หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยานับว่ามีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมเคมีเป็นอย่างมาก ซึ่งเห็นได้ชัดว่า หลังจากมีการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ มีอุตสาหกรรมเคมีเกิดขึ้นตามมามากมาย ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยให้เกิดภาวะเหมาะสมยิ่งขึ้นของปฏิกิริยา ลดภาวะการเสี่ยงอันตราย ลดต้นทุน ฯลฯ

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งเป็น 2 พวกใหญ่ๆ คือ

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

ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดแสดงในตารางที่ 3.1

3.1 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในอุตสาหกรรม (15)

อาจกล่าวได้ว่า การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในอุตสาหกรรมเคมี มีครั้งแรกในปี พ.ศ. 2289 เมื่อมีการเติม ไนตริกออกไซด์ (NO) ลงในปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) และที่สำคัญที่สุดคือ การนำแพทตินัม (Pt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ หลังจากนั้นก็มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างกว้างขวาง

ในรูปที่ 3.1 แสดงถึงลำดับขั้นของการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงอุตสาหกรรม ส่วนตารางที่ 3.2 แสดงถึงการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในอุตสาหกรรม

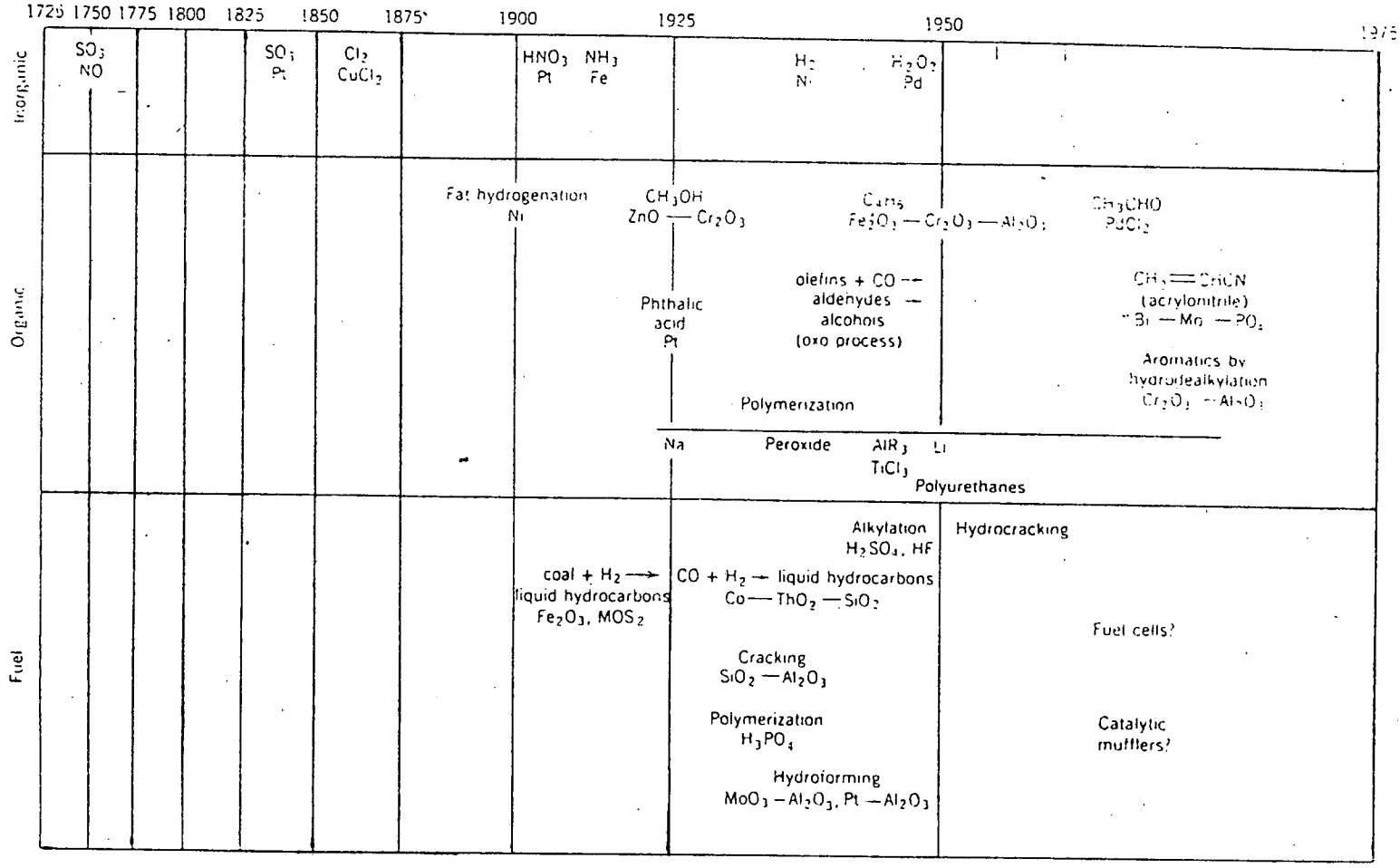
ตารางที่ 3.1 ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

Homogeneous Catalyst	Heterogeneous Catalyst
1. Catalyst and Reactants are in the same phase	1. Catalyst and Reactants are in different phase separated by a phase boundary
2. Catalyst is uniformly distributed throughout the system and the mobility of Catalyst is 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

ในอุตสาหกรรม ส่วนใหญ่แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

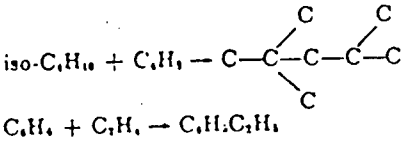
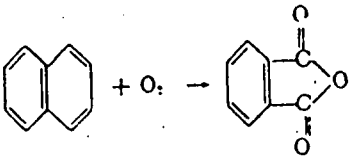
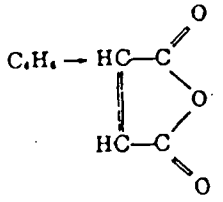
3.2 <u>ลักษณะพื้นฐานของกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์</u> (Basic feature of Heterogeneous Catalytic Process) (16,17)

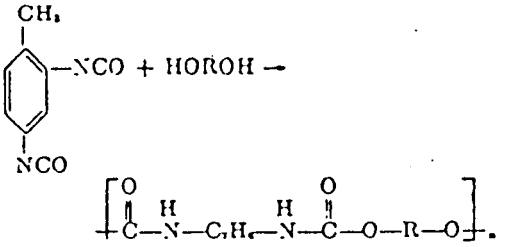
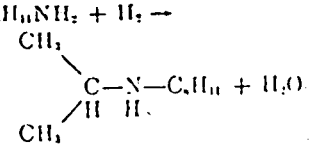
ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มาเกี่ยวข้อง แบ่งออกเป็น 7 ขั้นตอนคือ



รูปที่ 3.1 ลำดับขั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในเชิงอุตสาหกรรม (15)

ตารางที่ 3.2 กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม (15)

Process	Reaction	Catalyst
	Inorganic	
ammonia synthesis	$N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$	$Fe–Al_2O_3–K_2O$
chlorine	$HCl + O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$	$CuCl_2$
hydrogen	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$Ni–Al_2O_3$
	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Fe, Cr, O
	$CO + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Ni
hydrogen peroxide	Et anthraquinone $\xrightarrow{H_2}$ Et anthrahydroquinone $\xrightarrow{O_2}$ H_2O_2 + Et anthraquinone	Pd
sulfuric acid	$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$	Pt, V_2O_5, N oxides
	Petroleum refining	
alkylation	a. iso-C_4H_{10} + C_4H_8 — 	$AlCl_3$, H_2SO_4, HF
	b. $C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$	$AlCl_3$, $SiO_2–Al_2O_3$
cracking	a. catalytic	$SiO_2–Al_2O_3$
	b. hydrocracking	
cyclization	$C_7H_{16} \rightarrow C_6H_5CH_3 + H_2$	Cr_2O_3
desulfurization	thiophene → butane + H_2S	$CoO–MoO_3–Al_2O_3$
isomerization	n-C_4H_{10} → iso-C_4H_{10}	H_2SO_4, Pt–Al_2O_3
polymerization	butene → octene	H_3PO_4
reforming	naphthenes → aromatics + H_2, etc	$MoO_3–Al_2O_3$, Pt–Al_2O_3–halide
synthesis (Fischer-Tropsch)	$CO + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + H_2O$	Co–ThO_2–MgO kieselguhr
coal to gasoline	$C_nH_n + x\,H_2 \rightarrow C_nH_{n+x}$	Sn or Fe cpds, WS_2 or MoS_2
fuel cell	H_2 (from petroleum-derived CH_4) + O_2 → H_2O + electricity	Pt–C, Ni
	Organic chemicals	
hydrogenation		
fat	olein + H_2 → stearin	Ni
methanol	$CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$	ZnO, Cr_2O_3
aniline	$C_6H_5NO_2 + H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O$	$Cu–Cr_2O_3$
butanol	$C_4H_8O + H_2 \rightarrow C_4H_9OH$	$Ni–SiO_2$
tetrahydrofuran	$\underline{OCH{=}CH{-}CH{=}CH} \rightarrow \underline{OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	(PdO)
hydrocarbons	olefins → paraffins	W, Ni–sulfide, $CoMo–Al_2O_3$
cyclohexane	$C_6H_6 + H_2 \rightarrow C_6H_{12}$	Ni, PtO_2
dehydrogenation		
butene	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8$	$Cr_2O_3–Al_2O_3$
butadiene	$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6$	Fe_2O_3, Cu–Ni–PO_4
	$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_6$	$Cr_2O_3–Al_2O_3$
styrene	$C_6H_5C_2H_5 \rightarrow C_6H_5C_2H_3$	Ca, Ni, phosphate
benzene	$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6$	Pt–Al_2O_3
oxidation		
phthalic acid		V_2O_5
maleic anhydride		V_2O_5

