1 \quad (3.10)$$

$$\vdots$$

$$S_i = xS_{i-1} = x^{i-1} S_1 = yx^{i-1} S_0 = cx^i S_0 \quad (3.11)$$

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

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการ (3.7)

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

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

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

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

เมื่อเพิ่มความดันย่อยขึ้นไปเรื่อย ๆ จนถึงความดันอิ่มตัว ( $P_0$ , Saturated pressure) จะเกิดขึ้นของ โมเลกุลที่ถูกดูดซับบนผิวไม่จำกัดนั่นคือ  $V = \alpha$  เมื่อ  $P = P_0$  และ ต้องเท่ากับ 1 สัมการ (3.9) ได้เป็น

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

แทนค่าลงในสมการ (3.16) 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 โดยแบ่งตามสภาวะความดัน 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 เส้นโค้งจะเปลี่ยนจากส่วนเว้า เป็นส่วนนูนตามแกนของความดัน

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  $\frac{P}{P_0}$  ไปพลอตในกราฟจะได้เส้นตรงซึ่งมีค่าความชันเป็น  $\frac{C-1}{V_m C}$  ส่วนจุดตัดแกนตั้งมีค่า  $\frac{1}{V_m C}$  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  $n=\alpha$  จะกลายเป็นสมการ (3.20) ยิ่งกว่านั้นถ้า  $x$  มีค่าน้อย  $n$  มีค่า  $\mu$  หรือ

5 สมการ (3.20) จะใช้ได้ดีกว่า (3.21)

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา =  $4.353 \times V_m (\text{cm}^3 \text{STP/g})$  ,  $\text{m}^2/\text{gm}$

โดยที่ พื้นที่ผิวของไนโตรเจน =  $4.353 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  ที่ STP.

### 3.1.3 การหาพื้นที่ผิวของ โลหะ (Specific area)

การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำปฏิกิริยา (specific area) คือ พื้นที่ผิวของ โลหะทั้งหมดต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา มีวิธีการประมาณค่าของพื้นที่ผิวของ โลหะโดยวิธีทางกายภาพได้หลายวิธี บางวิธีมีพื้นฐานมาจากการหาขนาดของผลึกโดยวิธี เอกซ์เรย์ (X-Ray line broadening) หรือสังเกตจากอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Electron Microscope) แต่ถึงอย่างไรความแม่นยำถูกต้องในการบอกการกระจายของผลึกรวมทั้งรูปร่างของผลึก ต่ำ วิธีการที่นิยมมากที่สุดคือ วิธีการวัดโดยวิธีการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยมีหลักการว่า ก๊าซแต่ละตัวถูกดูดซับทางเคมีบนโลหะบางตัวเท่านั้น เพราะฉะนั้นเมื่อต้องการหาพื้นที่ผิวของโลหะโดยไม่รวมพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ต้องหาก๊าซที่ถูกดูดซับทางเคมีบนโลหะเท่านั้น สำหรับนิเกิลก๊าซที่ใช้เพื่อหาพื้นที่ผิวของนิเกิลเท่าที่ทำได้ ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน ไฮโดรเจนซัลไฟด์ แต่การใช้ ออกซิเจนอาจทำให้เกิดออกไซด์ชั้นบนชั้นของนิเกิล

#### 3.1.3.1 การดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจน

การหาพื้นที่ผิวของนิเกิลโดยการดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจน เป็นที่นิยมกันอย่างกว้างขวางอันเนื่องมาจาก ก๊าซไฮโดรเจนไปเกาะบนนิเกิลเป็นไปอย่างง่าย ๆ เพียงชั้นเดียว ( $H:Ni = 1:1$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่ง โดยวิธีการดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจน และวิธีการของเบท (BET Method) เห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่งจากการดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจนให้ค่าเท่ากับ  $6.2 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ซึ่งใกล้เคียงกับค่าเฉลี่ยของพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่งโดยวิธีของเบทคือ  $6.5 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ค่านี้คือว่ามี การกระจายของระนาบ (100), (110), (111) เท่ากัน ( $6.21 \times 10^{-2}$ ,  $8.77 \times 10^{-2}$ ,  $5.35 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ตามลำดับ) และความหนาแน่นของนิเกิลหนึ่งตำแหน่งมีค่าเป็น  $1.54 \times 10^9$  อะตอม/เมตร<sup>2</sup>

