

เอกสารอ้างอิง

1. Mark, H.F. et al. in Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4, pp. 534-540, John Wiley & Sons, New York, 1978.
2. Thomas, J.M. and Thomas, W.J., Introduction to the Principle of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, New York, 1967.
3. Satterfield; C.N., Heterogeneous Catalysis in Practice, pp. 340-530, Mc Graw-Hill, New York, 1980.
4. Peterson, R.J. in Hydrogenation Catalyst, pp. 294-295, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1977.
5. วราภรณ์ เอกพันธ์, " การกำจัดออกซิเจนในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน " วิทยานิพนธ์หลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2529.
6. Maatman, R.W. and Prater, C.D. "Adsorption and Exclusion in Impregnation of Porous Catalytic Supports" Industrial and Engineering Chemistry 49 (2), (1957) : pp. 253-257.
7. Trim, D.L. in Design of Industrial Catalyst, pp. 91-95, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.
8. Kuczynski, G.C., Sintering and Catalysis, University of Notre Dame, Materials Science Research, Vol. 10, pp. 25-62, Plenum Press, New York and London, 1975.

9. Everett, D.H. in Surface Area Determination, Butterworths, London, 1968.
10. Lowell, S. Introduction to Power Surface Area, A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 1979.
11. United Catalysts Inc., Technical Information, Louisville, Kentucky, U.S.A.
12. Norton, Catalyst Carriers Technical Information, Ohio, U.S.A.
13. Sumitome, Catalyst Carriers Technical Information, Japan.
14. Allen, T. Particle Size Measurement, pp. 467, Chapman and Hall, New York, 1981.
15. Satterfield, C.N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, M.I.T. Press, Cambridge, 1970.
16. Folkins, H.O. and Miller, E. "Preparation and Properties of Catalysts" Industrial and Engineering Chemistry, 49 (2), 1957.
17. Braunauer, B.B., Emmett, P.H. and Teller, E. "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" J. American Chem. Soc., 60 (2), (1938), pp. 309-319.
18. Stillwell, W.D. "Preformed Catalysts : The Techniques of Tabletted Catalyst. Production" Industrial and Engineering Chemistry, 49 (2), (1957) : pp. 245-249.

19. Baladin, A.A., Kazanski, B.A., Vasserberg, V.E., Isaqulyants, G.V., and Levi, G.I., Scientific Selection of Catalysts, Academy of Sciences of the USSR, Jerusalem, 1968.
20. Wolfe. in Catalyst Handbook, pp. 64-96, Wolf Scientific Books, London, 1970.
21. Engelhard, Engelhard Catalysts, pp. 41-43, Engelhard Minerals & Chemical Corporation, 1977.
22. Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P.A., and Poncelet, G., Preparation of Catalysts, Vol. II, pp. 235-237, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, 1979.
23. Emmett, P.H. in Catalysis, Vol.1, pp.315-346, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.
24. Barrow, G.M. in Physical Chemistry, 3rd ed., pp. 370-371, McGraw-Hill, Tokyo, 1973.
25. Somorjai, G.A. and Davis, S.M. " The Surface Science of Heterogeneous Catalysis" Chem. Tech., 13, (81), (1983): pp. 502-511.
26. Hodgman, C.D., Weast, R.C., Selby, S.M. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubbu Publishing, Ohio, U.S.A., 1958.
27. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., pp. 460-522, Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1984.

28. Anderson, J.B., and Dawson, P.T., eds., Experimental Methods in Catalytic Research, Vol. II : Preparation and Examination of Practical Catalysts, "Academic Press, New York, 1976.
29. Higginson, G.W. " Making Catalyst-An Overview" Chemical Engineering, 81 (1974), pp. 98-104.
30. Fulton, J.W. " Making the Catalyst" Chemical Engineering, 93 (1986), pp. 59-63.
31. Neimark, A.V., Kheifez, L.I., and Fenelonov, V.B. "Theory of Preparation of Supported Catalysts" Industrial and Engineering Chemistry, 20 (3), (1981) : pp. 439-450.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

ก.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลด้วยวิธีซัพ 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา (CS-303)

สารเคมี นิกเกิลไนเตรต $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (เกรดทางการวิเคราะห์, 99% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ของ Merck CO., Ltd.)

ตัวรองรับ ปริมาตรรุกรุ่นของตัวรองรับอะลูมินา CS-303 0.27 ลบ.ซม./กรัม

นน.โมเลกุล $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.81
นน.โมเลกุล NiO	74.71
นน.อะตอม Ni	58.71
ความหนาแน่น NiO	6.67 กรัม/ลบ.ซม.
เตรียม 8%Ni/ Al_2O_3	40 กรัม
น้ำหนักของตัวรองรับอะลูมินา	44.4442 กรัม

ปริมาตรของรุกรุ่น $0.27 \times 44.4442 = 12$ ลบ.ซม.

ต้องซัพ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $\frac{8}{92} \times 44.4442 \times \frac{290.81}{58.71} \times \frac{100}{99}$

= 19.3366 กรัมในน้ำ 12 ลบ.ซม.

= 80.5692 กรัมในน้ำ 50 ลบ.ซม.

นั่นคือ ซัพนิกเกิลไนเตรต 80.5692 กรัมทำให้เป็นสารละลายนิกเกิลไนเตรตในขวด

ปริมาตร (Volumetric flask) ขนาด 50 ลบ.ซม.

ก.2 การหาพื้นที่ผิวทั้งหมดโดยวิธี BET

$$\text{จากสมการ } \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

เมื่อ P_0 = ความดันไออิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน

P = ความดันไอที่ภาวะสมดุลของแก๊สไนโตรเจน

V = จำนวนที่ถูกดูดซับที่ภาวะสมดุลที่ NTP ต่อกรัมของตัวอย่าง, ลบ.ซม.

$V_m =$ จำนวนที่ถูกดูดซับที่ปกคลุมผิวที่ NTP ต่อกรัมของตัวอย่าง, ลบ. ชม.
 $C = e^{(E_1 - E_2)/RT}$

โดยที่ $E_1 =$ ความร้อนเนื่องจากการดูดซับในขั้นแรก

$E_2 =$ ความร้อนเนื่องจากการควบแน่นของแก๊สที่ถูกดูดซับ

สมมติให้ $C \rightarrow \infty$ แล้วจะได้ว่า

$$\frac{P'}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} \frac{P}{P_0}$$

ให้ $V_m = V'_m$

$V =$ จำนวนของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับวัดโดยใช้แก๊สโครมาโตกราฟฟี

$V'_m =$ จำนวนของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเฉลี่ยบนชั้นอย่างสมบูรณ์

จาก $\frac{P_b V}{273} = \frac{P_t V}{T}$

โดยที่ $V =$ ปริมาตรคงที่

$P_b =$ ความดันที่ 0 °ซ

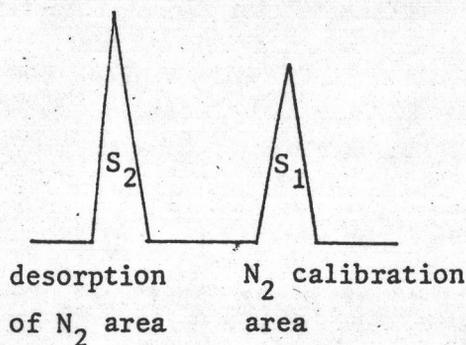
$P_t =$ ความดันที่ t ซ

$T =$ อุณหภูมิเคลวิน

ความดันไอบางส่วน P วัดจาก

$$P = \frac{\text{อัตราการไหลของแก๊สซีเลียมกับไนโตรเจน} - \text{อัตราการไหลของแก๊สซีเลียม}}{\text{อัตราการไหลของแก๊สซีเลียมกับไนโตรเจน}} \times P_b$$

จำนวนของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ V วัดจากแก๊สโครมาโตกราฟฟีโดยใช้ปริมาณของแก๊สไนโตรเจน 1 ลบ. ชม. ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง



$$V = \frac{S_2}{S_1} \times \frac{1(\text{cm}^3)}{W(\text{gm})} \times \frac{273.15}{T} \quad \text{ลบ. ชม. ต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา}$$

$$V'_m = V(1-P)_{P_0}$$

คำนวณหาพื้นที่ผิวเฉพาะของการเกิดปฏิกิริยาหรือพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา, S โดย

$$S = \frac{N \delta V'_m}{M_V} \text{ ตารางเมตรต่อกรัม (14)}$$

โดยที่ N = ตัวเลขของอาโวกาโดร 6.02×10^{23}

δ = พื้นที่ที่ถูกดูดซับโดย 1 โมเลกุล ของไนโตรเจน

$$= 16.2 \times 10^{-20} \text{ ตารางเมตร}$$

M_V = ปริมาตรของ 1 กรัมโมเลกุล = 22410 ลบ. ชม. ต่อโมล

$$S'_w = \frac{(6.02 \times 10^{23})(16.2 \times 10^{-20})}{22410} V'_m \text{ ตารางเมตรต่อกรัม}$$

$$= 4.35 V'_m \text{ สำหรับอุณหภูมิไนโตรเจนเหลว}$$

ก.3 ตัวอย่างการหาพื้นที่ผิวของโลหะแบบการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา CS-303 ที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300°ซ ด้วยอัตราเร็ว 15°ซ/นาที และทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ 0.2 มิลลิลิตร

$$\text{วัดพื้นที่ได้พื้นที่ที่ไม่ถูกดูดซับเฉลี่ย} = 1.94 \quad \text{หน่วย}$$

$$\text{วัดพื้นที่ได้พื้นที่ที่ถูกดูดซับ} = 0.756 \quad \text{หน่วย}$$

$$\text{คั่งน้ำปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับ} = \frac{(1.94 - 0.756) \times 0.2}{1.94}$$

$$= 0.1221 \quad \text{มิลลิลิตร}$$

$$= 1.22 \times 10^{-4} \text{ ลบ. ซม.}$$

$$\text{จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ} = \frac{1.22 \times 10^{-4}}{24.86} = 4.91 \times 10^{-6} \text{ โมล}$$

(ปริมาตรของแก๊ส 1 โมลที่ 30°ซ เท่ากับ 24.86 ลบ. ซม.)

$$\text{พื้นที่ผิวของโลหะทั้งหมดต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} = \frac{mNSN_s}{W}$$

โดยที่

$$m = \text{จำนวนโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับ} = 4.91 \times 10^{-6} \text{ โมล}$$

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

$$S = \text{พื้นที่อะตอมของโลหะที่พื้นผิว สำหรับนิกเกิลเท่ากับ } 4.85 \times 10^{-20}$$