Process	Reaction	Catalyst
formaldehyde	$CH_3OH \rightarrow CH_2O$ $CH_4 \rightarrow HCHO$	Pt; Ag; Cu; Fe, Mo oxides
ethylene oxide	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_4O$	Ag
acrylonitrile	$C_3H_6 + NH_3 \rightarrow CH_2{=}CHCN$	$Bi\text{–}Mo\text{–}PO_4$
acetaldehyde	$C_2H_4 \rightarrow CH_3CHO$	$PdCl_2\text{–}CuCl_2$
acetic acid	$C_2H_4 \rightarrow CH_3COOH$	HBr
polymerization		
synthetic rubber, polystyrene	$C_4H_6 + C_6H_5C_2H_3 \rightarrow$ rubber	peroxides, Na, Li
polypropylene	$n\text{-}C_3H_6 \rightarrow (C_3H_6)_n$	$Al(C_2H_5)_3\text{–}TiCl_3$
diisobutylene	$iso\text{-}C_4H_8 \rightarrow iso\text{-}C_8H_{16}$	H_2SO_4, $H_3PO_4\text{–}SiO_2$, Cu pyrophosphate
polyurethane		triethylenediamine plus stannous octoate
hydration and dehydration		
alcohols by hydration	$C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$	H_3PO_4, H_3BO_3, Al_2O_3 metal salts and H_2SO_4
acetaldehyde by hydration	$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$	H_2SO_4 + Hg salts
alcohol dehydration	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	Al_2O_3, ThO_2
butadiene by dehydration and dehydrogenation	$C_2H_5OH \rightarrow C_4H_6 + H_2O + H_2$	Al_2O_3 + ZnO
hydrolysis and esterification		
saponification of fats	$CH_2OOCC_{17}H_{35}$ … CH_2OH $CHOOCC_{17}H_{35} + H_2O \rightarrow CHOH + C_{17}H_{35}COOH$ $CH_2OOCC_{17}H_{35}$ … CH_2OH	sulfonic acid
esterification	$RCOOH + R'OH \rightarrow RCOOR' + H_2O$	different acids
CO reactions		
methanation	$CO + H_2 \rightarrow CH_4$	$Ni\text{–}Al_2O_3$
shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Ni; Co
oxidation	$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	Cu
Fischer-Tropsch	$CO + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + H_2O$	$Co\text{–}ThO_2\text{–}SiO_2$
oxo	$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2\text{—}CHO$	$HCo(CO)_4$
methanol synthesis	$CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$	Zn, Cr, Mn oxides
miscellaneous		
production of hydrocyanic acid	$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O$	charcoal + Na_2O
dehydrogenation of alcohols to aldehydes and ketones	$RCH_2OH \rightarrow RCHO + H_2$ $RCHOHR' \rightarrow RCOR' + H_2$	Zn, Cu
dimerization of acetylene	$2\ C_2H_2 \rightarrow CH{\equiv}CCH{=}CH_2$	CuCl
synthesis of phenol (Dow process)	$C_6H_5Cl + 2\ NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$ $C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$	Cu and Na oleate
vapor-phase hydrolysis process (Raschig process)	$C_6H_5 + HCl + \frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow C_6H_5Cl + H_2O$ $C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl$	Cu–Fe SiO_2
reductive amination	$CH_3COCH_3 + C_6H_{11}NH_2 + H_2 \rightarrow$ 	Raney Ni
acrylonitrile	$HC{\equiv}CH + HCN \rightarrow H_2C{=}CHCN$	
vinyl chloride	$HC{\equiv}CH + HCl \rightarrow H_2C{=}CHCl$	$HgCl_2$-C

17Δ71412

1. การถ่ายเทมวลภายนอกของสารเข้าทำปฏิกิริยาจากก้อนของไหล (Bulk fluid) ไปยังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External mass transfer of reactants from the bulk fluid stream to the external surface of the catalyst particle)

2. การถ่ายเทมวลภายในของสารเข้าทำปฏิกิริยาไปยังตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาภายในตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal mass transfer of reactants to active sites within the catalyst particle), (กรณีที่เป็นของแข็งที่มีรูพรุน)

3. การดูดซับของสารเข้าทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา (Adsorption of reactant on active sites)

4. ปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface Reaction)

5. การคายตัวของผลิตภัณฑ์ (Desorption of products)

6. การถ่ายเทมวลภายในของผลิตภัณฑ์ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal mass transfer to bulk gas stream)

7. การถ่ายเทมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์สู่ลำก้อนของของไหล (External mass transfer to bulk fluid stream)

ลำดับที่ 1,7 และ 2,6 เป็นกระบวนการที่ย้อนกลับกัน

3.3 <u>กระบวนการการดูดซับ</u> (Adsorption Process), (6,17,18,20)

การดูดซับคือการที่อะตอมหรือโมเลกุลของสารชนิดหนึ่ง ไปเกาะติดอยู่บนผิวของของแข็ง โดยเรียกอะตอมหรือโมเลกุลนั้นว่า ตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) และของแข็งว่าตัวดูดซับ (Adsorbent)

โดยทั่วไปกระบวนการการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน ส่วนกระบวนการคายตัวเป็นกระบวนการดูดความร้อน

การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) ตัวถูกดูดซับไม่เกิดปฏิกิริยาบนผิวตัวดูดซับเลย การเกาะติดเป็นไปโดยอาศัยแรงกายภาพเท่านั้น ที่สำคัญคือ แรงวานเดอวาล (Vander Waal Force) ซึ่งเป็นแรงชนิดเดียวกันกับแรงที่ทำให้เกิดการกลั่นตัวเป็นของเหลว (Liquefaction Force)

2. การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ตัวถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาบนผิวตัวดูดซับ โดยมีการแลกเปลี่ยนอิเลคตรอน ซึ่งอัตราการดูดซับจะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ และมีส่วนเกี่ยวข้องกับพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) และนี่เองที่เป็นสาเหตุที่การดูดซับทางเคมี มีชื่ออีกชนิดว่า การดูดซับแบบกระตุ้น (Activated Adsorption)

ถึงแม้ว่ากระบวนการดูดซับทางเคมี มีส่วนคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาเคมี แต่ส่วนที่แตกต่างกันคือ ปฏิกิริยาเคมีนั้นเกิดปฏิกิริยาภายในเนื้อสาร แต่การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นที่ผิวเท่านั้น

ความแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี แสดงในตารางที่ 3.3

3.3.1 ไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption Isotherm)

ลักษณะของไอโซเทอร์ม เปลี่ยนไปตามชนิดของตัวดูดซับ โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 5 ชนิด ตาม บรูเนอ เดมิง เดมิง และ เทลเลอ (Brunauer, Deming, Deming and Teller) ได้ดังต่อไปนี้ แสดงในรูปที่ 3.2

ชนิดที่ 1 เรียกไอโซเทอร์มของแลงเมียร์ (Langmuir Isotherm) โดยถือว่าการดูดซับของก๊าซบนของแข็งจำกัดเพียงชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์

ชนิดที่ 2 โดยมากใช้ในกรณีการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งสอดคล้องกับการดูดซับบนตัวดูดซับหลายๆ ชั้น จากรูปที่ 3.2 เห็นได้ว่า กราฟแบ่งเป็น 2 ช่วง มีจุดหักของเส้นโค้งคือจุด B (knees of the curve) ซึ่งเป็นจุดที่แสดงว่าเกิดการดูดซับชั้นเดียวอย่างสมบูรณ์ (บางครั้งเรียกว่า ไอโซเทอร์มรูปเอส, S Shaped Isotherm)

ชนิดที่ 3 เกิดขึ้นน้อยมาก ตัวอย่างที่ปรากฏได้แก่ การดูดซับของก๊าซไนโตรเจนบนน้ำแข็ง โดยได้มาจากหลักที่ว่า ความร้อนของการดูดซับเท่ากับหรือน้อยกว่าความร้อนของการกลายเป็นของเหลวของก๊าซ