ระบบไฮโดรเจน-นิเกิล เป็นระบบที่ค่อนข้างซับซ้อน เพราะ ว่าก๊าซไฮโดรเจนมีอยู่หลายสภาวะ (Different hydrogen state) ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ซีลวูด (Selwood) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเกาะบนตัวรองรับ (supported catalyst) และได้แสดงว่าค่าอัตราส่วนของ H:Ni (H:Ni Stoichiometry)

ที่เกิดการดูดซับทางเคมีคงที่ตลอดช่วงการดูดซับ ( $H:Ni = 1:1$  ในกรณีที่ค่าเฉลี่ยของพื้นที่ผิววงกลม 1 ตำแหน่ง มีค่าเป็น  $6.5 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup>)

ในปีฉบับมีการโต้เถียงกันในสภาวะการดูดซับทางเคมี และได้นิยามคำว่า "ชั้นที่อิ่มตัว" (Saturation layer) ของกาซไฮโดรเจนขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม นิยามของชั้นที่อิ่มตัวยังไม่ชัดเจน แต่ในแง่ปฏิบัติหมายถึงพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่งตั้งแต่  $6 \times 10^{-2}$  ถึง  $6.7 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ขณะนี้ค่าที่ยอมรับของพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่งมีค่า  $8.9 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ตามวิธีการศึกษาของนอร์ (Knorr) และโพเนค (Ponec) ซึ่งถือว่าเป็นวิธีการประมาณค่าได้ใกล้เคียงที่สุด โดยตั้งอยู่บนข้อสันนิษฐานที่ว่า การดูดซับทางเคมี เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วบนโครงสร้างของพื้นที่ผิวที่รู้แน่นอน (A well defined surface structure) การหาพื้นที่ผิวของนิเกิล โดยวิธีต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 3.1

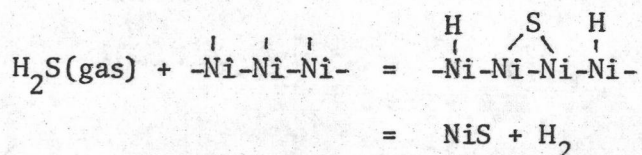
	Total adsorption capacity $10^{-6}$ gm atom per gm	Reversible adsorption %	Estimated area $m^2 gm^{-1}$	$d_{Ni}$ nm
$H_2$ chemisorption room temp.	4.63	39	0.18	270
$H_2$ chemisorption 201 K	4.78	28	0.19	260
$H_2S$ chemisorption 773 K	3.13	-	0.23	240
X-Ray				100-200

ตารางที่ 3.1 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีต่างๆ (17)



### 3.1.3.2 การดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นส่วนประกอบกำมะถันที่อยู่ตัวในสถานะของปฏิกิริยาอัลติมร์ฟอร์มมิง มีลักษณะเป็นพิษอย่างร้ายแรงต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จึงนิยมนำมาใช้ในการหาพื้นที่ผิวของนิเกิล การดูดซับทางเคมีของก๊าซนี้บนนิเกิลเกิดขึ้นได้เร็ว แม้ที่อุณหภูมิต่ำ เดนเบสเทิน (Den Besten) และเฮลวูด ได้สรุปผลจากการทดลองว่า ลักษณะการดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่อุณหภูมิต่ำ 0-115<sup>o</sup>ซ คือ