ตารางเมตร

$$N_s = \text{จำนวนอะตอมของโลหะที่พื้นผิวซึ่งจำเป็นในการดูดซับ 1 โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับ Ni กับ CO}$$

$$W = \text{น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา} = 0.2048 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{พื้นที่ผิวโลหะทั้งหมดคือน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา} &= \frac{4.91 \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23} \times 4.85 \times 10^{-20} \times 1}{0.2048} \\ &= 0.70 \text{ ตารางเมตรต่อกรัม} \end{aligned}$$

ก. 4 การหาสมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

ก. 4.1 การหาสมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนของ 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา CS-303

รึคเคนสไตน์และพัลเวอร์เมเชอร์ (Ruckenstein & Pulvermacher)

ได้เสนอสมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนในรูป

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

โดยที่ $S = \text{พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา}$

$t = \text{เวลาที่ใช้ในการเผา}$

$k = \text{ค่าคงที่ของการรวมตัวเนื่องจากความร้อน}$

$n = \text{อันดับของสมการ}$

Integrate,

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{S^n} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{S^{(1-n)}}{(1-n)} \Big|_{S_0}^S = -kt$$

$$S^{(1-n)} - S_0^{(1-n)} = (n-1)kt$$

$$\log[S^{(1-n)} - S_0^{(1-n)}] = \log t + \log k(n-1)$$

S_0 = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ ด้วยอัตราเร็ว 15 °ซ ต่อนาที และทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง = 0.70 ตารางเมตรต่อกรัม

S = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ ด้วยอัตราเร็ว 15 °ซ ต่อนาที และทิ้งไว้เป็นเวลานานกว่า 1 ชั่วโมง ขึ้นไป เมื่อให้ $n = 7$ จะได้ ความชันเท่ากับ 1

ความสัมพันธ์ของ $\log [S^{-6} - S_0^{-6}]$ และ $\log t$ แสดงในตารางที่ ก.4.1 และรูปที่ ก.4.1

ตารางที่ ก.4.1 ข้อมูลแสดงการลดลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา CS-303 เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ และทิ้งไว้ที่เวลาต่าง ๆ

t (ชั่วโมง)	log t	S (เมตร ² กรัม ⁻¹)	S^{-6} (เมตร ⁻¹² กรัม ⁶)	$\log[S^{-6} - S_0^{-6}]$
5	0.70	0.62	17.60	0.96
10	1.00	0.58	26.27	1.25
15	1.18	0.56	32.42	1.38
24	1.38	0.52	50.58	1.62

จากรูปที่ ก.4.1

$$Y\text{-intercept} = \log 6k = 0.22$$

$$k = 0.28 \text{ เมตร}^{-12} \text{ กรัม}^6 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$$

ดังนั้นจะได้สมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนในรูป

$$\frac{dS}{dt} = -0.28 S^7$$

ก.4.2 การหาสมการอัตราการรวมตัวของ 8%Ni บนตัวรองรับ อะลูมินา SA-3232

$$-\log [S^{(1-n)} - S_0^{(1-n)}] = -\log t - \log k (n-1)$$

S_0 = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ
ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อ นาที และทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง =
1.87 ตารางเมตรต่อกรัม

S = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ
ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อ นาที และทิ้งไว้เป็นเวลานานกว่า 1
ชั่วโมง ขึ้นไป

เมื่อให้ $n = 6$ จะให้ความชันเท่ากับ -1

ความสัมพันธ์ของ $-\log [S^{-5} - S_0^{-5}]$ และ $\log t$ แสดงใน
ตารางที่ ก.4.2 และรูปที่ ก.4.2

ตารางที่ ก.4.2 ข้อมูลแสดงการลดลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ
อะลูมินา SA-3232 เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ และทิ้งไว้ที่เวลา
ต่าง ๆ

t (ชั่วโมง)	log t	S (เมตร ² กรัม ⁻¹)	S (เมตร ⁻¹⁰ กรัม ⁵)	log [S ⁻⁵ - S ₀ ⁻⁵]
5	0.70	1.65	0.08	1.38
10	1.00	1.52	0.12	1.08
15	1.18	1.43	0.17	0.90
24	1.38	1.33	0.24	0.70

จากรูปที่ ก.4.2

$$Y\text{-intercept} = -\log 5k = 2.08$$

$$k = 1.66 \times 10^{-3} \text{ เมตร}^{-10} \text{ กรัม}^5 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$$

ดังนั้น จะให้สมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อน ในรูป

$$\frac{ds}{dt} = -1.66 \times 10^{-3} S^6$$

ก.4.3 การหาสมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนของ 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 2

$$-\log [S^{(1-n)} - S_0^{(1-n)}] = -\log t - \log k(n-1)$$

S_0 = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ
ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อนาที และทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง =
3.76 ตารางเมตรต่อกรัม

S = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ
ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อนาที และทิ้งไว้เป็นเวลานานกว่า 1
ชั่วโมงเป็นต้นไป

เมื่อให้ $n = 4$ จะให้ความชันเท่ากับ -1

ความสัมพันธ์ของ $-\log [S^{-3} - S_0^{-3}]$ และ $\log t$ แสดงใน
ตารางที่ ก.4.3 และรูปที่ ก.4.3

ตารางที่ ก.4.3 ข้อมูลแสดงการลดลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา KNH 2 เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ และทิ้งไว้ที่เวลาต่าง ๆ

t (ชั่วโมง)	log t	S (เมตร ² กรัม ⁻¹)	S ⁻³ (เมตร ⁻⁶ กรัม ³)	$-\log [S^{-3} - S_0^{-3}]$
5	0.70	3.23	0.03	2.02
10	1.00	2.95	0.04	1.72
15	1.18	2.74	0.05	1.54
24	1.38	2.48	0.06	1.34

จากรูปที่ ก.4.3

$$Y\text{-intercept} = -\log 3k = 2.72$$

$$k = 6.35 \times 10^{-4} \text{ เมตร}^{-6} \text{ กรัม}^3 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$$

ดังนั้น จะให้สมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนในรูป

$$\frac{ds}{dt} = -6.35 \times 10^{-4} S^4$$

ก.4.4 การหาสมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนของ 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 3

$$-\log [S^{(1-n)} - S_0^{(1-n)}] = -\log t - \log k(n-1)$$

S_0 = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อ นาที และทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง = 7.81 ตารางเมตรต่อกรัม

S = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อ นาที และทิ้งไว้เป็นเวลานานกว่า 1 ชั่วโมง เป็นต้นไป

เมื่อให้ $n = 2$ จะได้ความชันเท่ากับ -1

ความสัมพันธ์ของ $-\log \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{S_0} \right)$ และ $\log t$ แสดงในตารางที่ ก.4.4

และรูปที่ ก.4.4

ตารางที่ ก.4.4 ข้อมูลแสดงการลดลงของพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา KNH 3 เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ และทิ้งไว้ที่เวลาต่าง ๆ

t (ชั่วโมง)	log t	S (เมตร ² กรัม ⁻¹)	$\frac{1}{S}$ (เมตร ⁻² กรัม)	$-\log \frac{[1 - S]}{S S_0}$
5	0.70	6.63	0.15	1.68
10	1.00	5.82	0.17	1.38
15	1.18	5.18	0.19	1.20
24	1.38	4.30	0.23	0.99

