

### ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง

เดิมทีเดียว การศึกษาปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิง กระทำที่สภาวะรุนแรง เช่นศึกษาที่อุณหภูมิสูง การทำเช่นนี้มักเกิดปัญหา โดยเฉพาะในแง่ความปลอดภัย

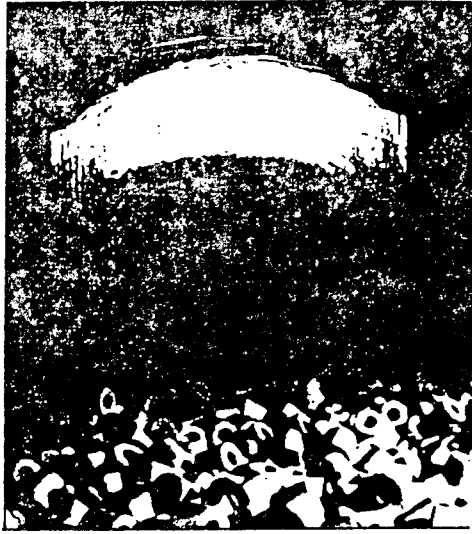
หลังจากที่มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยา และนำตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ในกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง พบว่า โลหะกรุป 8 ของตารางพีริออดิก ว่องไวเชิงปฏิกิริยา เช่น โรเดียม (Rh) รูทีเนียม (Ru), โคบอลต์ (Co), แพตทินัม (Pt), พอลเลเดียม (Pd) ฯลฯ แต่ที่นิยมมากที่สุดคือ นิกเกิล ถึงแม้ว่านิกเกิลไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาดีที่สุด แต่ด้วยเหตุผลทางเศรษฐศาสตร์ นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มากที่สุด (5)

ตัวรองรับที่ใช้ในกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง เป็นพวกออกไซด์ของเซรามิก หรือออกไซด์ที่มีพวกไฮดรอลิกซีเมนต์ (Hydraulic Cement) ผสมอยู่ ตัวอย่างออกไซด์ของเซรามิก เช่น แอลฟาอะลูมินา ( $\alpha$  alumina), แมกนีเซีย (Magnesia), แมกนีเซียอลูมิเนียมสปิเนล (Magnesium Aluminium Spinel), เซอโคเนีย (Zirconia) รูปที่ 4.1 แสดงถึงตัวอย่างของตัวรองรับเซรามิกในกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง ส่วนตารางที่ 4.1 แสดงตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิง

#### 4.1 พื้นที่ผิวของนิกเกิล (Nickel Surface) (1,2)

##### 4.1.1 การกระจายและรูปร่างของผลึก (Dispersion and Catalyst Shape)

ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล มีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวนิกเกิลมาก ในรูปที่ 4.2 แสดงการกระจายของอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเซรามิก ( $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ ) ที่มีพื้นที่ผิว  $S_{\text{BET}} \sim 1 \text{ m}^2/\text{gm}$  ผลึกนิกเกิลมีขนาด 15-150 นาโนเมตร มีการกระจายของผลึกต่ำกว่า 0.5% แต่ในกรณีที่มีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น เช่น ตัว-



รูปที่ 4.1 ตัวรองรับ เซรามิกสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิง (1)

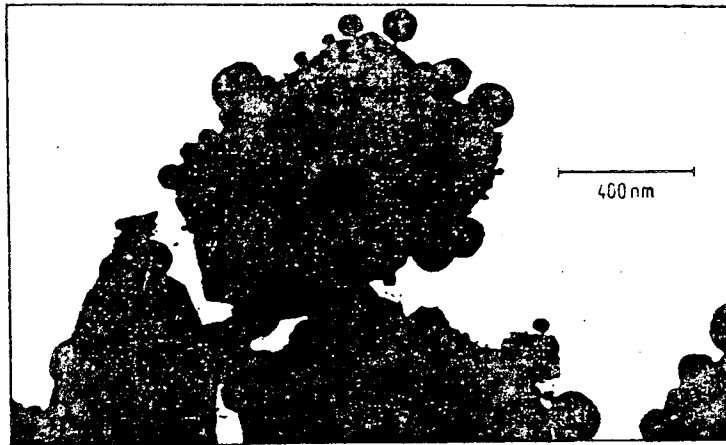
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิงที่ใช้ในอุตสาหกรรม (1)

Producer	Catalyst	Feedstock	Components/wt %						
			NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
BGC	CRG B	naphtha	79	20-21					0.75-3.3
ICI	46-1	naphtha	22	26	11		13	16	7
ICI	57-3	natural gas	12	78	—		10	(0.1)	
Topsoe	RKS-1	natural gas	15			85		(0.1)	
Topsoe	R67	natural gas/ LPG	15			85		(0.1)	
Topsoe	RKNR	naphtha	34	12	54				
UCI	C-11-9	natural gas	11-20 <sup>b</sup>						
UCI	G-56	light hydrocarbons	15-25 <sup>b</sup>						
UCI	G-90	light hydrocarbons	7-15 <sup>b</sup>						

<sup>a</sup> With the permission of British Gas Corp., Imperial Chemical Industries Ltd. and United Catalysts Inc.