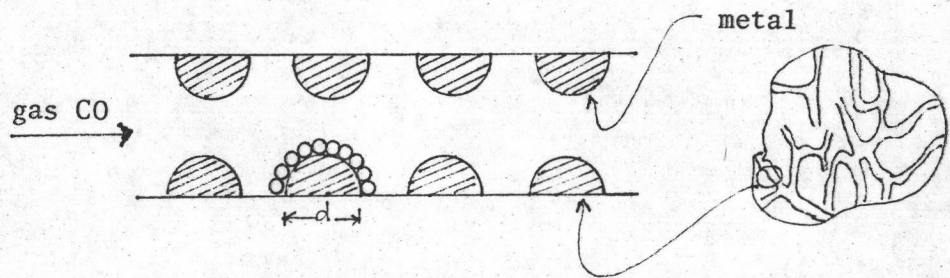
ข้อสรุปนี้ ได้รับการยืนยันจากซาเลค (Saleh) มุลเลอร์ (Muller) และลิเบอท (Gibert) ซึ่งหมายถึงว่า ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต้องเกาะบนนิเกิล 3 ตำแหน่ง นอกจากนี้ซาเลคได้เสนอว่า ในช่วงอุณหภูมิต่ำ -80<sup>o</sup>ซ ถึง 0<sup>o</sup>ซ แต่ละโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ใช้บนนิเกิล 3 ตำแหน่งนั้น ได้มีการแตกหักของโมเลกุลก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยได้ HS แรดิคัล (HS Radical) และ H แรดิคัล ซึ่ง HS แรดิคัลเกาะตำแหน่งที่ 1 แต่จะกีดกันตำแหน่งที่ 2 ส่วน แรดิคัลเกาะบนตำแหน่งที่ 3 นั้นคือ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 1 โมเลกุลคงใช้นิเกิล 3 ตำแหน่งนั่นเอง

อัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีค่าตั้งแต่  $1-10 \times 10^{-6}$  ถึง  $100-1000 \times 10^{-6}$  จะทำให้เกิดการดูดซับที่คงตัวที่สุด ซึ่งถ้าสูงกว่านี้นิเกิลซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจะหลุดออกไป

ภายหลังมีการนำการวิเคราะห์ทางรังสีเคมี (Radio Chemical Analysis) มาช่วยเพื่อหาองค์ประกอบของชั้นที่อิมพิวเตอร์ ได้พบว่าที่ระนาบ (100) มีกำมะถันประมาณ  $44.5 \times 10^{-9}$  กรัมของกำมะถันต่อ 1 ตารางเซนติเมตรของนิเกิล ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนของอะตอม กำมะถันต่ออะตอมของนิเกิลคือ 1.5 แต่ถ้าเป็นระนาบ (111) โครงสร้างจะยุ่งยากมากขึ้น ชั้นที่อิมพิวเตอร์จะมีค่าของอัตราส่วนของอะตอมกำมะถันต่ออะตอมของนิเกิล ลดลงเหลือ 0.4 อันเนื่องมาจากความหนาแน่นของระนาบ (111) เพิ่มขึ้น

### 3.1.3.3 การดูดซับทางเคมีของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์

การหาพื้นที่ผิวของนิเกิลโดยการดูดซับทางเคมีของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ไปเกาะบนผิวนิเกิลเพียงชั้นเดียว (CO : Ni = 1 : 1) หรือเป็นแบบสะพานกรณีนี้จะเป็น 2 อะตอมของโลหะต่อ 1 อะตอมของก๊าซ (CO : Ni = 1 : 2) ในการทำวิจัยครั้งนี้ใช้การดูดซับทางเคมีของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO-adsorption) ในการหาพื้นที่ของโลหะโดยตั้งสมมุติฐานดังนี้  
ก๊าซ CO ที่อยู่บนผิวของโลหะจะไม่หลุดออกมาอีก



รูปที่ 3.3 แสดงรูปร่างในตัวเองปฏิกิริยา

ปริมาณของก๊าซ CO ที่ผ่านเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโลหะ ดังรูปที่ 3.3 เมื่อโลหะดูดซับก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์จนหมดแล้ว ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยากับปริมาณก๊าซที่ออกมาจะเท่ากัน สามารถวัดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้โดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟี คำนวณหาปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ถูกดูดซับไปจะได้ว่า

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

โดยที่

m = จำนวนโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ถูกดูดหรือหายไป

N = ตัวเลขอาโวกาโดร เท่ากับ  $6.02 \times 10^{23}$

S = พื้นที่ผิวของอะตอมของโลหะพื้นที่ผิว (ขึ้นอยู่กับโลหะแต่ละชนิด)

$N_s$  = จำนวนอะตอมของ โลหะที่พื้นที่ผิวซึ่งจำเป็นในการดูดซับ

1 โมเลกุลของ ก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์

$W$  = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\text{พื้นที่ผิวของ โลหะทั้งหมด} = \frac{n\pi d^2}{2} = S_m N_s \quad (3.23)$$

โดยที่  $d$  = เส้นผ่านศูนย์กลางของ โลหะ

$n$  = จำนวนเม็ดโลหะทั้งหมด

ค่า  $n$  สามารถคำนวณได้ถ้ารู้ความหนาแน่นของ โลหะ กล่าวคือ

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

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

แทนค่า  $n$  ลงในสมการ (3.23)