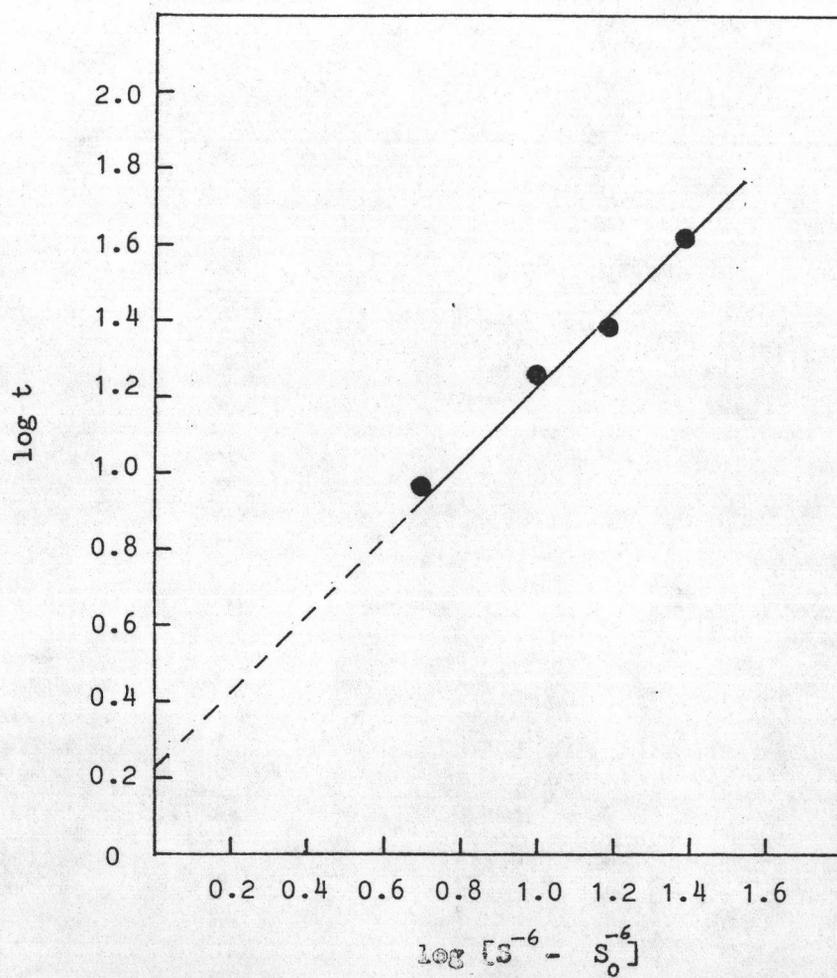
จากรูปที่ ก.4.4

$$Y\text{-intercept} = -\log k = 2.38$$

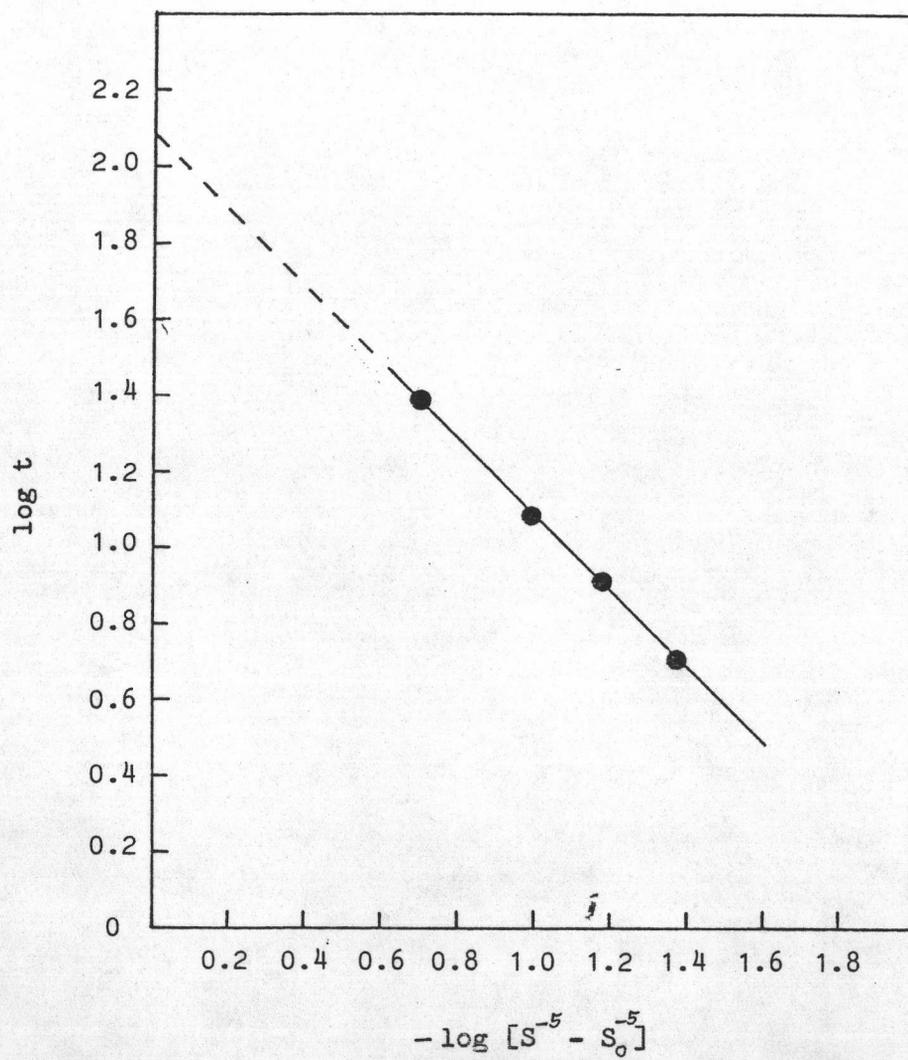
$$k = 4.17 \times 10^{-3} \text{ เมตร}^{-2} \text{ กรัม ชั่วโมง}^{-1}$$

ดังนั้น จะได้สมการอัตราการรวมตัวเนื่องจากความร้อนในรูป

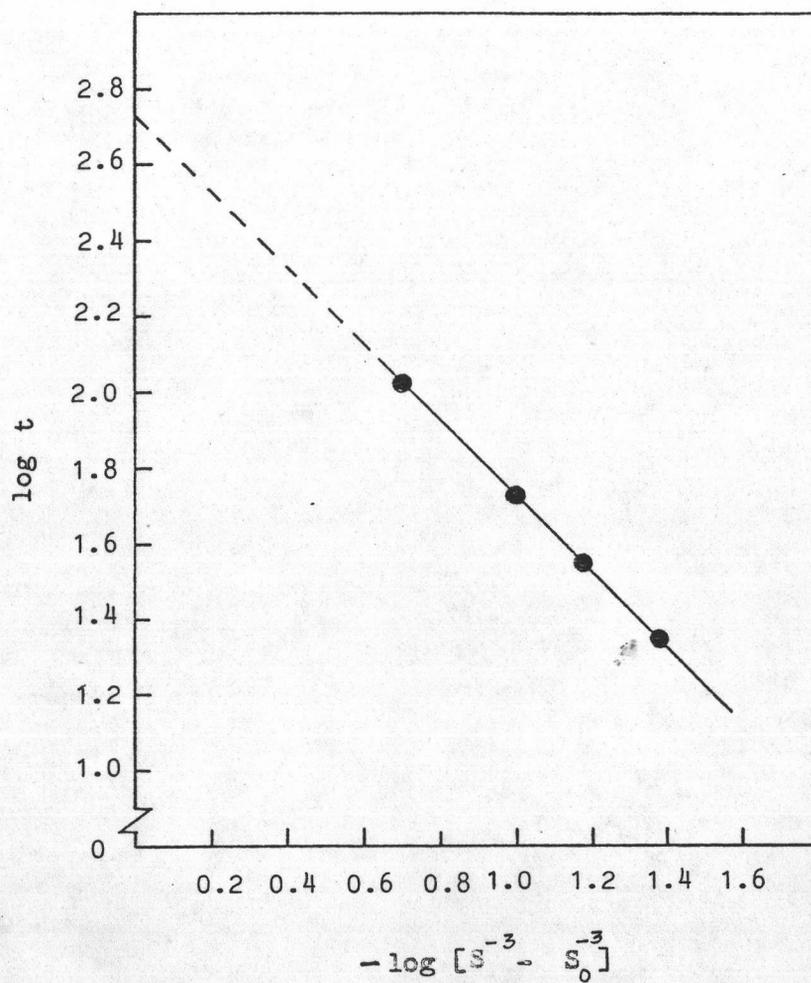
$$\frac{ds}{dt} = -4.17 \times 10^{-3} S^2$$



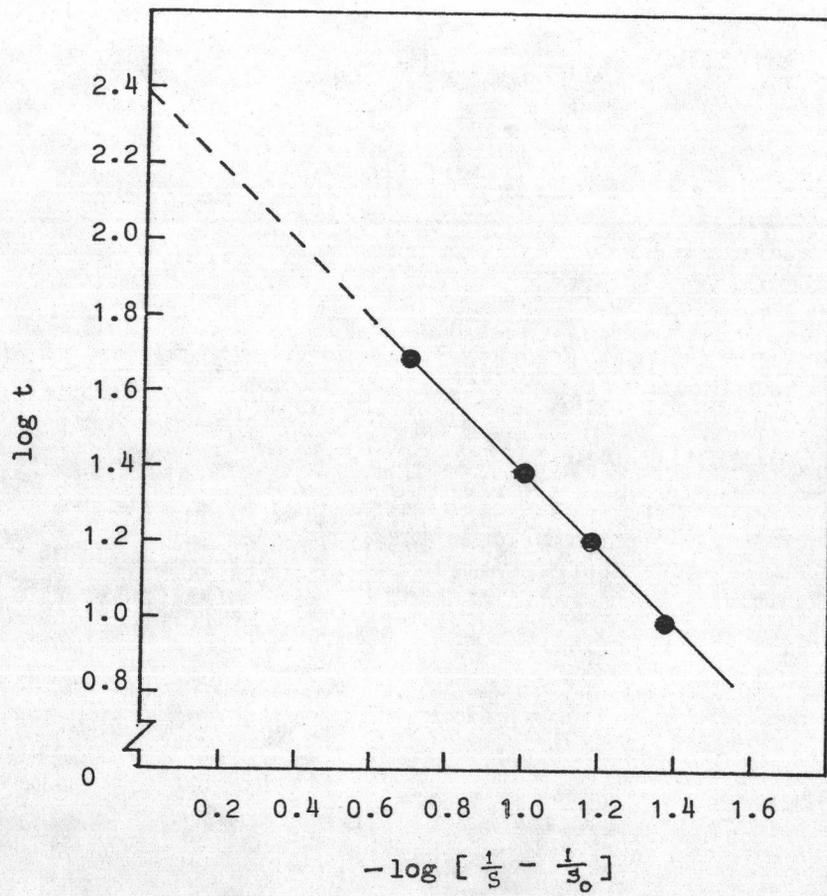
รูปที่ ก.4.1 แสดงความสัมพันธ์ของ $\log [S^{-6} - S_0^{-6}]$ และ $\log t$ ของ 8% Ni บนตัว
รองรับอะลูมินา CS - 303



รูปที่ ก.4.2 แสดงความสัมพันธ์ของ $-\log [S^{-5} - S_0^{-5}]$ และ $\log t$ ของ 8% Ni บนตัว
รองรับอะลูมินา SA - 3232

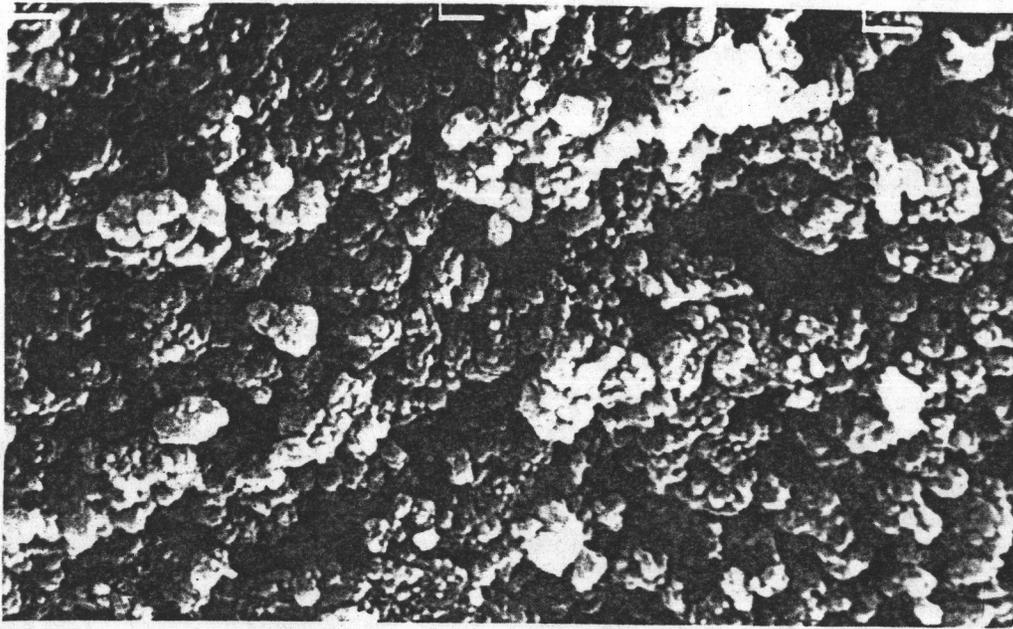


รูปที่ ก.4.3 แสดงความสัมพันธ์ของ $-\log [S^{-3} - S_0^{-3}]$ และ $\log t$ ของ 8% Ni บนตัว
รองรับอะลูมินา KNH 2