<sup>b</sup> balance consists of unspecified refractory

เร่งปฏิกิริยา Ni/MgO,  $S_{BET} \sim 17 \text{ m}^2/\text{gm}$  ขนาดของผลึกนิเกิลมีขนาด 20-25 นาโนเมตร การกระจายของผลึกอยู่ในช่วง 2-5% แต่ถ้าขนาดของผลึกของนิเกิลต่ำกว่า 5 นาโนเมตร การกระจายของผลึกอาจมีค่าถึง 10%



รูปที่ 4.2 การกระจายของอิเล็กตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลบนตัวรองรับเซรามิก ( $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ ) ที่มีพื้นที่ผิว  $S_{BET} \sim 1 \text{ m}^2/\text{gm}$  (1)

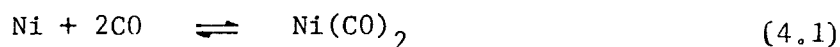
ถึงแม้ว่าความรู้เกี่ยวกับตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Active Site) น้อยก็ตาม แต่ก็ต้องมีวิธีการบอกความว่องไวเชิงปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่นิยมใช้คือ จำนวนเทอนโอเวอ ( $N_{TO}$ , Turnover Number) หรือความถี่เทอนโอเวอ ( $F_{TO}$ , Turnover Frequency) ซึ่งหมายถึงจำนวนของโมเลกุลที่ทำปฏิกิริยาต่อตำแหน่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา และความว่องไวเชิงปฏิกิริยาเฉพาะ (Specific Activity,  $r_{sp}$ ) ซึ่งอย่างไรก็ตามต้องเกี่ยวข้องกับพื้นที่ผิวที่นิเกิลอยู่เอง

#### 4.1.2 การหาพื้นที่ผิวของนิเกิล

มีวิธีการประมาณค่าของพื้นที่ผิวของนิเกิลโดยวิธีทางกายภาพได้หลายวิธี บางวิธีมีพื้นฐานมาจาก การหาขนาดของผลึกโดยวิธีเอกซ์เรย์ (X-Ray line broadening) หรือสังเกตจากอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Electron Microscope) แต่ถึงอย่างไรความแม่นยำถูกต้องในการบอกการกระจายของผลึก รวมทั้งรูปร่างของผลึกต่ำ

วิธีการที่นิยมมากที่สุดคือ วิธีการวัดโดยวิธีการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยมีหลักว่า ก๊าซแต่ละตัวถูกดูดซับทางเคมีบนโลหะบางตัวเท่านั้น เพราะฉะนั้น เมื่อต้องการหาพื้นที่ผิวของนิเกิล โดยไม่รวมพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ต้องหาก๊าซที่ถูกดูดซับทางเคมีบนนิเกิลเท่านั้น ก๊าซที่ใช้เพื่อหาพื้นที่ผิวของนิเกิลเท่าที่ทำได้ ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน ไฮ-

โคโรเจนซัลไฟด์ แต่การใช้ออกซิเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ อาจมีปัญหาเพราะออกซิเจนอาจทำให้เกิดการออกซิเดชันบนชั้นของนิเกิล ส่วนคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งถูกดูดซับบนนิเกิลอาจเกิดเป็นนิเกิลคาร์บอนิล ตามปฏิกิริยาต่อไปนี้



อีกประการหนึ่งคาร์บอนมอนอกไซด์ อาจถูกดูดซับบนตัวรองรับได้

#### 1. การดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจน

การหาพื้นที่ผิวของนิเกิลโดยการดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจน เป็นที่นิยมน้อย่างกว้างขวางอันเนื่องจาก ก๊าซไฮโดรเจนไปเกาะบนนิเกิลเป็นไปอย่างง่ายดาย เพียงชั้นเดียว ( $\text{H}:\text{Ni} = 1:1$ ) เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่ง โดยวิธีการดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจน และวิธีการของเบท (BET Method) เห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่งจากวิธีการดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจนให้ค่าเท่ากับ  $6.2 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ซึ่งใกล้เคียงกับค่าเฉลี่ยของพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่งโดยวิธีของเบท คือ  $6.5 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ค่านี้ถือว่ามีกระจายของระนาบ (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  $1.54 \times 10^{19}$  อะตอม/เมตร<sup>2</sup>