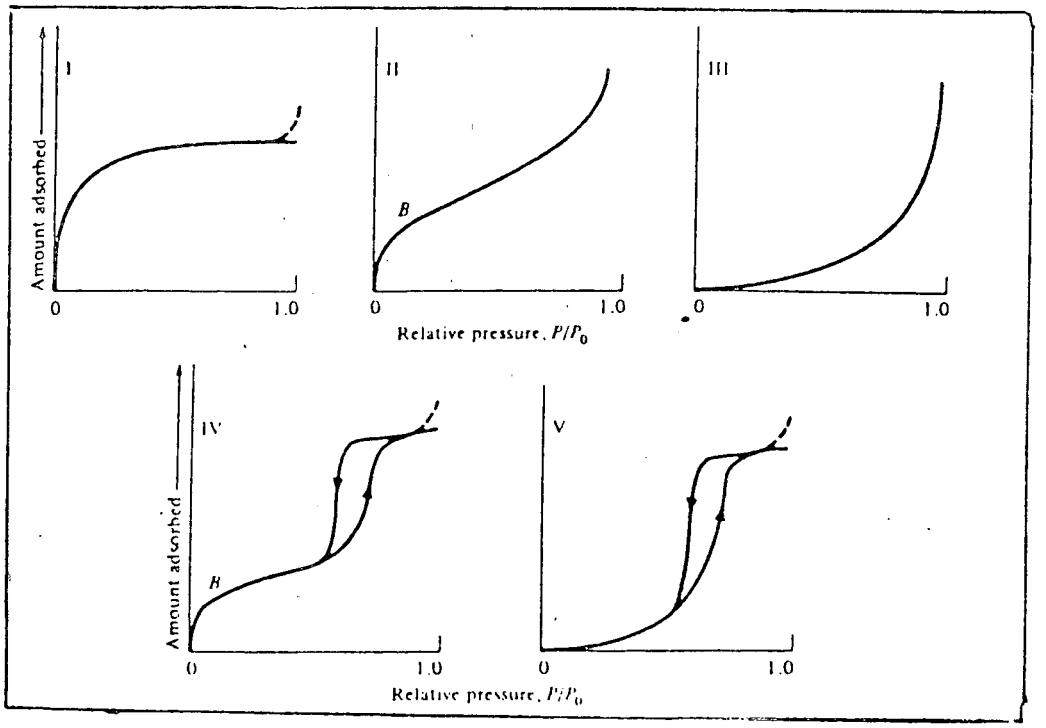
ชนิดที่ 4 และ 5 ทั้งสองชนิดนี้ เป็นผลมาจากการเกิดการควบแน่นในรูพรุน (Pore Condensation) ซึ่งทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า ฮิสเทอริซิส (Hysteresis)

3.3.2 ฮิสเทอริซิส

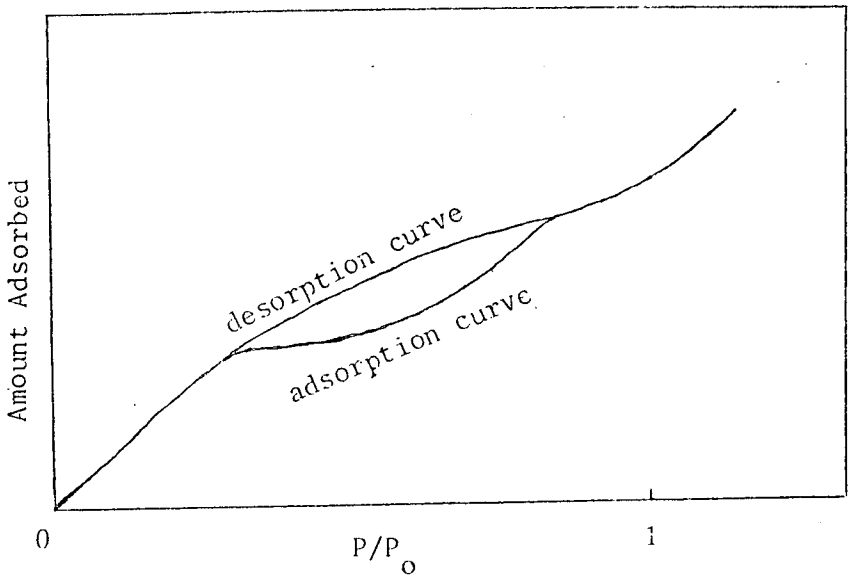
เป็นปรากฏการณ์ที่เส้นโค้งการดูดซับไม่ทับเส้นโค้งการคายตัว โดยเส้นโค้งการคายตัวอยู่สูงกว่าเส้นโค้งการดูดซับ เมื่อกำหนดความดันสัมพัทธ์ให้ (P/P_o) (Relative Pressure)

ตารางที่ 3.3 แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี (18)

Parameter	Physical adsorption	Chemisorption
Adsorbent	All solids	Some solids
Adsorbate	All gases below critical temperature	Some chemically reactive gases
Temperature range	Low temperature	Generally high temperature
Heat of adsorption	Low	High, order of heat of reaction
Rate, activation energy	Very rapid, low E	Nonactivated, low E; activated, high E
Coverage	Multilayer possible	Monolayer
Reversibility	Highly reversible	Often irreversible
Importance	For determination of surface area and pore size	For determination of active-center area and elucidation of surface-reaction kinetics



รูปที่ 3.2 ชนิดของไอโซเทอร์มการดูดซับ (6)



รูปที่ 3.3 แสดงปรากฏการณ์ฮิสเทอริซิส (6)

ปรากฏการณ์เกิดขึ้นได้เพราะ

1. เกิดการเปลี่ยนแปลงมุมสัมผัส (Contact Angle) เมื่อเกิดการดูดซับและการคายตัว

2. ถือว่าโครงสร้างของรูพรุนเป็นรูปทรงกระบอก ปากรูพรุนเล็ก แต่ข้างในใหญ่กว่า (Ink Bottle)

จากรูป 3.3 เมื่อมีการดูดซับหรือคายตัวของตัวถูกดูดซับในปริมาณเท่ากัน

$$\left(\frac{p}{p_o}\right)_{des} < \left(\frac{p}{p_o}\right)_{ads}$$

จากสมการพลังงานอิสระของกิบ (Gibbs Free Energy)

$$\Delta G_{ads} = RT \ln\left(\frac{p}{p_o}\right)_{ads} \qquad (3.1)$$

$$\Delta G_{des} = RT \ln\left(\frac{p}{p_o}\right)_{des} \qquad (3.2)$$

จะได้ $\Delta G_{des} < \Delta G_{ads}$

นั้นหมายถึงสภาพการคายตัวจะคงตัวกว่า ดังนั้นจึงใช้เส้นโค้งการคายตัวไปใช้ ในกรณีเกิดปรากฏการณ์ฮิสเทอริซิส

3.3.3 ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์

เป็นไอโซเทอร์มที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์การดูดซับทางเคมี โดยที่ตั้งข้อสมมติฐานที่ว่า

1. การดูดซับของตัวถูกดูดซับเกิดเพียง 1 ชั้นเท่านั้น

2. ความร้อนของการดูดซับไม่ขึ้นกับปริมาณของตัวถูกดูดซับบนผิวตัวดูดซับ และไม่มีแรงกระทำต่อกันระหว่างตัวถูกดูดซับที่อยู่ใกล้เคียงกัน

จากทฤษฎีจลน์พลศาสตร์ของก๊าซได้ว่า

$$N_m = \bar{N}P/(2\pi\bar{M}RT)^{\frac{1}{2}} \qquad (3.3)$$

เมื่อ N_m = จำนวนโมเลกุลที่ชนกันต่อหนึ่งตารางเซนติเมตร พื้นผิวต่อหนึ่งวินาที

$\bar{N}$ = ตัวเลขอโวกาโดร

P = ความดันของตัวถูกดูดซับ

$\bar{M}$ = น้ำหนักของโมเลกุลตัวถูกดูดซับ

R = ค่าคงที่ของก๊าซ

T = องศาเคลวิน

ถ้าให้ θ_o = สัดส่วนของพื้นที่ผิวที่ไม่ถูกปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับ

ดังนั้นจำนวนการชนซึ่งเกี่ยวข้องกับพื้นผิวที่ไม่ถูกปกคลุมด้วยตัวถูกดูดซับ

$$N_m = k_m P\theta_o \qquad (3.4)$$

$$k_m = \bar{N}/(2\pi\bar{M}RT)^{\frac{1}{2}}$$

อัตราการดูดซับ (Rate of adsorption)

$$N_{ads} = k_m P\theta_o A_1 \qquad (3.5)$$

เมื่อ A_1 = สัมประสิทธิ์การชน (โอกาสที่โมเลกุลหรืออะตอมจะถูกดูดซับ)