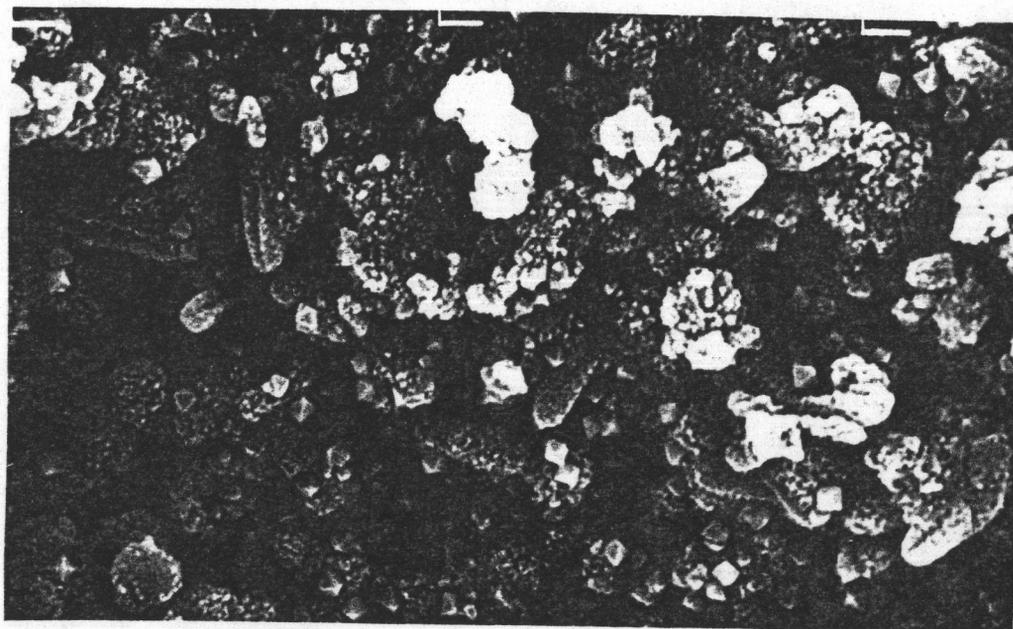
รูปที่ ก.4.4 แสดงความสัมพันธ์ของ $-\log \left[\frac{1}{s} - \frac{1}{s_0} \right]$ และ $\log t$ ของ 8% Ni บนตัว
รองรับอะลูมินา KNH 3

ก.5 ภาพถ่ายสแกนนิ่ง อีเลคตรอนของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา

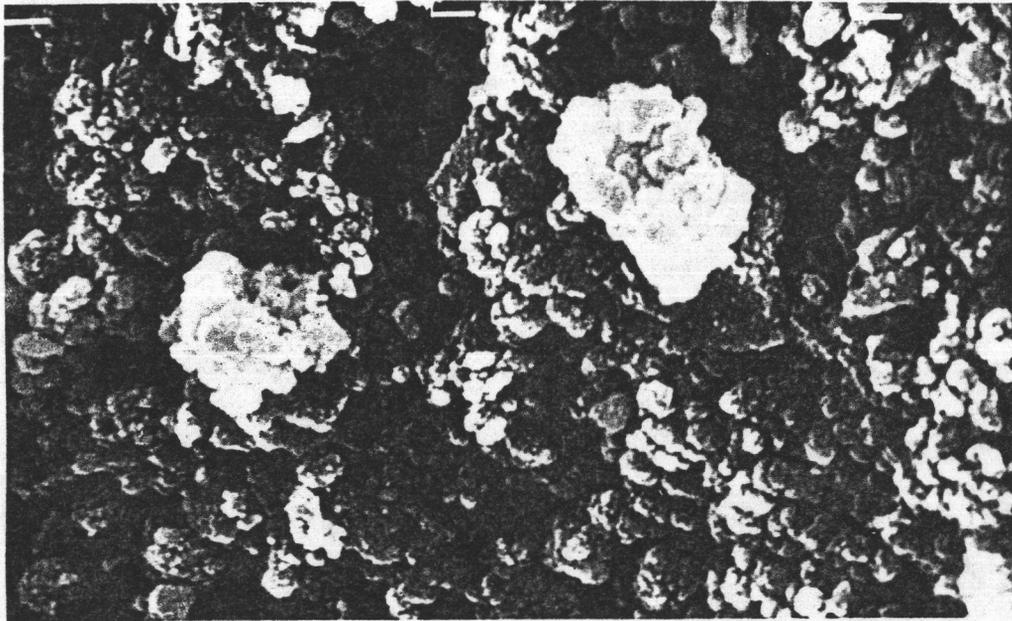


รูปที่ ก.5.1 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอีเลคตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา CS-303 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ

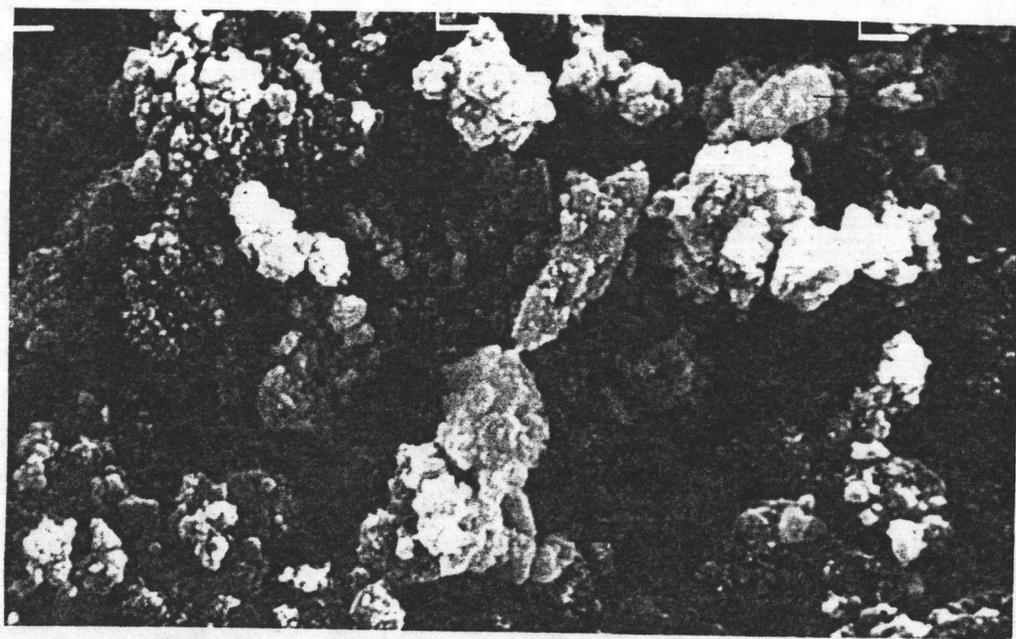




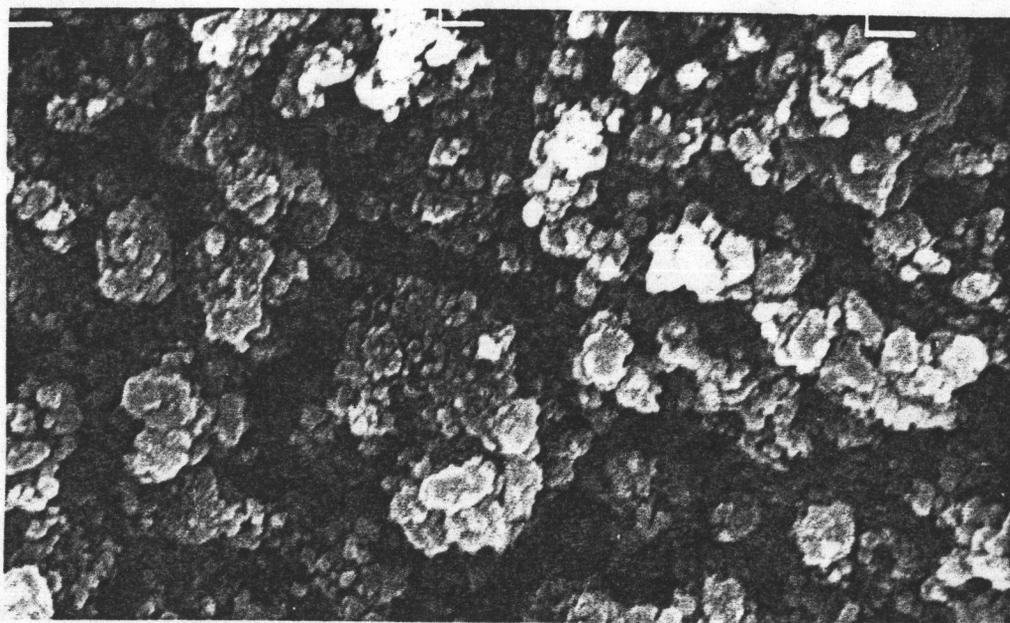
รูปที่ ก.5.2 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา CS-303 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 °ซ



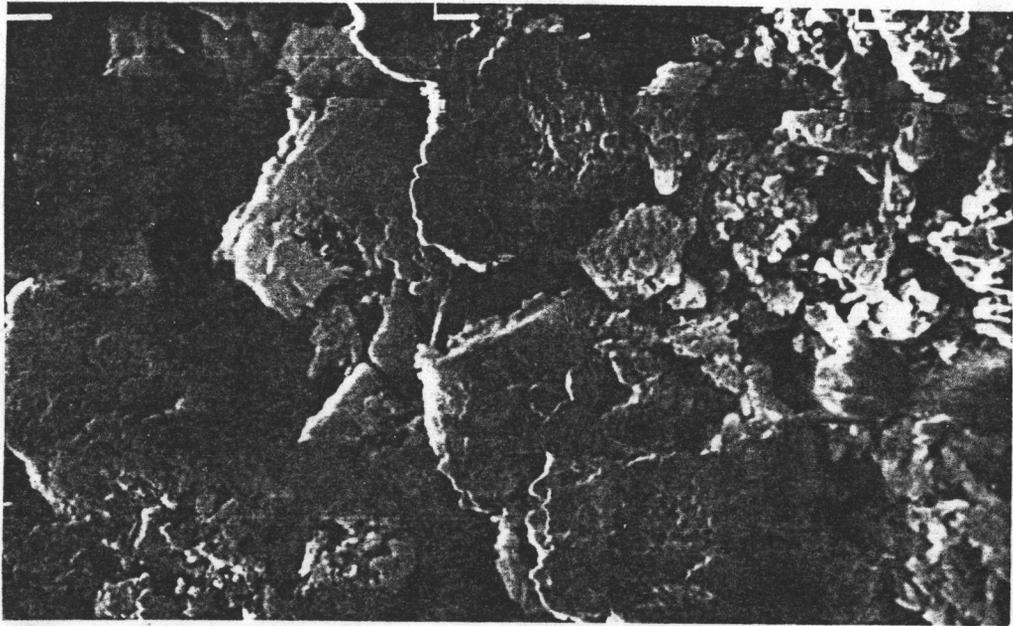
รูปที่ ก.5.3 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา CS-303 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 °ซ