ระบบไฮโดรเจน-นิเกิล เป็นระบบที่ค่อนข้างซับซ้อน เพราะว่าก๊าซไฮโดรเจนมีอยู่หลายสภาพ (Different hydrogen state) ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ฮิสเทอรีซิส

เซลวูด (Selwood) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเกาะบนตัวรองรับ (Supported Catalyst) และได้แสดงว่าค่าอัตราส่วนของ  $\text{H}:\text{Ni}$  ( $\text{H}:\text{Ni}$  Stoichiometry) ที่เกิดการดูดซับทางเคมี คงที่ตลอดช่วงการดูดซับ ( $\text{H}:\text{Ni} = 1:1$  ในกรณีที่ค่าเฉลี่ยของพื้นที่ผิวนิเกิล 1 ตำแหน่งมีค่าเป็น  $6.5 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup>)

ในปัจจุบันนี้ มีการได้เทียบกันในสภาวะการเกิดการดูดซับทางเคมี และได้นิยามคำว่า "ชั้นที่อิ่มตัว" (Saturation layer) ของก๊าซไฮโดรเจนขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม นิยามของชั้นที่อิ่มตัวยังไม่ชัดเจน แต่ในแง่ปฏิบัติหมายถึงพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่งตั้งแต่  $6 \times 10^{-2}$  ถึง  $6.7 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ขณะนี้ค่าที่ยอมรับของพื้นที่ผิวของนิเกิลหนึ่งตำแหน่ง มีค่า  $8.9 \times 10^{-2}$  นาโนเมตร<sup>2</sup> ตามวิธีการศึกษาของนอร์ (Knorr) และโพเนค (Ponec) ซึ่งถือว่าเป็นวิธีการประมาณค่าได้ใกล้เคียงที่สุด โดยตั้งอยู่บนข้อสันนิษฐานที่ว่า การดูดซับทางเคมีที่เกิดขึ้นอย่าง

รวด เร็วบนโครงสร้างของพื้นที่ผิวที่รูแน่นอน (A Well defined surface structure)

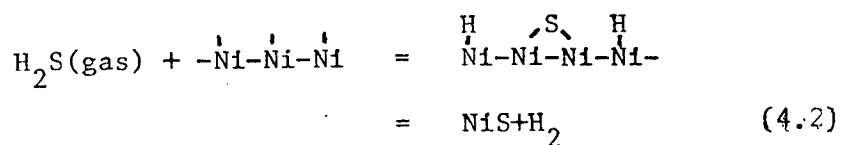
การหาพื้นที่ผิวของนิเกิล โดยวิธีต่างๆ แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลโดยวิธีต่างๆ (1)

	Total adsorption capacity $10^{-6}$ gm atom per gm	Reversible adsorption %	Estimated area $m^2 gm^{-1}$	$d_{Ni}$ nm
H <sub>2</sub> chemisorption room temp.	4.68	39	0.18	270
H <sub>2</sub> chemisorption 201 K	4.78	25	0.19	260
H <sub>2</sub> S chemisorption 773 K	3.13	-	0.23	240
X-RAY				100-120

## 2. การดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์

ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นสารประกอบกัมมะถันที่อยู่ตัวในสภาวะของปฏิกิริยา สติมรีฟอร์มมิง มีลักษณะเป็นพิษอย่างร้ายแรงต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จึงนิยมนำมาใช้ในการหาพื้นที่ผิวของนิเกิล การดูดซับทางเคมีของก๊าซนี้บนนิเกิลเกิดขึ้นได้เร็ว แม้ที่อุณหภูมิต่ำ เดนเบส-เทิน (Den Besten) และ เชลวูด ได้สรุปผลจากการทดลองว่า ลักษณะการดูดซับทางเคมีของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล ที่อุณหภูมิ 0-115 °ซ คือ