ส่วนอัตราการคายตัว (Rate of desorption)

$$N_{des} = N_{mo}\theta_1 \nu e^{-E/RT} = k'_d\theta_1 \qquad (3.6)$$

โดยที่ N_{mo} = จำนวนโมเลกุลหรืออะตอมที่ถูกดูดซับ เมื่อ เกิดการดูดซับหนึ่งชั้นโดยสมบูรณ์ต่อหนึ่งตารางเซนติเมตร

k_d' = ค่าคงที่ของการคายตัวในโอไซเทอร์มแลงเมียร์

θ_1 = สัดส่วนของพื้นผิวที่ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลหรืออะตอมของตัวถูกดูดซับต่อหนึ่งชั้น

E = พลังงานกระตุ้นของการคายตัว

ν = ความถี่สั่นสะเทือนของตัวถูกดูดซับ (the adsorbate vibrational frequency)

ที่สภาวะสมดุล อัตราการดูดซับ เท่ากับอัตราการคายตัว

$$k_m P \theta_o A_1 = k_d' \theta_1$$

$$\theta_o = 1-\theta_1$$

$$k_d' \theta_1 = k_m P A_1 (1-\theta_1)$$

$$\theta_1 = \frac{\frac{k_m}{k_d'} PA_1}{1 + \frac{k_m}{k_d'} PA_1}$$

$$= \frac{K_{ED} P}{1 + K_{ED} P} \qquad (3.7)$$

เมื่อ $K_{ED} = \frac{k_m}{k_d'} A_1$

K_{ED} = ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (Adsorption Equilibrium Constant)

3.4 สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยา (Rate of Equation)(6,17,21)

ในการหาสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์มาเกี่ยวข้อง ต้องกำหนดขั้นตอนหนึ่งเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา ซึ่งหมายถึงขั้นนั้นเกิดความต้านทานต่อปฏิกิริยามากที่สุด พอสรุปดังนี้

1. ความต้านทานของฟิล์มก๊าซรอบตัวเร่งปฏิกิริยา (Gas film resistance) หมายถึงกระบวนการถ่ายเทภายนอกเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา

2. ความต้านทานของการแพร่กระจายเข้าไปในรูพรุน (Pore diffusion resistance) ซึ่งหมายถึง กระบวนการถ่ายเทภายในเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา

3. ความต้านทานของปรากฏการณ์บนพื้นผิว (Surface phenomenon resistance) คือขั้นตอนที่เกิดบนพื้นผิว อันได้แก่ การดูดซับ, ปฏิกิริยาบนผิว, การคายตัว ขั้นใดขั้นหนึ่งเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา

ในกรณีความต้านทานของปรากฏการณ์บนพื้นผิวเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา นั้นถือว่า ไม่มีกระบวนการถ่ายเทภายนอกและภายในมาเกี่ยวข้อง การหาสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาต้องเขียนกลไกของปฏิกิริยาที่น่าเป็นไปได้ขึ้นมา จากนั้นก็ต้องทดสอบว่า สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาถูกต้องแค่ไหน จึงตัดสินใจว่าสมการที่ได้มายอมรับได้

ลักษณะการเขียนกลไกปฏิกิริยา รวมทั้งการหาสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา แสดงได้ดังนี้

3.4.1 <u>ปฏิกิริยาของโมเลกุลเดี่ยว</u> (Unimolecular Reaction)

เมื่อปฏิกิริยาที่ผิวเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ไม่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

$$A \longrightarrow B$$

กลไกปฏิกิริยาอาจเป็น

$$A \rightleftharpoons A^*$$

$$A^* \longrightarrow B^* \qquad \text{R.D.S}$$

$$B^* \rightleftharpoons B$$

$$\text{rate} = k\theta_A \tag{3.8}$$

ใช้ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์

$$\theta_A = \frac{K_{ED}P_A}{1 + K_{ED}P_A} \tag{3.9}$$

$$\text{rate} = k\,\frac{K_{ED}P_A}{1 + K_{ED}P_A} \tag{3.10}$$

ที่ความเค้นต่ำมาก $K_{ED}P_A << 1$

$$rate = k K_{ED}P_A \quad (3.11)$$

เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

แต่ถ้า $K_{ED}P_A >> 1$

$$rate = k \quad (3.12)$$

เป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์

เมื่อปฏิกิริยาที่ผิวเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ใช้ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์

$$k_d'\theta_A = k_m P_A(1-\Sigma\theta) \quad (3.13)$$

เมื่อ $\Sigma\theta$ = สัดส่วนบนพื้นผิวที่ถูกปกคลุมด้วยสปีชีส์ต่างๆ ในที่นี้คือ A,B

ได้ $\theta_A = K_A P_A(1-\Sigma\theta)$ (3.14)

ทำนองเดียวกัน $\theta_B = K_B P_B(1-\Sigma\theta)$ (3.15)

ดังนั้น $1-\Sigma\theta = \dfrac{1}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$

$$rate = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (3.16)$$

ในกรณีที่มีสปีชีส์มากกว่า 2 ชนิด เช่น มีการเติมตัวเป็นพิษลงไป ส่วนหารของสมการ (3.16) ต้องเติมสปีชีส์นั้นลงไปด้วย

$$rate = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_P P_P}$$

เมื่อตัวห้อย P หมายถึงตัวเป็นพิษ

3.4.2 <u>ปฏิกิริยาไมเลกุลคู่</u> (Bimolecular Molecule)

เมื่อปฏิกิริยาที่ผิวเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ได้ถูกดูดซับบนผิว

กลไกปฏิกิริยาอาจเป็น

$$A + B \longrightarrow C$$

$$A \rightleftharpoons A^*$$

$$B \rightleftharpoons B^*$$

$$A^* + B^* \longrightarrow C^* \qquad \text{R.D.S}$$

$$C^* \rightleftharpoons C$$

$$\text{rate} = k\theta_A\theta_B \tag{3.17}$$

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \tag{3.18}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \tag{3.19}$$

$$\text{rate} = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \tag{3.20}$$

ถ้า A,B ถูกดูดซับอ่อนมาก $K_A P_A, K_B P_B << 1$

$$\text{rate} = kK_A K_B P_A P_B \tag{3.21}$$

ถ้า A ถูกดูดซับอ่อนมาก แต่ B ถูกดูดซับแรงมาก $K_B P_B >> 1$, $K_A P_A << 1$

$$\text{rate} = \frac{k K_A P_A}{K_B P_B} \tag{3.22}$$

ถ้า A,B ถูกดูดซับไม่ขึ้นแก่กัน และอยู่คนละตำแหน่ง

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B}$$

$$\text{rate} = \frac{kK_AK_BP_AP_B}{(1 + K_AP_A)(1 + K_BP_B)} \qquad (3.23)$$

3.4.3 <u>สารตั้งต้นสลายตัวก่อน แล้วจึงกลายเป็นผลิตภัณฑ์</u>

$$A_2 \rightleftharpoons 2A \longrightarrow B$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยาอาจเป็นอันดับหนึ่งหรืออันดับสองขึ้นอยู่กับ การสลายตัวของ A_2 ใช้ไอโซเทอร์มของแลงเมียร์

$$k_d'\theta_A^2 = k_mP_A(1-\theta_A)^2$$

$$\theta_A = \frac{(K_AP_A)^{\frac{1}{2}}}{1 + (K_AP_A)^{\frac{1}{2}}}$$

ถ้า $\text{rate} = k\theta_A$

ได้ $$\text{rate} = \frac{k(K_AP_A)^{\frac{1}{2}}}{1 + (K_AP_A)^{\frac{1}{2}}} \qquad (3.24)$$

แต่ถ้า $\text{rate} = k\theta_A^2$

ได้ $$\text{rate} = \frac{kK_AP_A}{(1 + (K_AP_A)^{\frac{1}{2}})^2} \qquad (3.25)$$

ถ้าสังเกตดูจะเห็นว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 เทอม คือ เทอมทางจลนพลศาสตร์, ศักยภาพและการดูดซับ ดังแสดงได้เป็น

$$\text{rate} = \frac{(\text{Kinetic term})(\text{Potential term})}{(\text{Adsorption term})^n} \qquad (3.26)$$

เทอมของจลนพลศาสตร์ จะรวมตัวประกอบบนตัวคูณ(Numerator) ของสมการอัตรา-เร็วของปฏิกิริยา นอกจากเทอมของศักยภาพ เช่น จำนวนตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา , ค่าคงที่อัตราเร็ว

เทอมของศักยภาพ เป็นเทอมที่บอกสภาวะสมดุล เช่น

ปฏิกิริยา $A + B \rightleftharpoons R + S$

$$K = \frac{P_R P_S}{P_A P_B}$$

เทอมของการดูดซับ เป็นส่วนหาร (Denominator) ของสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยรวมทุกสปีชีที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

n จำนวนที่บอกว่าการดูดซับ เป็นแบบกี่ตำแหน่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่างของเทอมเหล่านี้ แสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 เทอมต่างๆ ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยใช้ไอโซเทอร์มแลงเมียร์ (6)