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

โดย สมมุติว่า โลหะมีลักษณะ เป็นครึ่ง ทรงกลมและมีขนาด เท่ากัน

### 3.2 การหาปริมาตรของรูพรุนหรือช่องว่างของรูพรุน (Pore volume หรือ Void volume)

การหาปริมาตรของรูพรุนโดยชั่งน้ำหนักของตัวรองรับ และน้ำหนักของตัวรองรับที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติมของเหลวที่ทราบความหนาแน่น เช่น น้ำ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ หรือสารไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เข้าไปในรูพรุน โดยให้ของเหลวค่อย ๆ เข้าไปในรูพรุน แล้วนำเอาของเหลวที่เกินพอกที่อยู่นอกรูพรุน นำไปชั่งน้ำหนัก

ถ้าให้  $W_w$  = น้ำหนักของตัวรองรับที่ของเหลวอยู่ในรูพรุน, กรัม

$W_d$  = น้ำหนักของตัวรองรับที่ไม่มีของเหลวอยู่ในรูพรุน, กรัม

$\rho_L$  = ความหนาแน่นของ ของเหลวที่ใช้, กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

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

### 3.3 การแจกแจงของขนาดของรูพรุน (Pore size distribution)

การแจกแจงขนาดของรูพรุน เป็นวิธีดั้งเดิมที่ใช้คาดคะเนประสิทธิภาพการแพร่ (effective diffusivity) ในการแพร่ของโมเลกุลของสารเริ่มต้นเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีที่ใช้ในการหา มี 2 วิธีคือ วิธีแรกเป็นการดูดซับทางกายภาพของก๊าซ ซึ่งใช้กับรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 60 นาโนเมตร และวิธีที่สองคือการทะลุทะลวงของปรอทซึ่งใช้กับรูพรุนขนาดใหญ่กว่า 3.5 นาโนเมตรขึ้นไป อย่างไรก็ตามเนื่องจากความซับซ้อนของลักษณะของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถอธิบายได้ทางคณิตศาสตร์ และยิ่งไปกว่านั้นยังทำให้เกิดความไม่แน่นอนในการออกแบบตามปฏิกรณ์เคมี อย่างไรก็ตามวิธีแบบจำลอง (model) ที่ใช้บอกอัตราการแพร่ของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์จะใช้แบบจำลองโดยทั่ว ๆ ไปคือรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบรูปทรงกระบอก ซึ่งสามารถหาขนาดและปริมาตรของรูพรุนได้

#### 3.3.1 การดูดซับทางกายภาพของก๊าซ

การวัดจำนวนของก๊าซที่ถูกดูดซับ หรือที่หลุดออกวัดจากความดันที่ลดลงซึ่งจะนำไปใช้สำหรับบอกขนาดของรูพรุน จากหลักการที่ว่าความดันที่เกิดจากการควบแน่นในรูพรุนแคบ ๆ จะเกิดที่ความดันที่ต่ำกว่าความดันไออิ่มตัวของตัวรองรับก๊าซที่นิยมใช้คือ ก๊าซไนโตรเจน จากสมการของเคลวิน (Kelvin) สำหรับการเปลี่ยนแปลงความดันไอกับพื้นที่ผิวโค้งในหลอดคะพิลารีที่ปิด

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

$P$  = ความดันไอของของเหลวเหนือพื้นที่ผิวโค้ง

$P_0$  = ความดันไอของของเหลวเหนือพื้นที่ผิวระนาบ

$\sigma$  = แรงตึงผิวของตัวรองรับของเหลว

$V_m$  = ปริมาตรโมลแลล (molal volume) ของตัวรองรับของเหลว

$\theta$  = มุมสัมผัส

$r_k$  = รัศมีเคลวิน หรือรัศมีของผิวโค้ง (มีเครื่องหมายบวกสำหรับพื้นที่ผิวที่มีลักษณะเว้า)