ข้อสรุปนี้ ได้รับการยืนยันจากซาเลค (Saleh) มุลเลอร์ (Muller) และจีเบอท์ (Gibert) ซึ่งหมายถึงว่า ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ ต้องเกาะบนนิเกิล 3 ตำแหน่ง นอกจากนี้ ซาเลคได้เสนอเพิ่มเติมว่าในช่วงอุณหภูมิ -80 °ซ ถึง 0 °ซ แต่ละโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ใช้ในนิเกิล 3 ตำแหน่งนั้น ได้มีการแตกหักของโมเลกุลก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยได้ HS แรดิคอล (HS Radical) และ H แรดิคอล ซึ่ง HS แรดิคอลเกาะตำแหน่งที่ 1 แต่จะกีดกันตำแหน่งที่ 2 ส่วน H แรดิคอลเกาะบนตำแหน่งที่ 3 นั่นคือ ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ 1 โมเลกุล คงใช้ในนิเกิล 3 ตำแหน่งนั่นเอง

อัตราส่วนระหว่างความดันของก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ต่อก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีค่า

ตั้งแต่  $1-10 \times 10^{-6}$  ถึง  $100-1000 \times 10^{-6}$  จะทำให้เกิดการดูดซับที่คงตัวที่สุด ซึ่งถ้าสูงกว่านี้ นิเกิลซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นหลุดออกไป

ภายหลังมีการนำการวิเคราะห์ทางรังสีเคมี (Radio Chemical Analysis) มาช่วยเพื่อหาองค์ประกอบของชั้นที่อึดตัว ได้พบว่าที่ระนาบ (100) มีกัมมันตภาพ  $44.5 \times 10^{-9}$  กรัมของกัมมันตภาพต่อ 1 ตารางเซนติเมตรของนิเกิล ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนของอะตอมกัมมันตภาพต่ออะตอมของนิเกิลคือ 1.5 แต่ถ้าเป็นระนาบ (111) โครงสร้างจะยุ่งยากมากขึ้น ชั้นที่อึดตัวจะมีค่าของอัตราส่วนของอะตอมกัมมันตภาพต่ออะตอมของนิเกิล ลดลงเหลือ 0.4 อันเนื่องมาจากความหนาแน่นของระนาบ (111) เพิ่มขึ้น

#### 4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของพื้นที่ของนิเกิล (Factors Influencing of Nickel Surface)

(1,2)

##### 4.2.1 ปริมาณของนิเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Nickel Content)

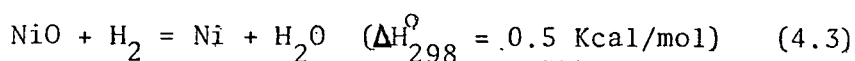
พื้นที่ผิวของนิเกิล โดยทั่วไปแล้ว เพิ่มขึ้นตามปริมาณของนิเกิลที่เพิ่มขึ้น แต่แนวโน้มของการกระจายของนิเกิลกลับลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของนิเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา

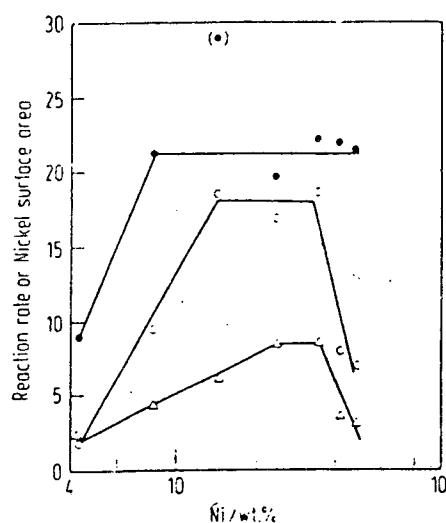
การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีเฉพาะ อาจทำให้การกระจายของนิเกิลสูงทั้งที่ปริมาณของนิเกิลสูง แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นสิ่งที่ควรมองถึงคือ ผลของความร้อนต่อการรวมตัวของอนุภาคของนิเกิล อันเป็นข้อจำกัดในการเพิ่มปริมาณของนิเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่ง ให้ค่าปริมาณของนิเกิลบนตัวเร่งปฏิกิริยาค่าหนึ่งที่เหมาะสม เพื่อให้ได้พื้นที่ผิวของนิเกิลตามตัวอย่างแสดงในรูปที่ 4.3

##### 4.2.2 การทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอ่อนไหวในเชิงอุตสาหกรรม (Activation)

ตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่ใช้ในอุตสาหกรรม สามารถทำให้มีความอ่อนไหวในเชิงปฏิกิริยาได้หลายวิธี โดยใช้สารรีดิวซิง (Reducing Agent) ต่างกัน เช่น ไฮโดรเจน, แอมโมเนีย เพียงอย่างเดียวหรือเติม ไนโตรเจน หรือไอน้ำลงไปด้วย ซึ่งวิธีการรีดักชันต่างกัน จะให้พื้นที่ผิวของนิเกิลและ% ของนิเกิลที่ถูกรีดิวซ์ต่างกันด้วย