	Reaction			
	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R+S$	$A+B \rightleftharpoons R$	$A+B \rightleftharpoons R+S$
Kinetic term, with or without dissociation of A	kK_A	kK_A	kK_AK_B	kK_AK_B
Potential term	P_A-P_R/K	$P_A-P_RP_S/K$	$P_AP_B-P_R/K$	$P_AP_B-P_RP_S/K$
Value of n				
A undissociated	1	2	2	2
A dissociated	2	2	3	3

จากตารางที่ 3.4 ไม่ได้แสดงเทอมของการดูดซับ ซึ่งลักษณะเทอมของการดูดซับขึ้นกับว่ามีกี่สปีชีที่ถูกดูดซับ ลักษณะของเทอมของการดูดซับคือ

$$\text{Adsorption term} = (1 + \Sigma K_i P_i) \qquad (3.27)$$

ตัวอย่างของการใช้ตารางที่ 3.4

ปฏิกิริยา $A + B \rightleftharpoons R + S$

เมื่อปฏิกิริยาที่ผิวเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา ไม่มีการสลายตัวของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทุกตัวถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

เทอมของจลนพลศาสตร์	$k K_A K_B$
เทอมของศักยภาพ	$P_A P_B - P_R P_S / K$
เทอมของการดูดซับ	$1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S$
ตัวเลขยกกำลัง	2

ดังนั้นได้ว่า

$$\text{rate} = \frac{k K_A K_B (P_A P_B - P_R P_S / K)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S)^2} \qquad (3.28)$$

3.5 <u>การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์</u> (Preparation of Heterogeneous Catalyst) (6,22,23,24,25,26,27)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาถือว่าเป็นศาสตร์ที่สำคัญมากในการศึกษาเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาต้องอยู่ตัว และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับ เทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งนั้น แต่เดิมนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นศิลปะมากกว่าศาสตร์ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้งทั้งๆ ที่วิธีการเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ผลที่ออกมาอาจไม่เหมือนกัน ทั้งนี้เพราะไม่สามารถควบคุมสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมือนกันทุกๆ ครั้งได้ แต่ปัจจุบันนี้วิทยาการเจริญขึ้น สามารถควบคุมสภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ตลอดจนมีเครื่องมือสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ทำให้ลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไปทางศาสตร์มากขึ้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีก็เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละอย่างไป แต่ที่สำคัญคือ

3.5.1 <u>การชับ</u> (Impregnation) เป็นวิธีที่ง่ายและใช้มากที่สุด ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล ทำได้โดยเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินา ลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรท เกลือโลหะจะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นก็ทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธีการชับแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

1. การชับชนิดเปียก (Wet Impregnation)

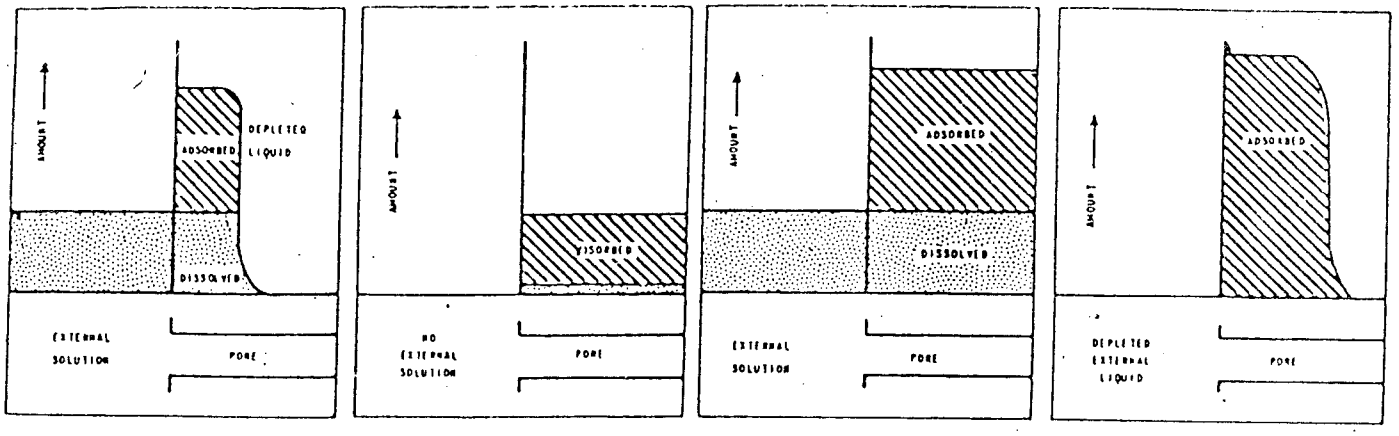
วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ รู้ได้ก็ต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ผลต่างของปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลัง เป็นปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งไม่สะดวกนักถ้าทำในห้องปฏิบัติการ

2. การชับชนิดแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation to incipient wetness) เป็นวิธีที่สะดวกในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

3.5.1.1 <u>การดูดซับของสารละลายเกลือโลหะบนตัวรองรับโดยวิธีชับ</u>

ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในตัวรองรับ มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของสารละลายเกลือโลหะเข้าไปในรูพรุน ของตัวรองรับ

ในรูปที่ 3.4 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 equilibration

รูปที่ 3.4 แสดงพฤติกรรมการดูดซับเกลือโลหะที่แพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (26)

คำอธิบายรูปที่ 3.4

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

B สืบเนื่องจากกรณีที่ A อัตราเร็วของการคายตัวสูง เมื่อเทียบกับอัตราการดูดซับ ดังนั้น เมื่อตัวถูกละลายถูกดูดซับจะเกิดการคายตัวทันทีที่เกิดการเคลื่อนที่ของตัวทำละลาย โดยวิธีการแพร่ นั้นคือทำให้เกิดการแจกแจงใหม่ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในอุตสาหกรรม ถ้าจะให้ได้ผลดี ต้องศึกษาเพื่อให้กลไกการดูดซับของตัวถูกละลายบนตัวรองรับเป็นไปตาม B อันเนื่องจากการแจกแจงของเกลือโลหะเป็นไปอย่างเดียวกัน แต่มีข้อแม้ว่า อัตราการคายตัวต้องสูงเสมอ

C บางครั้งในกรณีการซับซนิดเปียก โดยปล่อยให้ตัวรองรับแช่ในสารละลายเกิดการแพร่กระจายของตัวถูกละลายจากสารละลายภายนอกรูพรุน เข้าไปในรูพรุนจนถึงจุดสมดุล ทำให้เกิดการแจกแจงของเกลือโลหะบนตัวรองรับเป็นแบบสม่ำเสมอ

D คล้ายกับ C แต่ต่างที่ว่า ตัวถูกละลายที่อยู่ในสารละลายภายนอกแพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนหมดก่อน ที่การแจกแจงเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

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

ของเหลวสามารถที่จะเข้าไปในรูพรุนได้ต้องมีแรงขับ แรงขับที่ว่านี้คือแรงดันคาพิลารี (Capillary force) ซึ่งเป็นแรงดึงผิวต่อ 1 หน่วยพื้นที่หน้าตัด แรงนี้มีค่ามาก ดังแสดงในตารางที่ 3.5 ซึ่งตารางที่ 3.5 ใช้สำหรับรูพรุนของตัวรองรับมีลักษณะเป็นทรงกระบอก

ตารางที่ 3.5 ความดันคาพิลารีของตัวรองรับต่างชนิดกัน (26)

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

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

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

$$= \frac{2\sigma}{r} \qquad (3.29)$$

เมื่อ r = รัศมีของรูพรุน

σ = แรงดึงผิว

ส่วนรัศมีของรูพรุน

$$r = \frac{2PV}{SA} \qquad (3.30)$$

เมื่อ PV = ปริมาตรของรูพรุน

SA = พื้นที่ผิวของตัวรองรับ

ส่วนเวลาที่ใช้ในการทะลุทะลวง ซึ่งเป็นเวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงเข้าไปในรูพรุน อันเนื่องจากมีแรงหนืดมาต้าน

$$t = \frac{2\mu X_L^2}{\sigma r} \qquad (3.31)$$

เมื่อ μ = สัมประสิทธิ์ของความหนืด

X_L = ระยะเวลาที่ของเหลวทะลุทะลวงในเวลา t

3.5.2 <u>การตกตะกอน</u> (Precipitation)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม รองลงมาจากวิธีการชับ แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่า สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มี% ของโลหะสูงได้ ซึ่งวิธีการชับทำไม่ได้ การตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