$r_c$  = รัศมีทางกายภาพของรูพรุนรูปทรงกระบอก

$R$  = ค่าคงที่ของก๊าซ

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์

พิจารณามุมที่สัมผัส เนื่องจากกาชกับรูพรุนในกรณีที่ใช้กาชไนโตรเจน  $\cos\theta = 1$  และชั้นที่ถูกดูดซับที่ความหนา  $t$  จะอยู่บนคะฟิลลาร์ที่ไม่ถูกเติมทั้งหมด โดยตั้งสมมุติฐานว่า รัศมีของส่วนโค้งที่รูพรุนที่ไม่ถูกเติมไม่ใช่รัศมี  $r_c$  ที่แท้จริง แต่จะค่อย ๆ ลดลงเนื่องจากการดูดซับจะหนาขึ้นและนั่นคือ  $r_k = r_c - t$  และรัศมีวิกฤติ (critical radius)  $r_c$  จะมีสัมพัทธ์กับความดันที่ลดลงคือ

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

การบอกการแจกแจงขนาดของรูพรุนพิจารณาการเพิ่มของความดันและปริมาตรของรูพรุนที่มีรัศมีระหว่าง  $r_c$  กับ  $r_c + \Delta r_c$  ที่มีคอนเดนเซทอยู่เต็มในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นเป็น  $\Delta t$  ปริมาตรของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับคือ  $v_r \Delta r_c$  ดังนั้น

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

เทอมแรกทางขวามือของสมการคือปริมาตรของกาชไนโตรเจนที่อยู่ในรูพรุนจนเต็มที่มีค่าความดันวิกฤติของค่า  $P/P_0$

เทอมที่สองการเพิ่มปริมาตรของชั้นที่ถูกดูดซับในเทอมที่อื่นก็เกิดเป็นพื้นที่ผิวทั้งหมดของรูพรุนที่ยังไม่เต็ม ค่าที่ถูกอินทิเกรตได้วัดเป็นพื้นที่ผิว  $S_{cum}$  เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟด้วย BET ค่าที่ได้จะต่ำกว่า ตารางที่ 3.2 เป็นความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับของไนโตรเจนบนสารไม่มีรูพรุนเป็นฟังก์ชันกับค่า  $P/P_0$

$P/P_0$	Thickness $t$ ,* nm		
	Cranston and Inkley (1957)	deBoer et al. (1966)	Gregg and Sing (1967)
0	0		
0.05	0.339		12
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  $N_2$  adsorbed divided by the BET area.

ตารางที่ 3.2 ความหนาของชั้นที่ถูกดูดซับบนสารไม่มีรูพรุนกับค่า  $P/P_0$  (7)

### 3.3.2 การทะลุทะลวงของปรอท

ใช้หลักที่ว่าปรอทมีแรงตึงผิวสูง และจะไม่เปียกที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นความดันที่ละติ้นปรอท ให้เข้าไปในรูพรุนซึ่งจะขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุน รูพรุนที่มีขนาดเล็ก จะใช้ความดันมาก การหาการแจกแจงขนาดของรูพรุนจะวัดปริมาตรของปรอทที่เข้าไปที่ความดันต่าง ๆ ถ้าตั้งสมมติฐานว่าลักษณะของรูพรุนเป็นทรงกระบอกมุมสัมผัสระหว่างของเหลวกับของแข็งเป็น  $\theta$  ซึ่งมากกว่า  $90$  องศา แรงที่ต้านทานตามแนวเส้นรอบวง จะเท่ากับ  $-2\pi r \sigma \cos\theta$  และความดันภายนอกที่ตรงข้ามกับแรงนี้เท่ากับ  $\pi r^2 P$  ถ้าแรงทั้งสองนี้เท่ากันจะได้ว่า

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

ตามหลักการของลิตเตอร์และเดรก (Ritter and Drake, 1945) พบว่ามุมระหว่างปรอทกับวัสดุอื่นจะกว้างและอยู่ในช่วง  $135-142$  องศา และแนะนำว่าค่าเฉลี่ยตามปกติที่ใช้คือ  $140^\circ$  ถ้าแรงตึงผิวของปรอทคือ  $0.48$  นิวตันต่อเมตรและมุมเป็น  $140^\circ$  สมการ (3.29) จะได้เป็น