ปฏิกิริยารีดักชัน





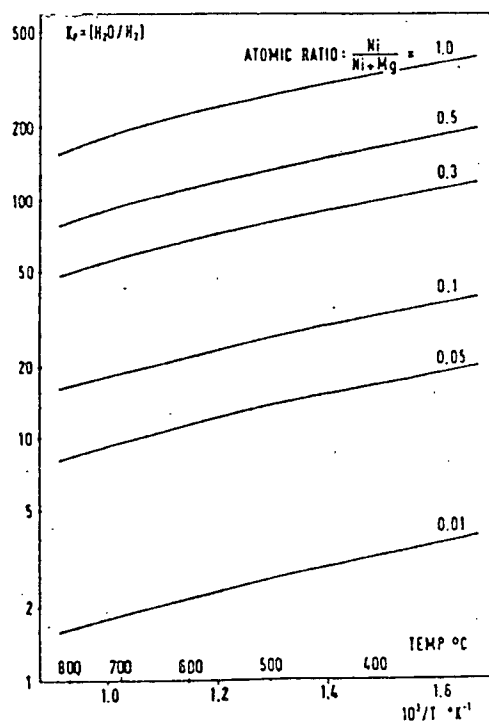
รูปที่ 4.3 อิทธิพลของปริมาณของนิกเกิลบนตัวรองรับต่างๆที่มีต่อพื้นที่ผิวและความว่องไวเชิงปฏิกิริยา

ของปฏิกิริยาอี เรนสตีมรีฟอร์มมิง

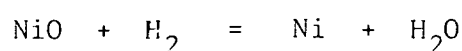
สภาวะการทดลอง

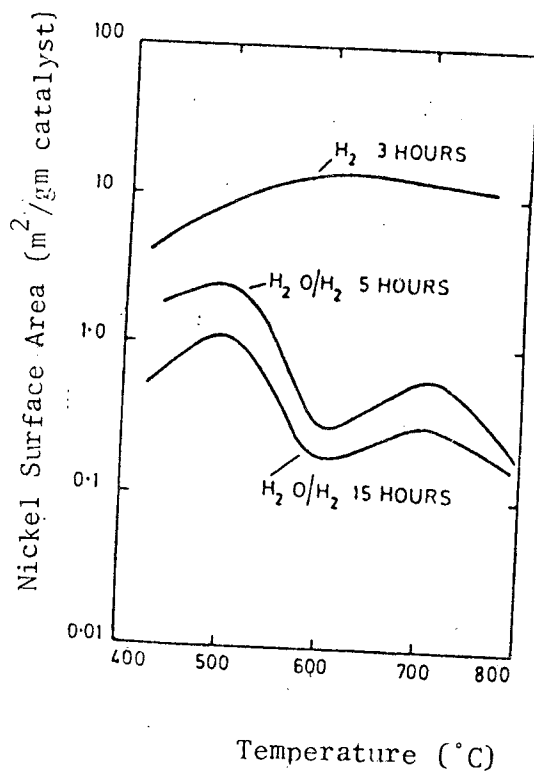
$H_2O/C = 4$ ,  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 10$ , ความดัน = 0.1 เมกะปาสคาล, อุณหภูมิ 773 ค

- Ni/MgO (ตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังปล่อยทิ้งไว้นานในสภาวะของกระบวนการ)
- Ni/MgO (ไม่เกิดการรวมตัวกันของผลึกเนื่องจากความร้อน)
- ▲ Ni/ตัวรองรับอื่น (ตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลังปล่อยทิ้งไว้นานในสภาวะของกระบวนการ)



รูปที่ 4.4 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (1)





รูปที่ 4.5 การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบด้วยนิกเกิล โดยดูอิทธิพลของสภาวะต่างๆที่มีต่อพื้นที่ผิวของนิกเกิล (25% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา ที่ความดัน 1 บรรยากาศ) (1).