1. <u>การตกตะกอนธรรมดา</u> เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์อย่างเดียว วิธีการทำได้โดยเติมสารละลายที่เป็นโลหะเกลือ ลงในสารละลายพวกอัลคาไล ไฮดรอกไซด์ (Alkaline hydroxide) หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) หรือแอมโมเนียมคาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) ได้โลหะไฮดรอกไซด์หรือโลหะคาร์บอเนต ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ โดยทำให้ร้อนขึ้น

2. <u>การตกตะกอนร่วม</u> เช่นเดียวกันกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้เพียงโลหะเกลือชนิดเดียว ต้องใช้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซอ (Catalyst Precursur) ถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซอคือ $Me_6^{2+}Al_2^{3+}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ เมื่อ Me คือชนิดของโลหะบนตัวรองรับ

ในแง่การเตรียมโลหะบนตัวรองรับอื่นๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซอมีลักษณะของสูตรต่างกันออกไป

วิธีการ ต้องเตรียมสารละลายของเกลือโลหะและเกลือของอลูมิเนียมก่อน เช่น เกลือโลหะไนเตรทและเกลืออลูมิเนียมไนเตรท จากนั้นก็เติมสารที่ทำให้เกิดการตกตะกอน (Precipitating Agent) เช่น อัลคาไล , คาร์บอเนต แต่ที่นิยมมากที่สุดคือ โซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไบคาร์บอเนต จะเกิดตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซอ จากนั้นก็ทำให้ร้อนขึ้นเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอเซอสลายตัวเป็น โลหะออกไซด์บนอะลูมินา

ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือการควบคุมสภาวะในระหว่างเตรียม เช่น pH , อัตราการผสม, อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก

การเลือกเกลือโลหะ ไม่ว่าจะเป็นการเตรียมแบบชับและแบบตกตะกอน นิยมใช้เกลือไนเตรตและฟอร์เมต ส่วนเกลือซัลเฟตและคลอไรด์ไม่นิยม เพราะสามารถเกิดเป็นคลอรีนและกำมะถันซึ่งเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมทั้ง 2 วิธี แสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 ข้อได้เปรียบเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชับและแบบตกตะกอน

แบบชับ	แบบตกตะกอน
1. เตรียมง่าย สะดวก สามารถควบคุมสภาวะการทดลองง่าย	1. เตรียมยากกว่า การควบคุมสภาวะการทดลองก็ยากกว่า
2. เตรียม % โลหะบนตัวรองรับได้จำกัดขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ	2. เตรียม % โลหะได้ตามต้องการ
3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมากถูกควบคุมด้วยคุณสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของตัวรองรับ	3. คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ อยู่ที่สภาวะการควบคุมระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งวิธีการชับและการตกตะกอนนิยมมากในอุตสาหกรรม ส่วนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น เช่น การหลอมตัวด้วยความร้อน (Thermal Fusion) ปฏิกิริยาเคมี, การระเหยของไอโลหะ เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น

หลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเสร็จแล้ว ลำดับต่อไปคือ

<u>การล้าง</u> เพื่อกำจัดมลทิน ซึ่งไม่จำเป็นนักสำหรับการชับ

<u>การทำให้แห้ง</u> สามารถทำได้ทั้งในเตาอบ หรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำให้แห้งในตู้อบอุณหภูมิ 110°ซ ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่า น้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

<u>การจัดรูป</u> ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งาน แต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบชับ การจัดรูปอาจทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับ

รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็น เม็ดเล็กๆ (Granules) ทรงกลม, เม็ดแบน (Tablett-ing) หรือทรงกระบอก

<u>การเผาที่อุณหภูมิสูง</u> (Calcination) เพื่อกำจัดมลทินที่ไม่ต้องการมีในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป เช่น ประจุบวกหรือลบที่ไม่เสถียรหรือระเหยง่าย แต่เหตุผลที่สำคัญที่สุด คือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอเพื่อให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้ว จะลดความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งเกิดปฏิกิริยาลดลง และยังอาจเป็นสาเหตุจำกัดการแพร่กระจาย (Diffusion limitation) อันเนื่องจากขนาดของรูพรุนลดลง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผานั้น ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาสตีมรีฟอร์มมิง ใช้ประมาณ 500°ซ

ปัญหาที่พบระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงคือ อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินา ได้โลหะอะลูมิเนต โลหะออกไซด์กับซิลิกา ได้โลหะซิลิเกต อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์ต่ออะลูมินามีความสำคัญต่อการเกิดโลหะอะลูมิเนต เพราะถ้าอัตราส่วนมีค่าต่ำจะมีโอกาสที่จะเกิดอะลูมิเนตได้ง่ายกว่าอัตราส่วนที่มีค่าสูง

การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to Metal) เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเตาปฏิกรณ์เคมี หรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะหลังการรีดักชันว่า โลหะนั้นว่องไวแค่ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการรีดักชัน มีความว่องไวสูง สามารถลุกติดไฟเองได้ ควรทำการรีดักชันในเตาปฏิกรณ์เคมี แต่ถ้าทำไม่ได้ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการรีดักชันเป็นอย่างมาก

การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูง โดยการพ่นก๊าซไฮโดรเจนอย่างเดียวหรือพ่นก๊าซไนโตรเจนตามไปด้วย (เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย) นอกจากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีกแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของก๊าซไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอเพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของการรีดักชันโดยเกิดไฮดรอกซิลเลตที่ผิว

$$MeO + H_2 \rightleftharpoons Me + H_2O \qquad (3.32)$$

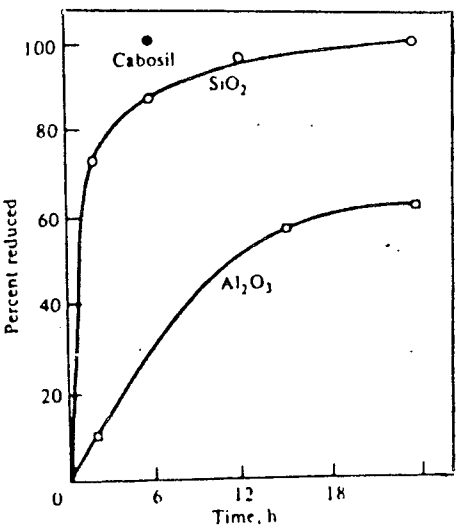
ในกรณีที่เป็นอะลูมิเนต การรีดักชันทำได้ยากกว่า ดังนั้น การรีดักชันต้องใช้สภาวะที่รุนแรงขึ้น ผลที่ตามมาเกิดการรวมตัวกันของผลึกโลหะด้วยความร้อนมากเกินไป ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลง

อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันโลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางพิริออดิกรวมทั้ง ทองแดง เงิน ทอง ริเนียม โครเมียม วานาเดียม แทนทาลัม ติตาเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300-600°ซ ทั้งนั้นทั้งนี้อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันต้องไม่มากกว่า อุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมี(6)

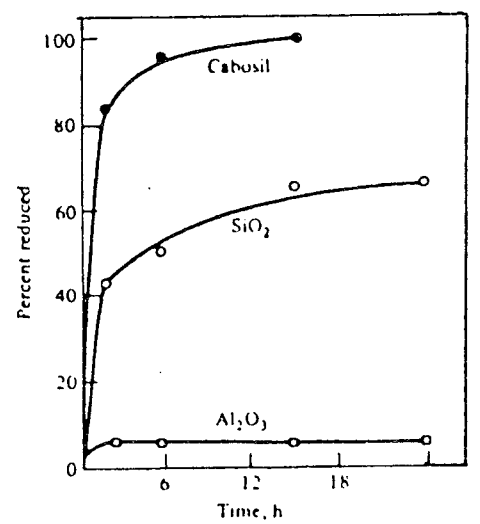
นอกจากนี้การรีดักชันจะง่ายหรือยากยังขึ้นกับชนิดของตัวรองรับ เช่นในรูปที่ 3.5 แสดงถึงนิเกิลออกไซด์หลังจากที่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูงที่ 538°ซ นิเกิลบนตัวรองรับคาบอซิล (Cabosil : nonporous silica prepared by a flame process) ถูกรีดิวง่ายกว่านิเกิลออกไซด์บนซิลิกาเจล ส่วนนิเกิลออกไซด์บนอะลูมินาถูกรีดิวได้ยากที่สุด

ส่วนรูปที่ 3.6 เมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 3.5 เห็นได้ว่าการเผาที่อุณหภูมิสูง ลดความสามารถของการรีดักชันโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ อันเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ หลังการเผาที่อุณหภูมิสูง

จากการศึกษาความยากง่ายของการรีดักชันโลหะบนตัวรองรับเดียวกัน พบว่าความยากง่ายของการรีดักชันโลหะ เรียงจากง่ายไปยากคือ Pt> Ni> Co> Fe



รูปที่ 3.5 อิทธิพลของตัวรองรับที่มีผลต่อการรีดักชัน เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง ที่ 538°ซ มาก่อน (6)