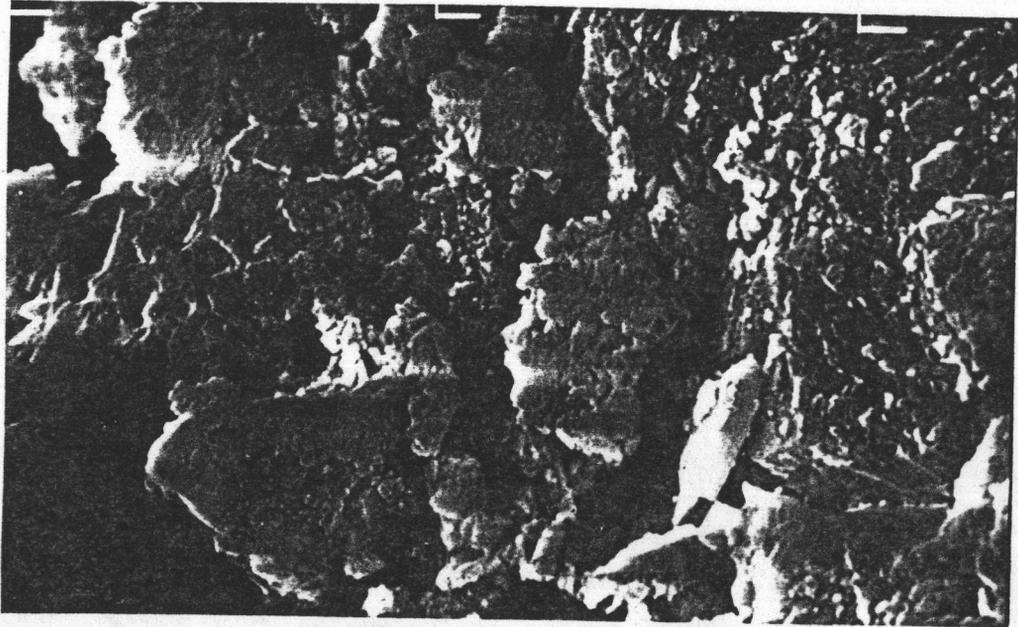
รูปที่ ก.5.4 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา CS-303 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °ซ



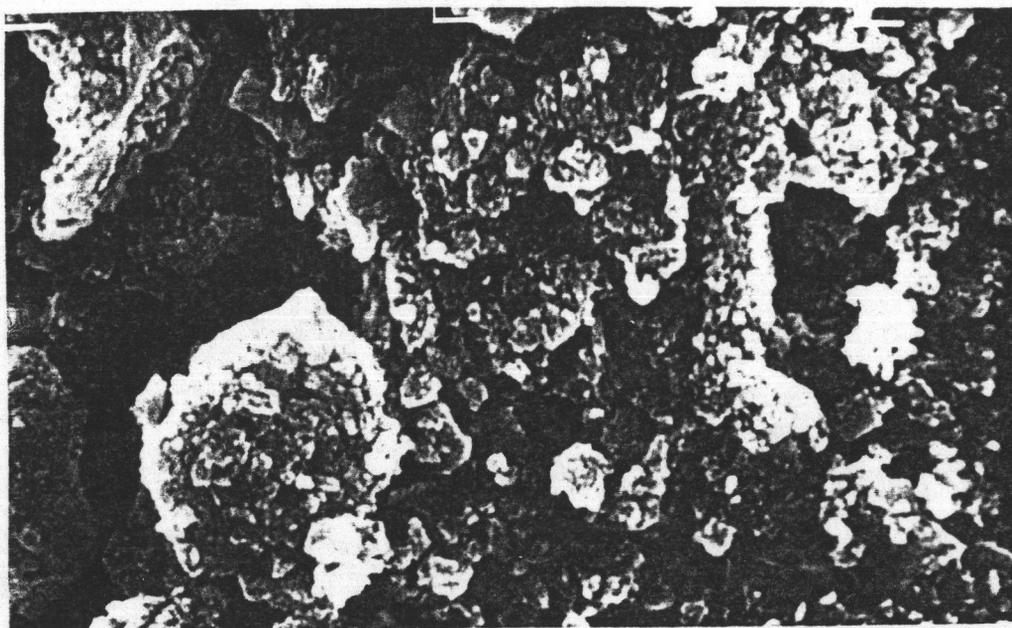
รูปที่ ก.5.5 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา CS-303 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ



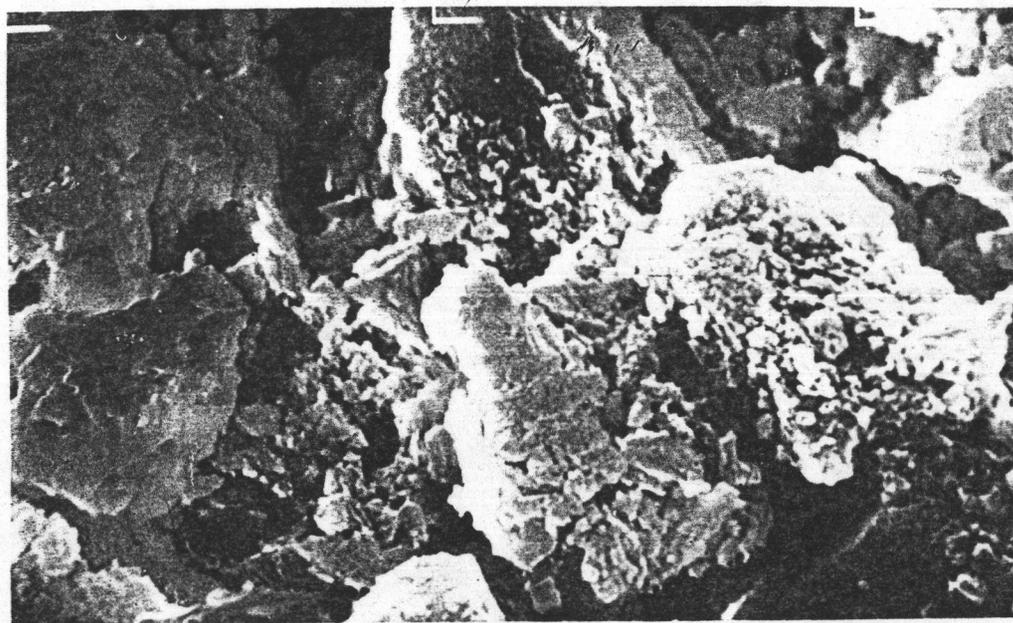
รูปที่ ก.5.6 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา SA-3232 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ



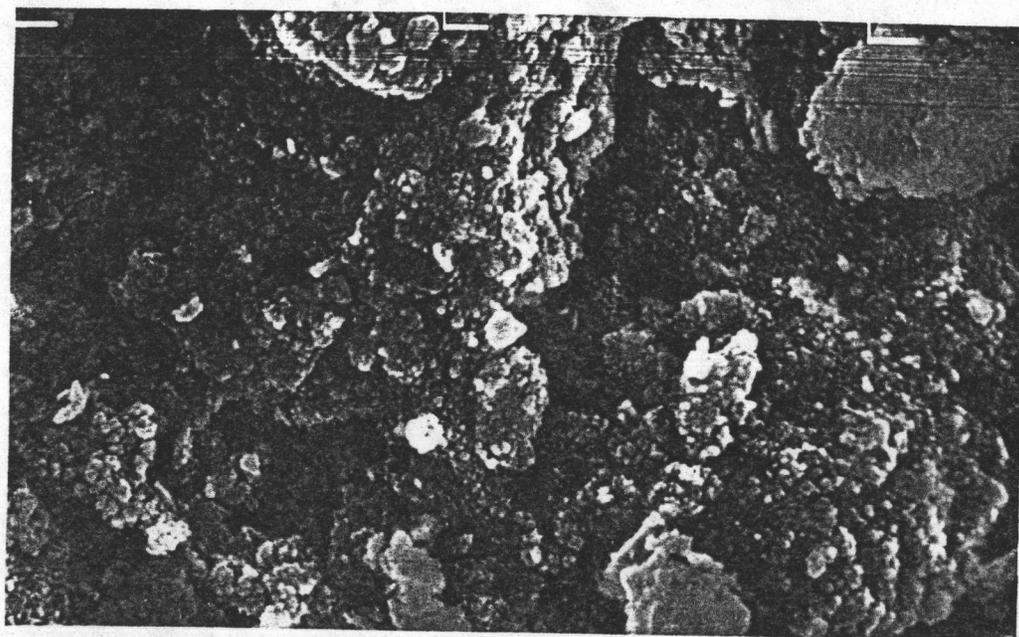
รูปที่ ก.5.7 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา SA-3232 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 °ซ



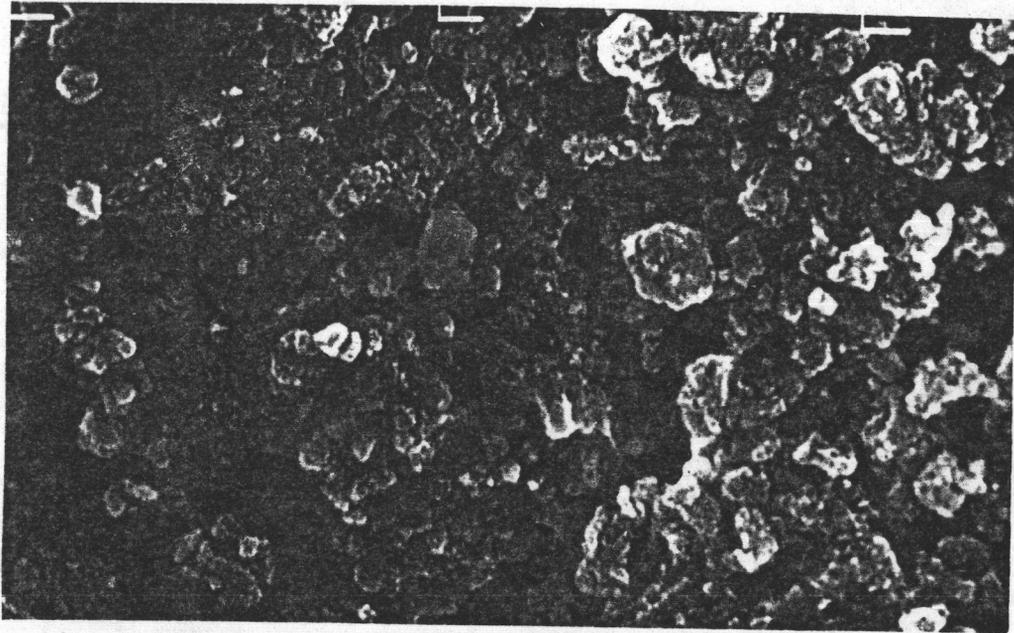
รูปที่ ก.5.8 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา SA-3232 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 °ซ