โดยที่ค่าคงที่สมดุล  $K = P_{H_2O}/P_{H_2}$  เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ เพียงเล็กน้อยดังแสดง  
 ในรูป 4.4 ส่วนตารางที่ 4.3 แสดงถึงวิธีการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอ่อนวไนในเชิงเคมีต่างกัน  
 ทำให้นิเกิลที่ถูกรีดิวซ์และพื้นที่ผิวของนิเกิลต่างกันออกไป

ตารางที่ 4.3 อิทธิพลของตัวแปรต่อพื้นที่ผิวของนิเกิลและ % นิเกิลที่ถูกรีดิวซ์ระหว่างการทำให้  
 ตัวเร่งปฏิกิริยาอ่อนวไนในเชิงปฏิกิริยา (1)

Experiment No.	Atmosphere during		Content of reduced Ni/ wt. %	Ni area/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
	heating	activation		
1	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	23.9	6.8
2	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	24.4	5.4
3	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	24.6	4.6
4	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> = 3	22.6	3.7
5	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> = 3	23.0	2.7

จากตารางที่ 4.3 เห็นได้ว่าพื้นที่ผิวของนิเกิล มีค่าสูงสุด เมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเพียง  
 อย่างเดียวทั้งช่วงอุ่นตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วงรีดักชัน แต่ถ้าใช้ไอน้ำช่วยในช่วงอุ่นและช่วงรีดักชัน  
 ทำให้พื้นที่ผิวของนิเกิลลดลง

จากการศึกษาพออธิบายได้ว่า เหตุที่ไอน้ำทำให้พื้นที่ผิวลดลงเพราะ ไอน้ำออกซิไดซ์  
 นิวเคลียส (Nuclei) ที่มีขนาดเล็กที่สุดของนิเกิล ทำให้จำนวนนิวเคลียสหรือจำนวนผลึกของนิเกิล  
 ลดลง นั่นคือพื้นที่ผิวของนิเกิลลดลง

แต่ในทำนองกลับกัน การใช้ไอน้ำหรือไฮโดรเจนช่วยในช่วงอุ่นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้  
 อัตราเร็วของการรีดักชันเพิ่มขึ้น นั่นคือ% ของนิเกิลที่ถูกรีดิวซ์เพิ่มขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปเมื่อถูกทำให้อ่อนวไนในเชิงปฏิกิริยา จะไม่ถูกออกซิไดซ์อีกเมื่อใช้  
 อัตราส่วนความดันย่อยของไอน้ำต่อความดันย่อยของไฮโดรเจนประมาณ 10-20 ในช่วงรีดักชัน  
 สำหรับการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่ใช้ในกระบวนการสตีร์ฟอร์มมิงที่ความดัน 1 บรรยากาศ

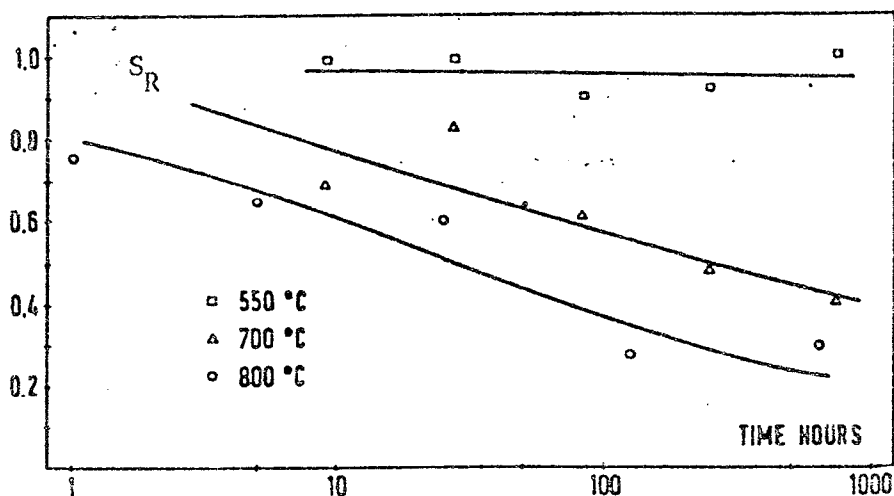
$P_{H_2O}/P_{H_2}$  ควรน้อยกว่า 15

จากการศึกษาปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มมิง สภาวะที่เหมาะสมในการรีดักชัน NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 คือที่อุณหภูมิ 600 °C เวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในรูป 4.5

4.2.3 การรวมตัวของนิเกิลเนื่องจากความร้อน (Sintering)

การรวมตัวของผิวนิกเกิลเนื่องจากความร้อนทำให้พื้นที่ผิวของนิเกิลลดลง อันเนื่องมาจากการกระจายลดลง ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลงด้วย ในรูปที่ 4.6 แสดงถึงลักษณะการรวมตัวของผลึกเนื่องจากความร้อน จากการศึกษา นิเกิลรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน ก็ต่อเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงกว่า อุณหภูมิแทมแมน (Tamman Temperature) อุณหภูมิแทมแมนของนิเกิลประมาณ 600 °ซ แต่การเคลื่อนที่ของนิเกิลเริ่มสังเกตเห็นที่อุณหภูมิฮัตติง (Huttig Temperature) ซึ่งประมาณ 300 °ซ