รูปที่ 3.6 อิทธิพลของตัวรองรับที่มีผลต่อการรีดักชัน เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง ที่ 737°ซ มาก่อน (6)

3.6 ตัวรองรับ (Support) (6,28)

ดังที่กล่าวมาแล้วว่า ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว, ความพรุน, ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นผิว, ความสามารถในการต้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ฯลฯ ปัจจัยเหล่านี้ ในปฏิกิริยาบางชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะไลหะอย่างเดียว อาจไม่สามารถทำหน้าที่ที่ดีได้ ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกสารเหล่านี้ว่า ตัวรองรับ

คุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับ แสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 คุณสมบัติของตัวรองรับ (28)

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 confriguration
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

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

5. Deactivation

(a) To stabilise the catalyst against sintering

(b) To minimize poisoning

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้ ต้องมีคุณสมบัติดังในตารางที่ 3.7 มากหรือน้อยก็แล้วแต่ชนิดของตัวรองรับ ดังนั้นจึงขึ้นอยู่กับผู้ที่จะนำมาใช้ว่า จะยอมรับตัวรองรับชนิดไหนในปฏิกิริยานั้นๆ

ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิดคือ อะลูมินา ซิลิกา และแอกติเวทคาร์บอน

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

ในตารางที่ 3.8 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่างๆ และยังบอกว่า ตัวรองรับเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็น กรด เบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดของตัวรองรับ ส่วนตารางที่ 3.9 แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่างๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

3.7 โพรโมเตอร์ (Promotor) (6)

โพรโมเตอร์เป็นสารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปริมาณที่ค่อนข้างน้อย แต่ทว่าช่วยเพิ่มความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ทางเลือกของปฏิกิริยาและความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

โพรโมเตอร์แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

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

เทกเทอรัล โพรโมเตอร์

เทกเทอรัล โพรโมเตอร์ เป็นสารเฉื่อย ใส่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นตัวป้องกันการรวมตัวของผลึกขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ให้รวมตัวเนื่องจากความร้อน

ตารางที่ 3.8 ตัวรองรับแบ่งตามคุณสมบัติที่เป็นเบส กรด กลาง ครึ่งกรดครึ่งเบส และจุดหลอมเหลว (°ซ) (28)

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 3.9 ตัวรองรับแบ่งตามพื้นที่ผิว (28)

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

ลักษณะเทกเทอรัล โพรโมเตอร์ ต้องมีขนาดเล็ก เมื่อเทียบกับผลึกขนาดเล็กของตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถกระจายไปทั่วตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ไม่ทำปฏิกิริยาหรือเกิดสารละลายของแข็งกับตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องมีจุดหลอมเหลวสูง ตัวอย่างคือ ซิงค์โครไมท์ (Zinc Chromite) ในตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์/โครเมียม (Zinc Oxide/Chromia Catalyst) ในปฏิกิริยาสังเคราะห์เมทธานอล ซึ่งพอกล่าวได้ว่าเทกเทอรัลโพรโมเตอร์ มีผลทางด้านกายภาพต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

สตรักเทอรัล โพรโมเตอร์

สตรักเทอรัลโพรโมเตอร์ มีผลทางด้านเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะของสตรักเทอรัลโพรโมเตอร์ คือ

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

ตัวอย่างคือ การเติมโซเดียมออกไซด์ โปตัสเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ ลงในตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาสตีมรีฟอร์มมิง เพื่อเพิ่มอัตราเร็วของการกำจัดการสะสมของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา

3.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเกาะบนตัวรองรับ (Supported Metal Catalyst)

ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ โลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นผลึกขนาดเล็กกระจายบนตัวรองรับ คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลมาจากตัวรองรับ

3.8.1 การกระจายของโลหะ (Metal Dispersion)

คำว่าการกระจายของโลหะ หมายถึง อัตราส่วนของจำนวนอะตอมที่ผิวของผลึกโลหะต่อจำนวนอะตอมทั้งหมดในผลึกโลหะนั้น โดยมากบอกเป็น % จากนิยามเห็นได้ว่า ถ้าขนาดผลึกเล็กเท่าไร % การกระจายของโลหะยิ่งสูงเท่านั้น ทำนองเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เกาะบนตัวรองรับ มี % การ กระจายของโลหะต่ำมาก เช่น ขนาดของโลหะ 1 ไมโครเมตร % การกระจายของโลหะต่ำถึง 0.1 %

มีนิยามที่เกี่ยวข้องกับการกระจายของโลหะอยู่ 2 คำคือ

1. ดีมานติง (Demanding) หมายถึงปฏิกิริยาที่ความว่องไว เชิงปฏิกิริยาเฉพาะจะแปรผันตาม % การกระจายของโลหะ

2. ปฏิกิริยาแฟซิล (Facile Reaction)หมายถึงปฏิกิริยาที่ ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาเฉพาะ ไม่ขึ้นกับ % การกระจายของโลหะ

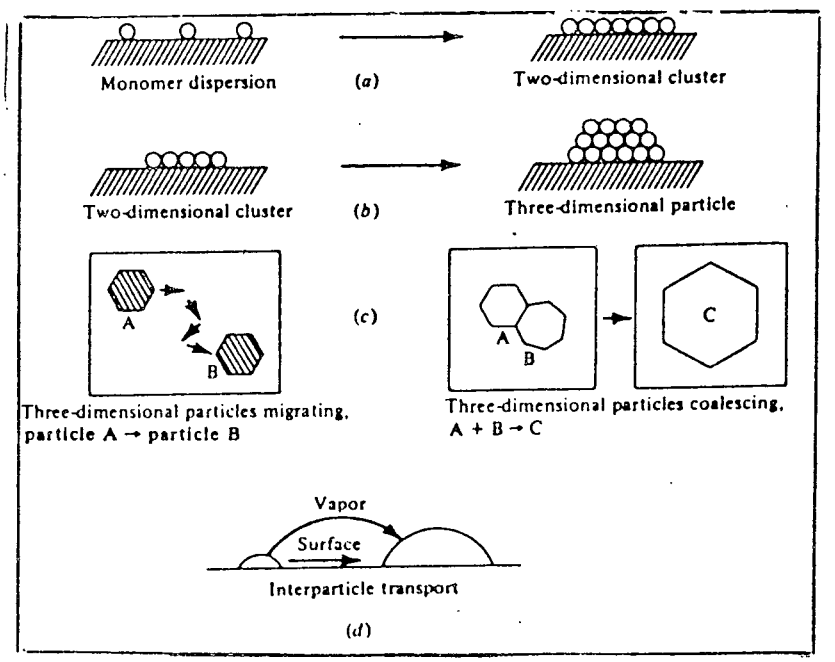
เห็นได้ว่า วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีความสำคัญต่อดีมานติงมากกว่าปฏิกิริยาแฟซิล

3.8.2 <u>การรวมตัวของผลึกโลหะเนื่องจากความร้อน</u>

การรวมตัวกันของผลึกโลหะด้วยความร้อน เป็นปัญหาสำคัญมาก เกี่ยวกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งาน

เหตุผลที่ทำให้เกิดการรวมตัวกันของผลึกหรืออะตอมของโลหะ เนื่องจากความร้อน เพราะว่าความร้อนทำให้ผลึกหรืออะตอมของโลหะมีพลังงานมากขึ้น ทำให้ไม่อยู่ตัวถ้ายังคงรักษารูปเดิมอยู่ จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใหม่ เพื่อลดพลังงานภายในลง การจัดตัวใหม่เพื่อเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้น เป็นวิธีการลดพลังงานภายในได้ดี ดังนั้นยิ่งให้ความร้อนมากเท่าไร การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนยิ่งมากขึ้น

ลักษณะการเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนแสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 แสดงลักษณะการเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (6)

จากรูปที่ 3.7(a) แสดงว่าในครั้งแรก อะตอมของโลหะที่เกาะบนตัวรองรับอยู่แยกกัน นั้นคือ% การกระจายของโลหะเป็น 100 แต่เนื่องจากได้รับความร้อน อะตอมของโลหะจะวิ่งเข้าหากัน เป็นชั้นของอะตอม (2 มิติ) เช่นเดียวกัน(b) เมื่อเพิ่มความร้อนเข้าไปอีก อะตอมจะเข้ารวมกันเป็นโครงสร้าง 3 มิติ และโครงสร้าง 3 มิติจะใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งลักษณะของโครงสร้าง 3 มิติ % การกระจายของโลหะต้องไม่เกิน 100% เมื่อ% การกระจายของโลหะลดลง ถ้าเป็นดีมานดิง ความว่องไวของปฏิกิริยาจะลดลง