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

โดยที่  $r$  เป็นรัศมีของรูพรุนหน่วยเป็นนาโนเมตร และความดันมีหน่วยเป็นบรรยากาศ

### 3.4 การแจกแจงขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Particle-Size Distribution)

เนื่องจากขนาดเฉลี่ยและการแจกแจงขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีในเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดเบด และมีผลต่อการนอนกันและการกรองในเตาปฏิกรณ์แบบลอร์ สัดส่วนของขนาดต่าง ๆ แยกโดยการเขย่าอนุภาคนั้นบนตระแกรงที่มีขนาดมาตรฐาน ในสหรัฐอเมริกาใช้ชุดตระแกรงมาตรฐานไทเลอร์ (Tyler Standard Sieve Series) ซึ่งขนาดของตระแกรงเป็นตัวเลขเมช (meshes) ต่อนิ้ว ชั้นที่ละเอียดจะใช้ลวดทำตระแกรงที่ละเอียด ตารางที่ 3.3 แสดงถึงขนาดอนุภาคที่ตัวเลขเมชต่าง ๆ

ตารางที่ 3.3 Tyler standard sieve series (TSSS) (7)

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

### 3.5 การวัดโดยใช้เอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction)

เป็นการวิเคราะห์หาชนิดของสารประกอบในตัวอย่างผงปฏิกิริยา เนื่องจากเมื่อผ่านแสงในช่วงคลื่นเอกซเรย์เข้าไปในผลึก ระยะของแสงที่เข้าไปในช่วงอะตอมที่อยู่ใกล้กันก็จะเกิดการหักเหขึ้น แสงที่หักเหจะเป็นฟังก์ชันกับมุม  $2\theta$  โดยที่  $\theta$  คือมุมของรังสีตกกระทบกับอะตอมในแนวระนาบ เมื่อหมุนผลึกของสารไปด้วยความเร็วสูงเท่าของความเร็วเชิงมุมเมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดแสงและเครื่องรับสัญญาณระยะทางของอะตอมแต่ละชนิดไม่เหมือนกันจึงเป็นลักษณะที่สำคัญของเทคนิคนี้ และจากการที่ระยะทางใกล้ ๆ พื้นผิวของอะตอมเปลี่ยนรูปไป ทำให้พีคของเอกซเรย์กว้างขึ้น ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาขนาดของผลึกได้โดยที่

$$L = \frac{0.89\lambda}{Bc \cos\theta} \quad (3.31)$$

$L$  = เส้นผ่าศูนย์กลางของผลึก , อังสตรอม

$\lambda$  = ความยาวของคลื่นแสงเอกซเรย์ (1.542 อังสตรอม)

$\theta$  = มุมของแบรกก (Bragg angle) มีค่าเท่ากับครึ่งหนึ่งของ  
ที่ถูกสแคตเตอร์

$Bc$  = ความกว้างของเส้นที่ถูกแก้ไขที่ครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด

$$\text{โดยที่ } Bc = \sqrt{Bo^2 - Be^2}$$

$Bo$  = ความกว้างของเส้นที่วัดในหน่วยเรเดียนที่ครึ่งหนึ่งของความ  
เข้มสูงสุด

$Be$  = ความกว้างที่วัดที่ครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุดของวัตถุที่มี  
ลักษณะ เป็นผลึกที่มุมที่ถูกสแคตเตอร์เดียวกัน

### 3.6 การวัดโดยการใช้ลำแกมมาอีเลคตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscopy)

ใช้สำหรับศึกษาผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้หาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาด  
เล็กกว่า 50 ไมโครเมตร โดยที่วัตถุนั้นจะต้องเสถียรภาพที่สูญญากาศ (high vacuum) เมื่อ  
ถูกยิงด้วยอีเลคตรอนหลักของ เครื่องมือคือลำแสงของอีเลคตรอนที่ยิงไปยังผิวของตัวอย่างจะ  
ให้แสงเอกซเรย์ออกมา ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสารนั้น โดยที่ความเข้มของแสงจะเป็น  
สัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารนั้น ๆ ซึ่งสามารถใช้ออกการกระจายของอนุภาคได้

ถ้าให้  $d_i$  = ขนาดของอนุภาค

$n_i$  = จำนวนของอนุภาคที่มีขนาด  $d_i$

$$\text{ขนาดของอนุภาคเฉลี่ย} , \bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (3.32)$$

$$\text{ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยจากพื้นที่} , \bar{d}_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (3.33)$$

$$\text{ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยจากปริมาตร} , \bar{d}_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (3.34)$$