การบอกว่าการรวมตัวของผลึกโดยความร้อนมากหรือน้อยแสดงด้วย "องศาการรวมตัว" (The degree of sintering,  $S_R$ ) คืออัตราส่วนของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดการรวมตัวของผลึกต่อพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เกิดการรวมตัวของผลึก เนื่องจากความร้อน ซึ่งถ้าดูในรูปที่ 4.6 ที่ 550 °ซ  $S_R = 1$



รูปที่ 4.6 การรวมตัวกันของผลึกนิเกิลเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.3 ตัวรองรับ (Support) (1, 2e)

ตัวรองรับที่ใช้ในกระบวนการสตีร์ฟอร์หมิง ใช้ทั้งอะลูมินา ซิลิกา แมกนีเซียม แต่ไม่ควรให้พื้นที่ผิวสูง มิฉะนั้นแล้วอาจเกิดปัญหาเกี่ยวกับการรวมตัว เนื่องจากความร้อน, การหดตัว, การเปลี่ยนแปลงสภาพตัวรองรับที่อุณหภูมิต่ำ ยิ่งถ้าในระบบมีความดันย่อยของไอน้ำสูง จะ

สามารถทำลายคุณสมบัติที่ดีของตัวรองรับ

ตัวรองรับที่เป็นซิลิกา มีข้อเสียที่ว่า สามารถระเหยเป็น ซิลิกาเตตราไฮดรอกไซด์ ( $\text{Si(OH)}_4$ ) ที่อุณหภูมิสูงและความดันย่อยของไอน้ำสูงได้ เหตุนี้เองทำให้ไม่นิยมใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับในภายหลัง

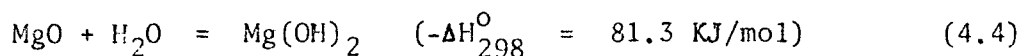
ตัวอย่างตัวรองรับที่ใช้ในปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มันิง แสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ตัวอย่างของตัวรองรับที่ใช้ในปฏิกิริยาสตีร์ฟอร์มันิง (35, 36)

Type	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{gm}$ )	Total Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{gm}$ )
T-372 Alumina	3.0	0.26
T-373 Alumina	3.1	0.30
T-375 Alumina	3.1	0.27
SA-3232 Alumina	30	0.62-0.68
SA-3235 Alumina	12	0.62-0.68

โดยปกติมักมีการเติมพวกอัลคาไล ซึ่งทำหน้าที่เป็นโพรโมเตอร์ (Promotor) ลงไปในตัวรองรับด้วย เพื่อกำจัดการเกิดคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อัลคาไลอาจหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ก็สามารถป้องกันได้โดยการเติมสารประกอบที่เป็นกรดลงไป นอกจากนี้ อัลคาไลอาจทำปฏิกิริยากับตัวรองรับ เช่น อะลูมินา ทำให้ความแข็งแรงของตัวรองรับลดลง

ในกรณีที่ตัวรองรับมี แมกนีเซียมเป็นส่วนผสม แมกนีเซียมช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับทนต่ออุณหภูมิสูง แต่มีข้อเสียคือ แมกนีเซียมองไวต่อไอน้ำที่อุณหภูมิต่ำเกิดไฮดรอกไซด์ ดังปฏิกิริยา



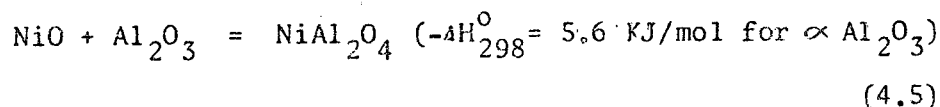
ปฏิกิริยานี้สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกได้ เพราะเกิดการขยายตัวของปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความดันย่อยของไอน้ำที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยานี้ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิแสดงในรูป 4.7 เห็นได้ชัดว่า ปฏิกิริยานี้ไม่เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 620°C จากการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้ เห็นได้ว่า แมกนีเซียมทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่กลั่นตัวในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับความชื้นสัมพัทธ์ การเกิดไฮดรอกไซด์ เป็นปัญหาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี

แมกนีเซียมอยู่ในตัวรองรับ เมื่อต้องเกี่ยวข้องกับน้ำ โดยเฉพาะใกล้อุณหภูมิจุดควบแน่น (เส้นประ  
ในรูป 4.7)