ปัจจัยที่มีผลต่อการรวมตัวเนื่องจากความร้อนคือ พลังงานบอนด์ระหว่างโลหะและโลหะ เมื่อเปรียบเทียบกับความแข็งแรงของบอนด์ระหว่างโลหะกับตัวรองรับ ถ้าความแข็งแรงของบอนด์ระหว่าง โลหะกับตัวรองรับสูง การย้ายที่ของโลหะย่อมต่ำ (Migration of Metal) นั้นคือโอกาสการเกิดการรวมตัวจะลดลง แต่ถ้าบอนด์ระหว่างโลหะและตัวรองรับต่ำ การเกิดการรวมตัวจะเกิดได้ดีขึ้น

การเคลื่อนย้ายหรือชนกันของผลึกมีขีดจำกัดอยู่ที่ขนาดของผลึกค่าหนึ่ง ถ้ามากกว่านี้จะไม่มีการเคลื่อนย้ายหรือการชนกันของผลึก เพียงแต่มีเฉพาะการเคลื่อนย้ายระหว่างอนุภาค (Inter particle Transport) ซึ่งหมายถึงเกิดการแพร่กระจายบนพื้นผิวของอะตอมหรือโมเลกุล

การหาสหสัมพันธ์ (Correlation) ของข้อมูลทางการรวมตัว เนื่องจากความร้อนสามารถแสดงด้วย สมการอัตราเร็วแบบยกกำลังคือ

$$-\frac{dD_{is}}{dt} = kD_{is}^{n}$$

เมื่อ D_{is} = %การกระจายของโลหะบนตัวรองรับ

ข้อมูลที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถหาพลังงานกระตุ้นที่ปรากฏ แต่ทั้งนั้นทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับค่าในสหสัมพันธ์ ค่า n บ่งว่า ผลึกนั้นเข้าใกล้ขนาดที่คงตัวได้เร็วแค่ไหน ถ้า n สูงโอกาสที่เข้าสู่สภาพคงตัวเร็วขึ้น

3.9 ระนาบของผลึก (Crystal Planes) (29,30)

เป็นสิ่งสำคัญในการศึกษาศาสตร์ของพื้นที่ผิว การบอกระนาบผลึกบอกเป็นตัวเลขจำนวนเต็ม 3 ตัวเลขในวงเล็บ เรียกว่าดัชนีมิลเลอ (Miller Indices) เช่น (100),(110),(111)

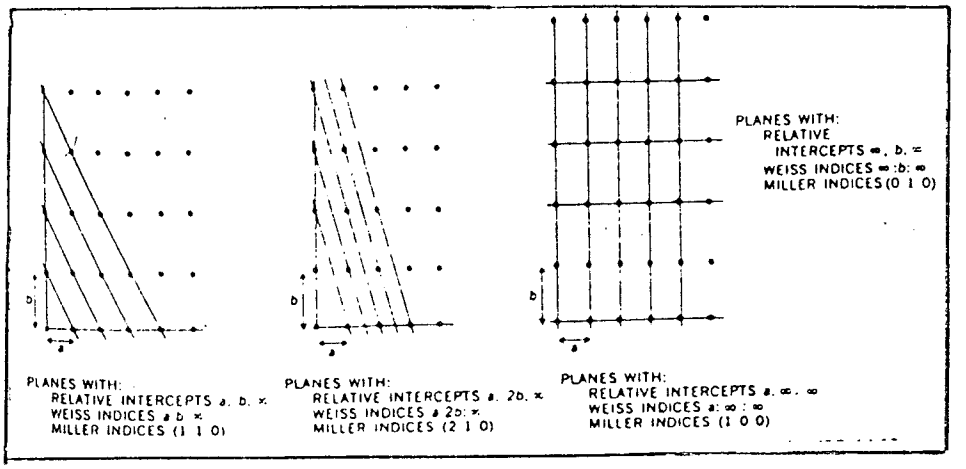
การที่เข้าใจดัชนีมิลเลอ ค่อนข้างลำบาก วิธีการบอกดัชนีมิลเลอคือ ตั้งแกนของผลึกที่ต้องการทราบระนาบ ต้องการบอกระนาบไหน หมายถึงระนาบนั้นสัมพันธ์กับแกนผลึกอย่างไร ระนาบที่ตัดแกนผลึกบอกเป็นตัวเลขที่เรียกว่าดัชนีเวส (Weiss Indices)ส่วนกลับของดัชนีเวส แต่ต้องเป็นตัวเลขจำนวนเต็ม คือดัชนีมิลเลอ ดังแสดงในรูปที่ 3.8

จากรูปที่ 3.8 ดูตัวอย่างที่ราบระนาบ (100) เป็นดัชนีมิลเลอซึ่งเป็นส่วนกลับของดัชนีเวส (หน้าของระนาบที่ตัดแกนผลึกคือ a, ∞ , ∞ , ซึ่งระนาบ (100) หมายถึงระนายตัดแกน X หนึ่งหน่วย และขนานแกน Y,Z ส่วนระนาบ (111) หมายถึงตัดแกนทั้ง 3 ของผลึกหนึ่งหน่วย

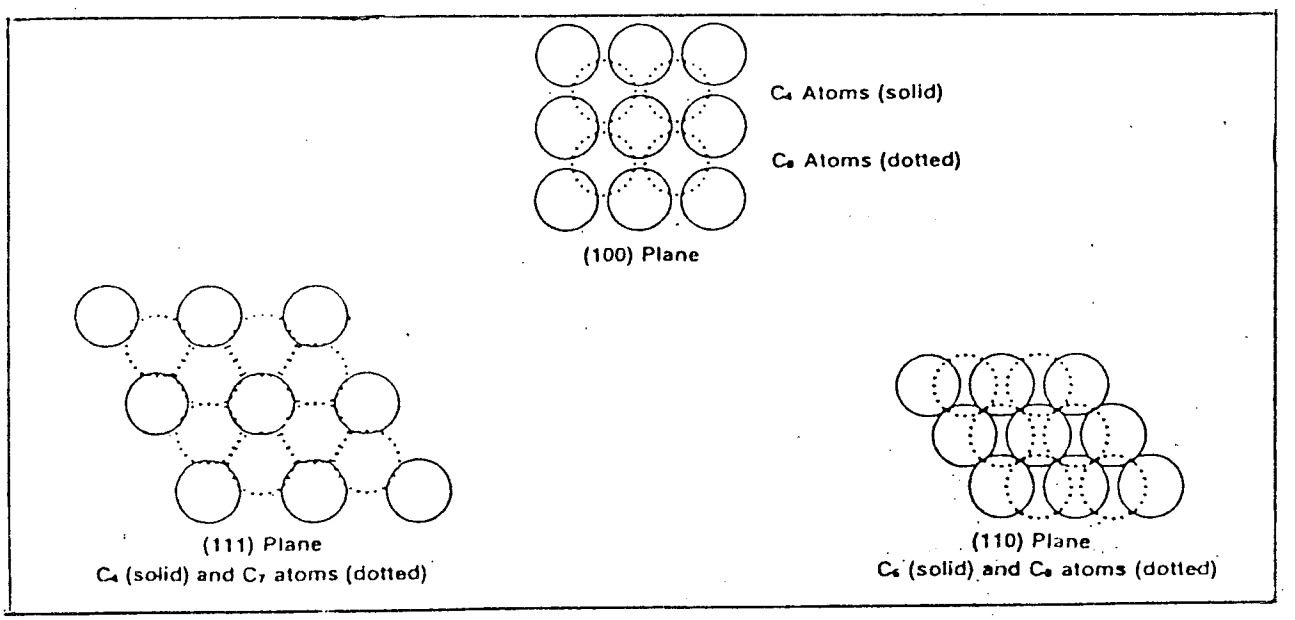
การที่สารเข้าทำปฏิกิริยามาเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกัน แต่ต่างระนาบกัน ย่อมมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยาต่างกันเพราะแต่ละระนาบของผลึกย่อมให้สารที่เข้าทำปฏิกิริยามาเกาะง่ายยากต่างกัน ตัวอย่างเช่น ในรูปที่ 3.9 เป็นระนาบ (100), (110), (111) ของเหล็กเพื่อให้สารที่เข้าทำปฏิกิริยามาเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนีย

ปฏิกิริยาเกิดบน 3 ระนาบ (100), (110), (111) จากการศึกษา การปฏิบัติการที่ความดัน 20 บรรยากาศ ระนาบที่ให้ความว่องไวสูงสุดคือ ระนาบ (111) ซึ่งเร็วกว่าระนาบ (110) อย่างน้อย 420 เท่า และระนาบ (100) กว่า 326 เท่า

นับว่าการศึกษาเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เป็นศาสตร์ที่ค่อนข้างใหม่และน่าสนใจมาก



รูปที่ 3.8 แสดงถึงวิธีการหาดัชนีมิลเลอ (30)



รูปที่ 3.9 ระนาบ (100), (110), (111) ซึ่งสมมติว่าเป็นระนาบของผลึกโลหะเหล็กของปฏิกิริยาการสังเคราะห์แอมโมเนีย (29)