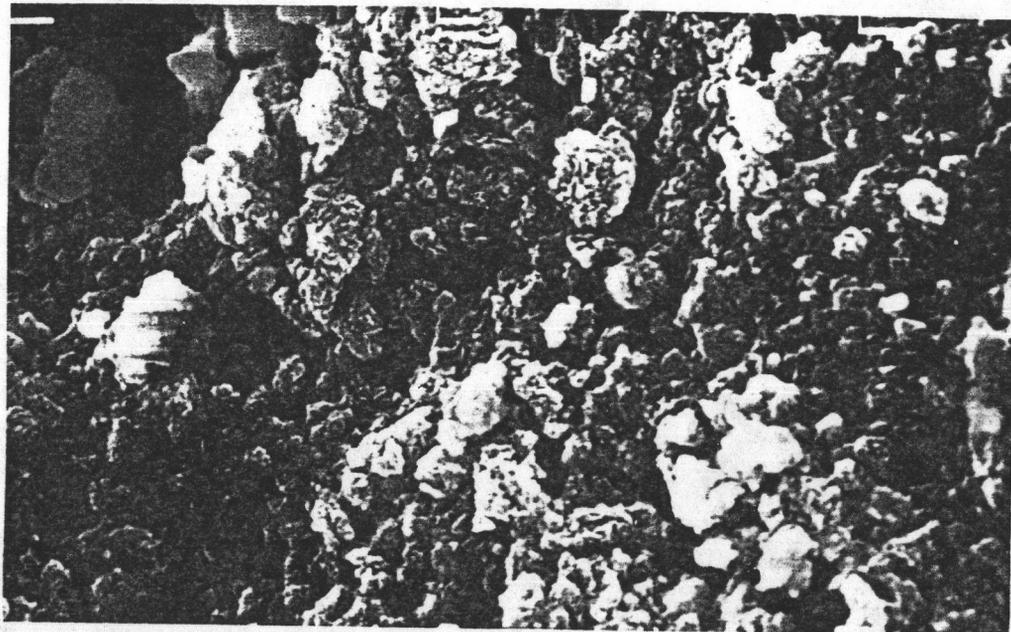
รูปที่ ก.5.9 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา SA-3232 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °ซ



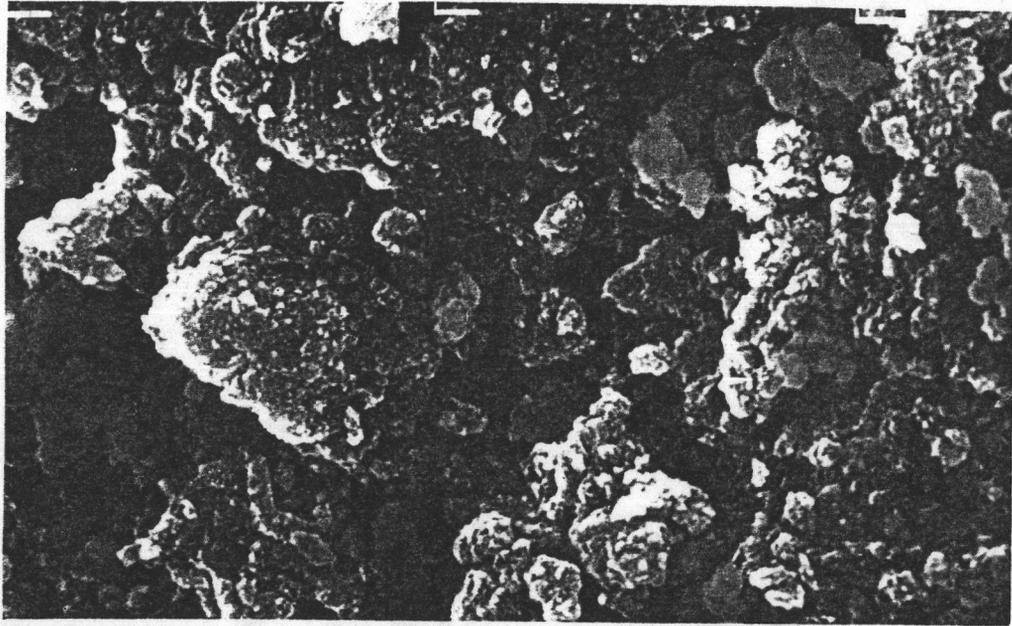
รูปที่ ก.5.10 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา SA-3232 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ



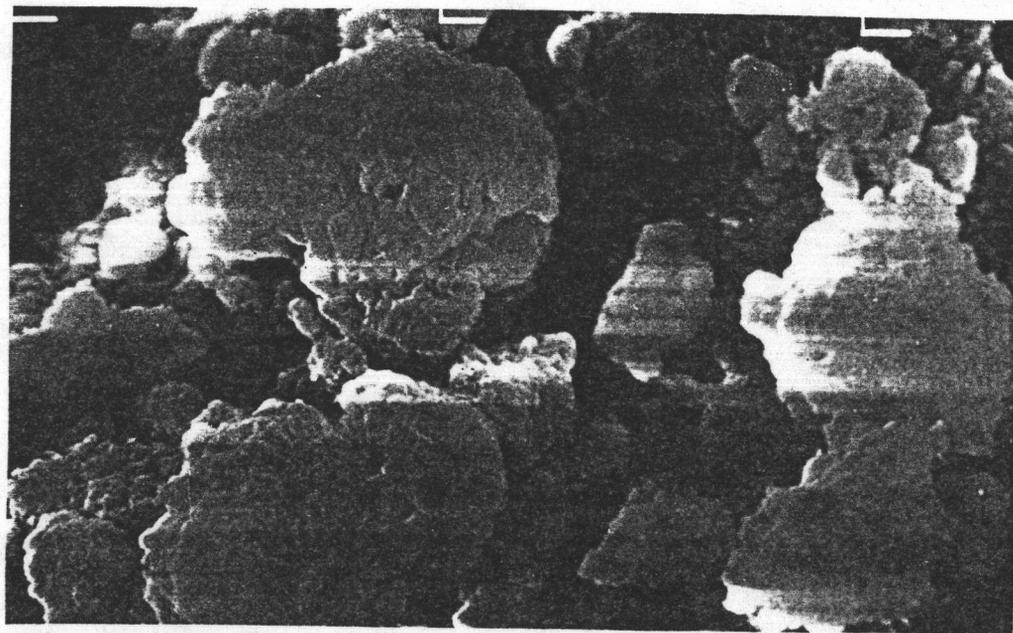
รูปที่ ก.5.11 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ



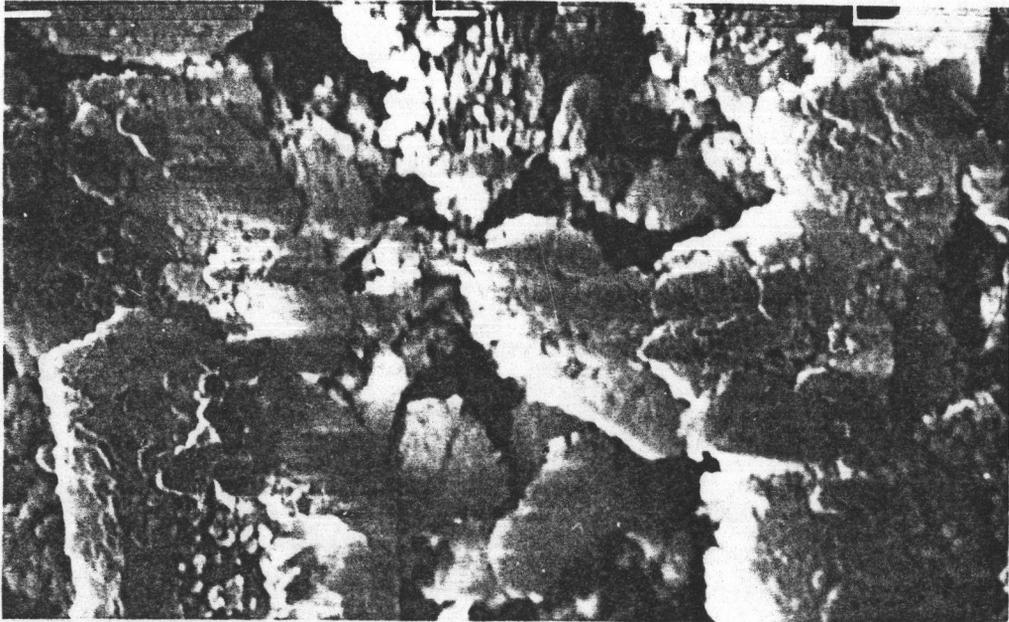
รูปที่ ก.5.12 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 °ซ



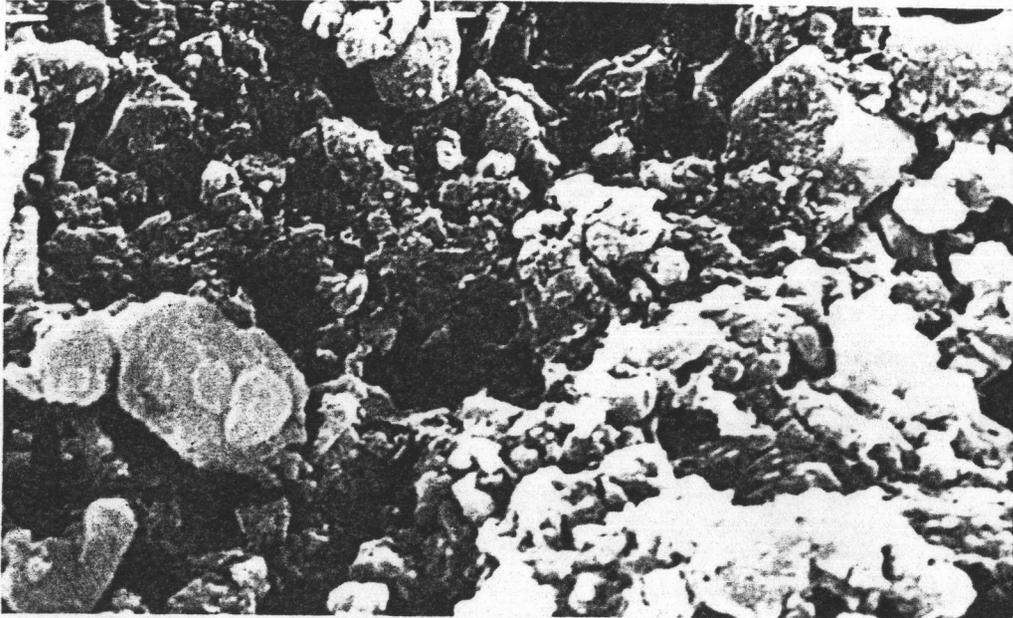
รูปที่ ก.5.13 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C



รูปที่ ก.5.14 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °ซ

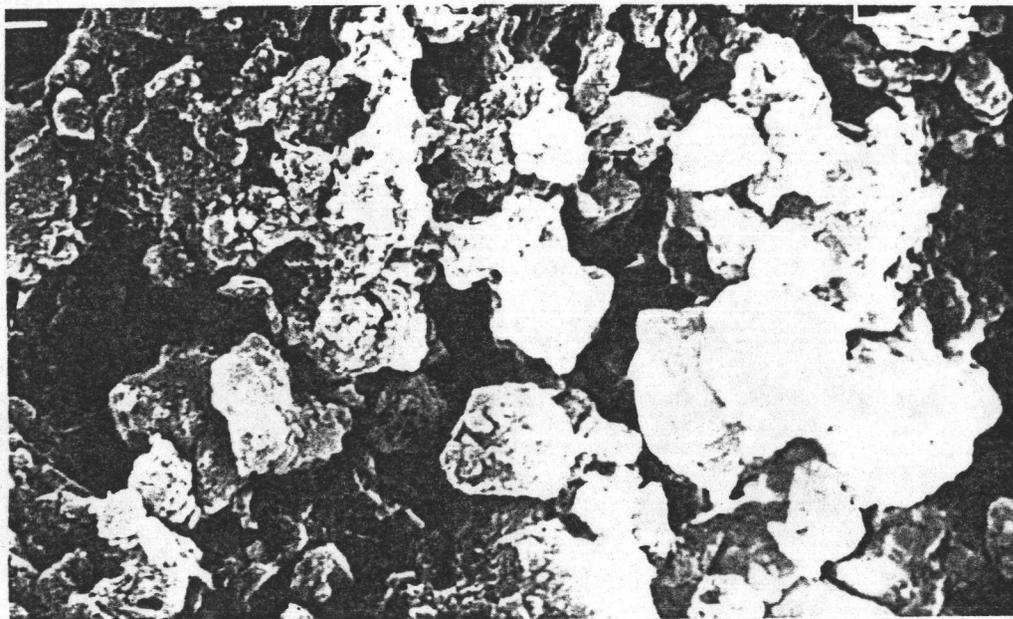


รูปที่ ก.5.15 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ

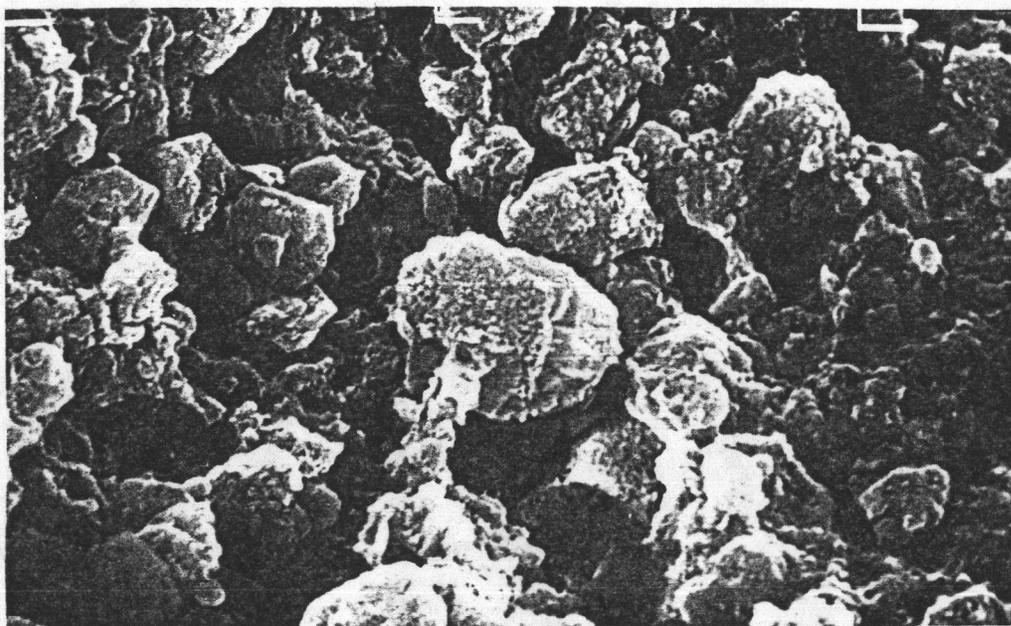


รูปที่ ก.5.16 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 3 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ





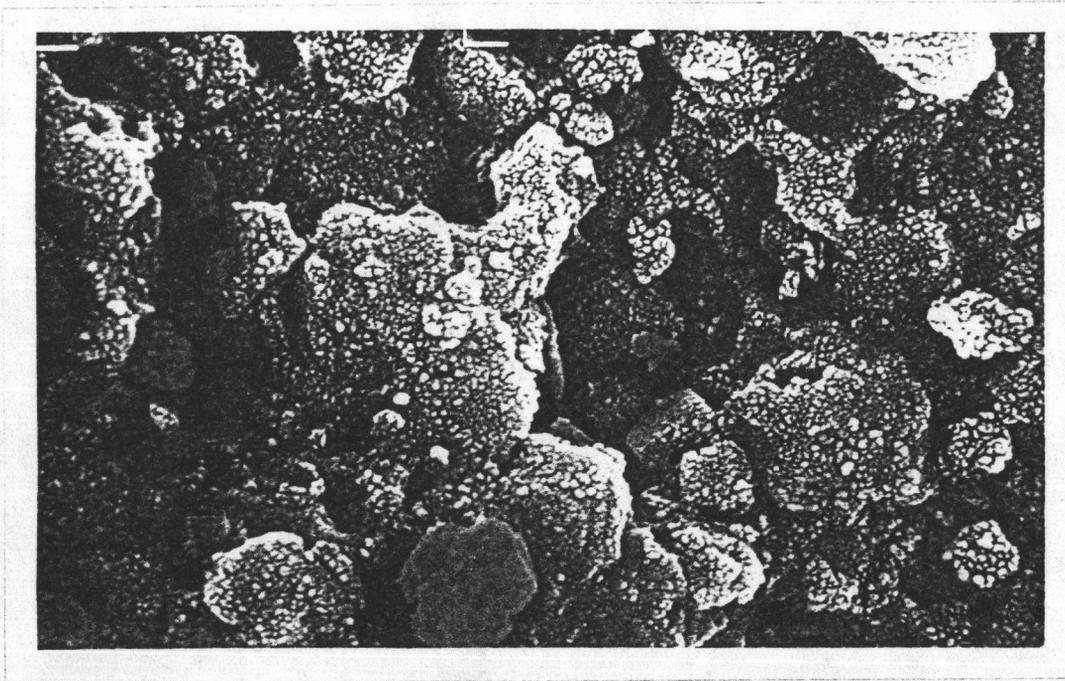
รูปที่ ก.5.17 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 3 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 °ซ



รูปที่ ก.5.18 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 3 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C

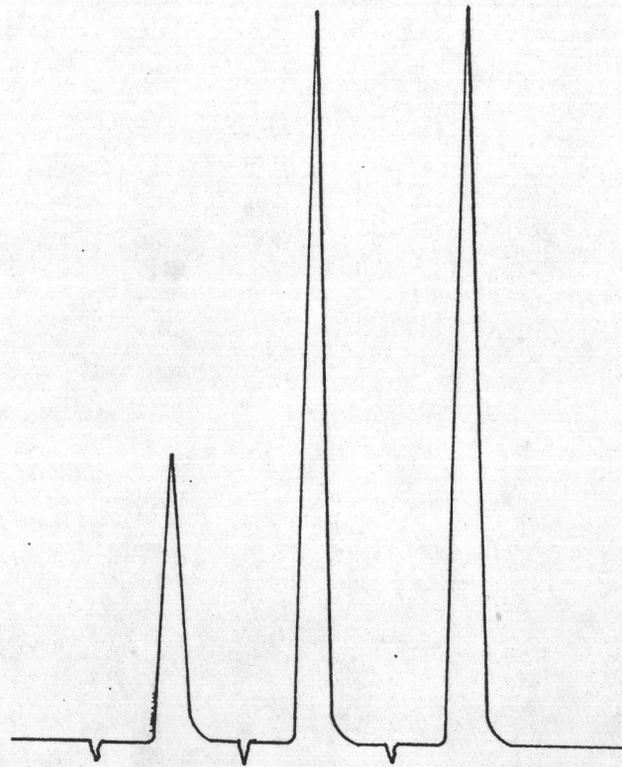


รูปที่ ก.5.19 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 3 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 °ซ

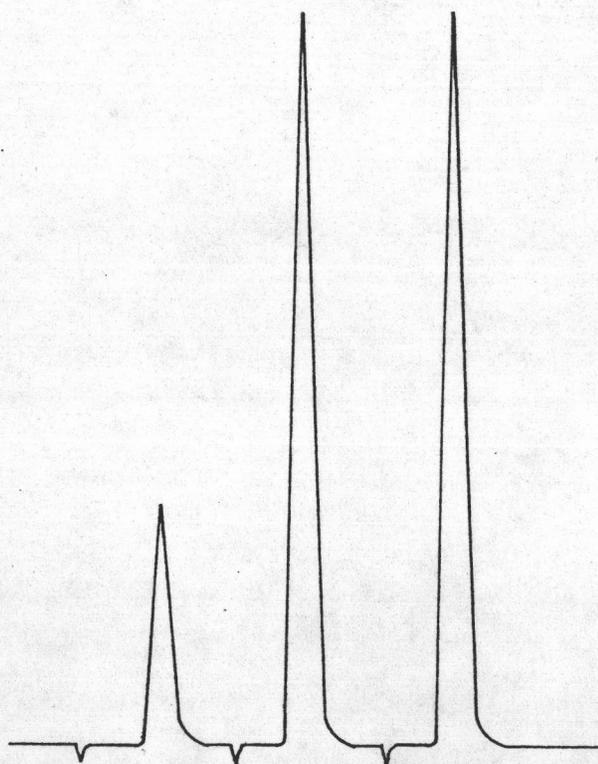


รูปที่ ก.5.20 ภาพถ่ายสแกนนิ่งอิเล็กตรอน กำลังขยาย 1,500 เท่า ของตัวเร่งปฏิกิริยา 8% Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 3 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ

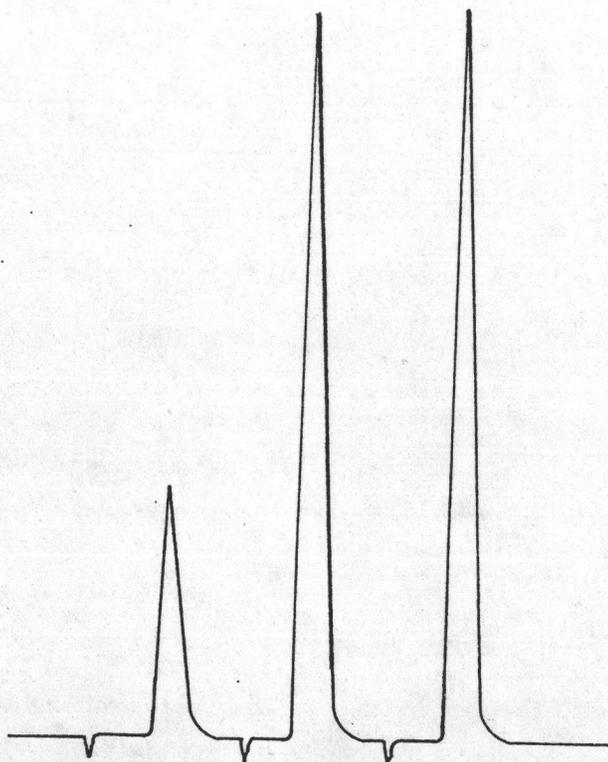
ก.6 โครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับทางเคมี
ทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล



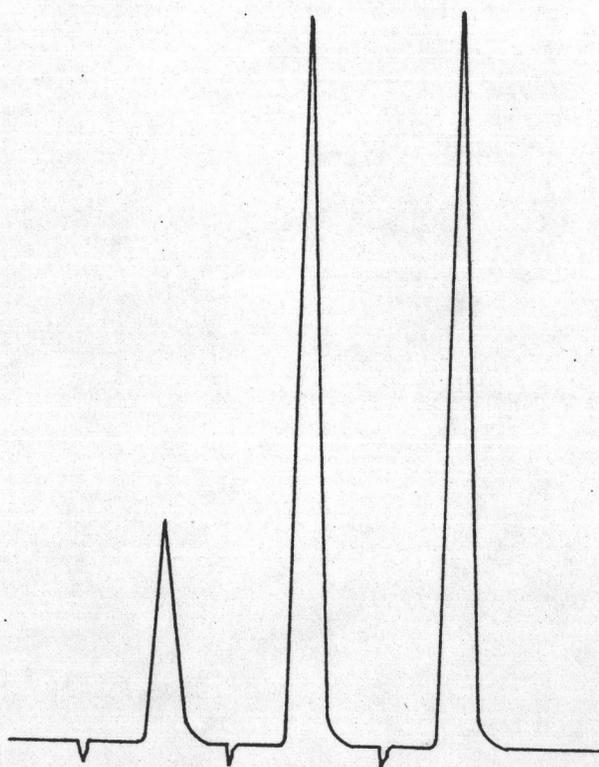
รูปที่ ก.6.1 แสดงโครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับทาง
เคมีของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา
CS-303 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ ด้วยอัตราเร็ว 15 °ซ ต่อนาทีและทิ้งไว้
เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ ก.6.2 แสดงโครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา SA-3232 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อนาทีและทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ ก.6.3 แสดงโครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 2 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อนาทีและทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



รูปที่ ก.6.4 แสดงโครมาโตแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโลหะโดยวิธีการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา 8%Ni บนตัวรองรับอะลูมินา KNH 3 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ ด้วยอัตราเร็ว 10 °ซ ต่อนาทีและทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ก.7 การหาขนาดเฉลี่ยของเม็ดโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล

โดยการตั้งสมมติฐานว่า อนุภาคของนิกเกิลจะเกาะบนตัวรองรับอะลูมินา เป็นรูปครึ่งทรงกลม (hemisphere) และแต่ละอนุภาคมีขนาดเท่ากัน
คั้งนั้น

$$\text{ขนาดเฉลี่ยของเม็ดโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา, } d = \frac{6W}{\rho mNS_{\text{S}}}$$

โดยที่

d = เส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา, เมตร

W = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา, กรัม

ρ = ความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 8.9×10^6 กรัม/ลบ.ม.

m = จำนวนโมลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา

n = ตัวเลขอาโวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} โมเลกุล/โมล

S = พื้นที่อะตอมของโลหะที่พื้นผิว สำหรับนิกเกิลเท่ากับ 4.85×10^{-20}

ตารางเมตร

$N =$ จำนวนอะตอมของโลหะที่พื้นผิวซึ่งจำเป็นในการดูดซับ 1 โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับ N_i กับ CO

ก.7.1 ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดเฉลี่ยของเม็ดโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา CS-303 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 300 °ซ. ด้วยอัตราเร็ว 15 °ซ. ต่อนาที และทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

$$\text{จาก } d = \frac{6W}{\rho mNS_{\text{S}}}$$



$$= \frac{6 \times 0.2048}{8.9 \times 10^6 \times 4.91 \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23} \times 4.85 \times 10^{-20}}$$

$$= 9.63 \times 10^{-7} \text{ เมตร}$$

ก.8 การตรวจสอบความถูกต้องของเครื่องมือวัดพื้นที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก.8.1 เครื่องมือสำหรับหาพื้นที่ผิวของโลหะแบบการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO-Adsorption)

ทำการวัดพื้นที่ผิวส่วนที่ว่างไวต่อปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni 4% โดยใช้เครื่องมือที่ประกอบขึ้นในห้องปฏิบัติการได้ค่าเท่ากับ 0.1187 ตารางเมตรต่อกรัม และจากการวัดโดยใช้เครื่องมือที่ห้องปฏิบัติการวิจัยวิศวกรรมตัวเร่งปฏิกิริยา ของศาสตราจารย์ ธี อัญเอะ ภาควิชาเคมีไฮโดรคาร์บอน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ประเทศญี่ปุ่น ได้ค่าเท่ากับ 0.1212 ตารางเมตรต่อกรัม ดังนั้น เครื่องมือสำหรับหาพื้นที่ผิวของโลหะแบบการดูดซับทางเคมีของแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ที่ประกอบขึ้นในห้องปฏิบัติการ ซึ่งใช้ในการวิจัยครั้งนี้ มีค่าความผิดพลาด (error) เท่ากับ 2.1%

ก.8.2 เครื่องมือสำหรับหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบท (BET)

ทำการวัดพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni 4% โดยใช้เครื่องมือที่ประกอบขึ้นในห้องปฏิบัติการได้ค่าเท่ากับ 78.4 ตารางเมตรต่อกรัม และจากการวัดโดยใช้เครื่องมือของสำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ ได้ค่าเท่ากับ 80.0 ตารางเมตรต่อกรัม ดังนั้น เครื่องมือสำหรับหาพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบทที่ประกอบขึ้นในห้องปฏิบัติการ ซึ่งใช้ในการวิจัยครั้งนี้ มีค่าความผิดพลาด (Error) เท่ากับ 2.0%

ศัพท์ทางวิชาการ

การกระจายของโลหะ (Metal Dispersion)

- อัตราส่วนของจำนวนอะตอมที่ผิวของผลึกโลหะต่อจำนวนอะตอมทั้งหมดในผลึกโลหะนั้น

การซึบ (Impregnation)

- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหนึ่งโดยให้เกิดการดูดซึบของสารละลายในรูพรุนของตัวรองรับ

การตกตะกอน (Precipitation)

- การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหนึ่งโดยใช้สารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารใหม่ตกลงมา

การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

- เป็นขั้นตอนหนึ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการให้ความร้อนแก่เกลือโลหะเพื่อเปลี่ยนรูปของเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์

การรวมตัวเนื่องจากความร้อน (Sintering)

- การที่ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อได้รับความร้อนมากขึ้นจะเกิดการรวมตัวกันของผลึกซึ่งจะมีผลทำให้การกระจายของโลหะลดลง

ตัวรองรับ (Support)

- เป็นสารชนิดหนึ่งที่ใช้ประกอบร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

- เป็นสารเคมีที่เติมเข้าไปในปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อยแต่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเร็วขึ้น โดยที่ตัวเองไม่เปลี่ยนแปลง

ปริมาตรของรูพรุน (Pore volume)

- ปริมาตรของช่องว่าง หรือรูพรุนภายในตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ

พื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Total Surface Area of Catalyst)

- พื้นที่ผิวทั้งหมดที่มีอยู่ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

พื้นที่ผิวของโลหะหรือพื้นที่ผิวส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (Active Surface Area of Catalyst)

- พื้นที่ผิวภายในตัวเร่งปฏิกิริยาเฉพาะตำแหน่งที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

โพรโมเตอร์ (Promotor)

- สารที่เติมลงในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปริมาณที่ค่อนข้างน้อย แต่ช่วยเพิ่มความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ทางเลือกของปฏิกิริยาและความคงตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิแทมแมน (Tammann Temperature)

- อุณหภูมิที่โครงสร้างเริ่มเกิดการเคลื่อนที่

อุณหภูมิฮัททิก (Huttig temperature)

- อุณหภูมิที่อะตอมของโครงสร้างเริ่มเคลื่อนที่

ไอโซเทอร์มการดูดซับ (Adsorption Isotherm)

- ปรากฏการณ์การดูดซับที่ภาวะอุณหภูมิคงที่

ฮิสเทอรีซิส (Hysteresis)

- ปรากฏการณ์ที่เส้นโค้งการดูดซับไม่ทับเส้นโค้งการคายตัว โดยเส้นโค้งการคายตัวอยู่สูงกว่าเส้นโค้งการดูดซับเมื่อกำหนดความดันสัมพัทธ์ให้

ประวัติผู้เขียน

นาย สุพจน์ พัฒนศรี เกิดวันที่ 6 มีนาคม พ.ศ.2506 จังหวัดฉะเชิงเทรา สำเร็จ
การศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมี จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
เมื่อปีการศึกษา 2526 และได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ
วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ตั้งแต่ปี 2527 เป็นต้นมา