#### 4.3.1 ปฏิกริยาระหว่างนิเกิลกับตัวรองรับ

ในสภาวะที่อุณหภูมิสูง นิเกิลในตัวเร่งปฏิกริยาสามารถทำปฏิกริยากับตัวรองรับ  
เช่น อะลูมินา ได้ แม้แต่ แอลฟาอะลูมินา ซึ่งเป็นอะลูมินารูปที่เฉื่อยที่สุดก็ตาม

ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น



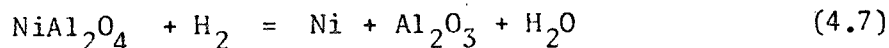
โดยทั่วไปนิเกิลอะลูมิเนตเกิดขึ้นได้อุณหภูมิต้องสูงกว่า 700 °ซ เช่นเดียวกัน  
นิเกิลออกไซด์สามารถทำปฏิกริยากับแมกนีเซียมออกไซด์ได้ในกรณีที่ตัวรองรับมีแมกนีเซียมออกไซด์  
ผสมอยู่ ดังปฏิกริยา



ที่อุณหภูมิสูง จะมีลักษณะสีเขียว เพราะเกิดระนาบ (113) ของสารละลาย  
ของแข็ง (Solid Solution) และถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น ความเป็นผลึกลดลง

#### 4.3.2 การรีดักชัน

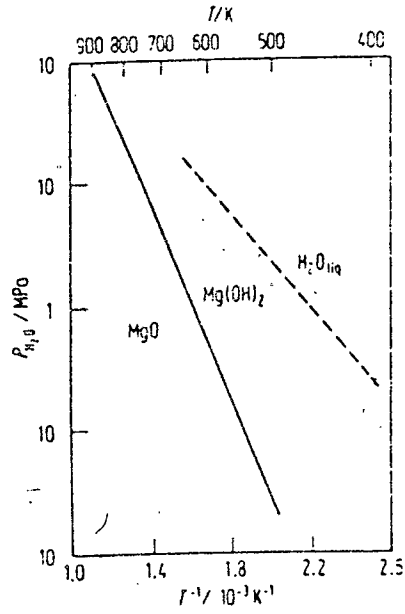
ในกรณีที่ จะทำการรีดักชันนิเกิลอะลูมิเนต ต้องทำในสภาวะที่รุนแรงกว่านิเกิล  
ออกไซด์ ผลที่ตามมา การเกิดรวมตัวของผลึกเนื่องจากความร้อนอย่างมาก ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นคือ



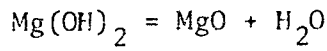
ในรูปที่ 4.8 แสดงถึงค่าคงที่สมดุลของปฏิกริยาที่ (4.7)

รูปของอะลูมินาหลังจากนิเกิลอะลูมิเนตถูกรีดิว มักเป็น แกมมา หรือ เดลตา-  
อะลูมินา ซึ่งต่อมาจะเปลี่ยนเป็น แอลฟาอะลูมินาในที่สุด

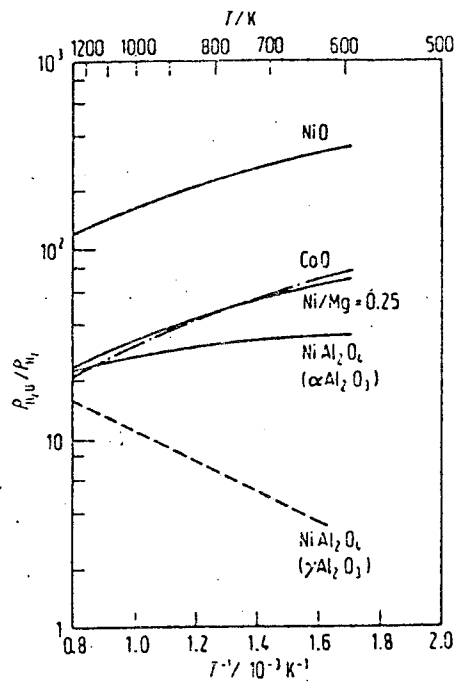
การที่สามารถเข้าใจหลักการพื้นฐานของตัวเร่งปฏิกริยาจะสามารถเข้าใจ  
ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ดีขึ้น ซึ่งสามารถช่วยแก้ปัญหาที่อาจเกิดขึ้นในขณะปฏิบัติกริยาได้



รูปที่ 4.7 ค่าความดันย่อยไอน้ำที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยา



เส้นประ เป็นความดันของไอน้ำอิ่มตัว (Saturated Steam)



รูปที่ 4.8 ค่าคงที่สมดุลของการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา