

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์  
โดยใช้โรเดียมบนอะลูมินาที่อุณหภูมิ 150 °C

KINETICS OF CO+NO REACTION OVER Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AT 150 °C



ฉพ.  
๖๓๖๖  
๒๕๔๙

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....**63363**.....  
วัน,เดือน,ปี.....**28 ส.ค. 2549**.....

b. **11๖3๕502**  
i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
บัณฑิตวิทยาลัย  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ.2549

ISBN 974-15-2338-6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# KINETICS OF CO+NO REACTON OVER Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AT 150 °C



**RATANAPORN YUANGSAWAD**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING  
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2006**

**ISBN 974-15-2338-6**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2006**

**SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเชิงในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์โดยใช้โรเดียมบนอะลูมินาที่อุณหภูมิ 150 °C
นักศึกษา	รัตนากร ขวงสวัสดิ์
รหัสประจำตัว	47060701
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2549
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.ดวงกมล ฅ ระนอง

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ ที่อุณหภูมิเท่ากับ 150 °C เมื่อมีโรเดียมบนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ข้อมูลพฤติกรรมของปฏิกิริยาทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว สำหรับข้อมูลที่สภาวะคงตัวได้ทำการทดลองเพื่อวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ทำการศึกษาอยู่ในช่วง  $C_{CO} = 0.0409 - 0.2454 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  และ  $C_{NO} = 0.0204 - 0.1431 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอันดับปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 0.03 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีค่าเท่ากับ 0.45 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ สำหรับพฤติกรรมของระบบภายใต้สภาวะไม่คงตัวได้อ้างอิงจากผลงานของผู้อื่นที่ได้ทำการศึกษาโดยวิธี Bang-Bang operation โดยนำรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์มาใช้ในการคำนวณเพื่อหากลไกการเกิดปฏิกิริยาและประมาณค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ในส่วนการคำนวณได้ทำโดยสร้างแบบจำลองซึ่งประกอบด้วยสมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์และสมการอนุพันธ์แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสปีชีส์ที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาตามเวลา แล้วนำแบบจำลองที่ได้ไปคำนวณโดยปรับเปลี่ยนกลไกการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่ต่าง ๆ ในแบบจำลองเพื่อให้ได้ผลสอดคล้องกับผลการทดลองทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว ซึ่งจะทำให้ได้ทั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงความเป็นจริงและค่าคงที่จลนพลศาสตร์ที่เหมาะสม สุดท้ายได้ทำการตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลองที่เสนอขึ้นด้วยวิธีดังกล่าว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis</b>	Kinetics of CO+NO Reaction over Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 150 °C
<b>Student</b>	Miss Ratanaporn Yuangsawad
<b>Student ID</b>	47060701
<b>Degree</b>	Master of Engineering
<b>Programme</b>	Chemical Engineering
<b>Year</b>	2006
<b>Thesis Advisor</b>	Assist.Prof.Dr. Duangkamol Na-Ranong

## ABSTRACT

Kinetics of CO+NO reaction over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been investigated at 150 °C according to the behaviors of the system observed under both steady and unsteady conditions. As for the behavior of reaction under steady conditions, rate of reaction was measured using a packed-bed reactor. Concentrations of CO and NO were varied in the range of 0.0409–0.2454 mol·m<sup>-3</sup> and 0.0204–0.1431 mol·m<sup>-3</sup>, respectively. The results showed that the order of the reaction were 0.03 and 0.45 with respect to the concentration of CO and NO, respectively. Behavior of the reaction under Bang-Bang periodic condition reported in the literature was referred. The pattern of NO concentration wave at the outlet of a reactor was employed to determination of satisfied reaction mechanism and its kinetic parameter. For the calculation, the established model consists of a mole balance equation for an integral reactor and differential equations for the change of surface coverage of each species. The concentration wave of NO was calculated using the proposed mechanisms and adjusted its kinetics parameters. The mechanism and its parameters which gave good resemblance of experimental results obtained under both steady and unsteady operating conditions were selected. Finally, the reliability of the selected kinetics model was evaluated.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณาจากที่ปรึกษา ผศ.ดร. ดวงกมล ณ ระนอง  
ที่ให้คำปรึกษาในทุกเรื่องและชี้แนะแนวทางที่ผิดพลาดมา

ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบัน  
เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่กรุณาให้เงินทุนสนับสนุนในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และ คุณพิมพ์ใจ ภูษนะกิจ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชา  
วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่  
คอยอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและดำเนินงานด้านเอกสารต่างๆ

คุณประโยชน์ที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้แก่ บิดา มารดา ซึ่งเป็น  
ผู้สนับสนุนและดูแลให้คำปรึกษาที่ดีมาโดยตลอด

รัตนกร ขวงสวัสดิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ปฏิกริยาวิวิธพันธุ์เชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์.....	3
2.1.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกริยา.....	3
2.1.2 ผลของการถ่ายโอนมวลและความร้อนที่มีต่อการเกิดปฏิกริยา.....	4
2.2 วิธีศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยา.....	6
2.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาภายใต้สภาวะคงตัว.....	5
2.2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัว.....	9
2.2.3 การเลือกสภาวะในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยา.....	13
บทที่ 3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
3.1 การศึกษาปฏิกริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์.....	17
3.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์โดยวิธีพีริออดิก โอเปอเรชัน.....	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	30
4.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	30
4.2 อุปกรณ์.....	30
4.3 สารเคมี.....	31
4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
4.5 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
4.6 การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
4.7 การทดลองภายใต้สภาวะคงตัว.....	32
4.8 การทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัว.....	33
4.9 ขั้นตอนการคำนวณ.....	35
บทที่ 5 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล.....	36
5.1 ผลการทดลองภายใต้สภาวะคงตัว.....	36
5.2 ลักษณะเฉพาะของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัว.....	42
5.3 การเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยา.....	43
5.4 การคำนวณ.....	45
5.5 การเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยา.....	47
5.6 ผลของค่าตัวแปรต่อรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์.....	51
5.7 การตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง.....	54
บทที่ 6 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	55
6.1 สรุปผลการวิจัย.....	55
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	56
เอกสารอ้างอิง.....	57
ภาคผนวก.....	60
ประวัติผู้เขียน.....	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปยังบริเวณที่นอกเหนือการคุ้มครอง  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
5.1 สมการแสดงอัตราเร็วที่ได้จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งสามแบบ.....	45
5.2 ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสม.....	52
ค.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ.....	63



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงการถ่ายโอนมวลสารสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา.....	4
2.2 แสดงลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบคกรรดู.....	6
2.3 แสดงการหาอันดับปฏิกิริยาโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล.....	8
2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นซึ่งเป็นฟังก์ชันกับสเปซไทม์ ที่อันดับปฏิกิริยามีค่าต่างๆ.....	8
2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลาสำหรับวิธีการป้อนสารตั้งต้นแบบ Pulse และ Step.....	10
2.6 การศึกษาทรานเซียนโคเนดิกส์สำหรับปฏิกิริยา $A(g) + H_2 \rightarrow B(g)$ .....	11
2.7 การเปรียบเทียบการปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัวและพีริออดิกโอเปอเรชั่น.....	13
3.1 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง.....	16
3.2 แสดงการสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว.....	26
3.3 แสดงแผนภาพของเครื่องปฏิกรณ์ที่ปฏิบัติการแบบพีริออดิกโอเปอเรชั่นสำหรับ การผลิตอะโครลีน.....	27
4.1 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองที่สภาวะคงตัว.....	34
4.2 แสดงขั้นตอนการคำนวณเพื่อหาสมการอัตราเร็วที่เหมาะสม.....	35
5.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตามเวลา.....	38
5.2 แสดงผลของจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
5.3 แสดงผลของอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	39
5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันกับระยะเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัส กับตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
5.5 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของ ไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่.....	40
5.6 ผลของความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของ คาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่.....	40
5.7 อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อความเข้มข้นของ ไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่.....	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.8 อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์เมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่.....	41
5.9 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ตามเวลาที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์.....	42
5.10 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่ จำนวนโดยใช้กลไกแบบ 1.....	48
5.11 ผลของความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่ จำนวนโดยใช้กลไกแบบ 1.....	48
5.12 รูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา จำนวนโดยใช้กลไกแบบ 1.....	49
5.13 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่ จำนวนโดยใช้กลไกแบบ 2.....	49
5.14 ผลของความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่ จำนวนโดยใช้กลไกแบบ 2.....	50
5.15 รูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา จำนวนโดยใช้กลไกแบบ 2.....	50
5.16 แสดงรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ตามเวลาเมื่อตัวแปรที่มีค่าเป็นสองเท่าของตัวแปรที่เหมาะสม.....	53
5.17 แสดงผลของ Cycling period ต่อค่าการแปลงผันของไนตริกออกไซด์เฉลี่ยตามเวลา.....	54
ก.1 คอลัมน์สำหรับแยกสาร.....	60
ก.2 ตู้อบสำหรับควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์.....	60
ก.3 อุปกรณ์บันทึกผล.....	60
ก.4 อุปกรณ์ตรวจวัดแบบนำความร้อนและชุดควบคุม.....	61
ก.5 ชุดควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส.....	61
ก.6 เครื่องปฏิกรณ์และการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61
ข.1 โครมาโทแกรมแสดงรีเทนชันไทม์ของสารที่ได้จากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์.....	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## รายการสัญลักษณ์

$C_i$	= ความเข้มข้นของสาร $i$ [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$C_{i,\text{in}}$	= ความเข้มข้นที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของสาร $i$ [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$C_{i,\text{out}}$	= ความเข้มข้นที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ของสาร $i$ [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$\bar{C}_i$	= ความเข้มข้นเฉลี่ยตามเวลาของสาร $i$ [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$F_{i,\text{in}}$	= อัตราการไหลเชิง โมลที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของสาร $i$ [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$F_{i,\text{out}}$	= อัตราการไหลเชิง โมลที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ของสาร $i$ [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$i$ -s	= สาร $i$ ถูกดูดซับบนจุดกัมมันต์
$k$	= ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยารวม [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_i$	= ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร $i$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_j$	= ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ $j$ [ $\text{s}^{-1}$ ]; เมื่อ $j = 1, 2, 3, \dots$
$k_{a,i}$	= ค่าคงที่การดูดซับของสาร $i$ [ $\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$k_{d,i}$	= ค่าคงที่การคายซับของสาร $i$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
$K_i$	= ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสาร $i$ [ $\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3$ ]
$m$	= อันดับปฏิกิริยาของสาร A [-]
$n$	= อันดับปฏิกิริยาของสาร B [-]
$n$	= จำนวนจุดกัมมันต์ต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
$-r_i$	= อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร $i$ [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$t$	= เวลา [s, min]
$W$	= น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา [kg]
$X_i$	= ค่าการแปลงผันของสาร $i$ [-]
$\bar{X}_{\text{NO}}$	= ค่าการแปลงผันเฉลี่ยตามเวลาของไนตริกออกไซด์ [-]

### อักษรกรีก

$V_{A0}$	= อัตราการไหลเชิงปริมาตรของสาร A ที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์ [ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$\tau$	= Cycling period [s]
$\theta_i$	= สัดส่วนของสาร $i$ บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [-]
$\rho$	= ความหนาแน่นของการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (มีค่าเท่ากับ $550 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\varepsilon$	= สัดส่วนของช่องว่างภายในเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา (มีค่าเท่ากับ $0.318$ [-])

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เครื่องปฏิกรณ์จัดเป็นอุปกรณ์ที่สำคัญในกระบวนการเคมี ทั้งนี้เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์เป็นอุปกรณ์ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นมูลค่าต่ำให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ซึ่งมีมูลค่าสูงขึ้น การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งส่งผลต่อทั้งปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์จึงเป็นขั้นตอนที่ควรพิจารณาอย่างรอบคอบ ในขั้นตอนการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ จำเป็นต้องใช้สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเพื่อให้เข้าใจ และสามารถทำนายการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการออกแบบได้อย่างดี เราจึงจำเป็นต้องเลือกวิธีการหาสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่เป็นสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่น่าเชื่อถือ

นอกจากการทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงความเป็นจริง และสามารถใช้ทำนายพฤติกรรมของระบบได้จะมีประโยชน์ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมีรวมถึงกระบวนการผลิตต่างๆ แล้ว ยังมีประโยชน์ที่สำคัญอีกประการหนึ่ง คือสามารถนำไปใช้ในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย โดยเฉพาะในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงหรือหายาก เราอาจนำข้อมูลเหล่านี้ไปใช้ในการปรับปรุงสภาวะการทำงานให้เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นเพื่อให้มีประสิทธิภาพในการทำงานสูงสุด หรือนำไปใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เพื่อให้มีคุณสมบัติสำคัญใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดิม

โดยทั่วไปปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในระบบต่าง ๆ มักถูกออกแบบให้ทำงานภายใต้สภาวะคงตัวเพื่อความง่ายในการควบคุม แต่อย่างไรก็ตามในบางช่วงเวลาอาจมีความจำเป็นที่จะต้องรบกวนระบบโดยผู้ปฏิบัติงาน เช่น ในตอนเริ่มกระบวนการ (start up) การปิดเครื่องเพื่อหยุดกระบวนการ (shut down) เป็นต้น นอกจากนี้ระบบที่ปฏิบัติงานภายใต้สภาวะคงตัวเองก็อาจถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อมทำให้ไม่สามารถทำงานภายใต้สภาวะคงตัวได้ ในบางครั้งยังอาจเป็นธรรมชาติของระบบเองที่ไม่สามารถออกแบบให้ทำงานภายใต้สภาวะคงตัวได้ เช่น การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง (Three way catalyst) ซึ่งสภาวะการทำงานจะมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลาตามลักษณะการขับชี้และไม่สามารถควบคุมได้ สำหรับรูปแบบของสภาวะไม่คงตัวอาจแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ สภาวะไม่คงตัวที่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างทันทีทันใด และสภาวะไม่คงตัวที่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางที่ใช้ในการบำบัดแก๊สเสียจากเครื่องยนต์นั้นทำงานภายใต้สภาวะการปฏิบัติงานแบบไม่คงตัว และมีองค์ประกอบสำคัญที่ขาดไม่ได้ คือ โรเดียม ซึ่งมีราคาแพงปริมาณน้อย แต่มีความต้องการใช้งานในอุตสาหกรรมหลายประเภท ดังนั้นจึงจำเป็นต้องออกแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของสถาบันวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมายและไม่ควรเผยแพร่ต่อผู้อื่น

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องบำบัดไอเสียเพื่อให้ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุดเพื่อเป็นการประหยัดปริมาณโรเดียมที่ต้องใช้ นอกจากนี้หากทราบสมบัติสำคัญของโรเดียมที่ทำให้โรเดียมมีความสามารถในการบำบัดไอเสียสูงกว่าโลหะชนิดอื่นก็อาจนำข้อมูลนี้ไปใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่มีราคาถูกให้มีคุณสมบัตินั้นและนำมาใช้งานแทนโรเดียมได้ต่อไปในอนาคต

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วถึงความสำคัญของการศึกษาทางจลนพลศาสตร์และการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง งานวิจัยนี้เลือกปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินาเป็นตัวอย่างในการศึกษา ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง (Three-way catalysts) และไม่ซับซ้อนจนเกินไป นอกจากนี้โรเดียมยังเป็นโลหะมีตระกูลที่ถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายในการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ดังนั้นข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้ยังอาจใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาอื่นๆ ต่อไปได้อีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

1. ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำข้อมูลภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัวมาใช้ร่วมกันเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Rh/Al_2O_3$
2. หากกลไกการเกิดปฏิกิริยา พร้อมทั้งประมาณค่าคงที่อัตราของแต่ละปฏิกิริยาย่อยที่เกิดขึ้น
3. เสนอวิธีที่มีประสิทธิภาพในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์

## 1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1. ทำการทดลองที่สภาวะคงตัวเพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้น จำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้น
2. เลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการใช้อธิบายพฤติกรรมของระบบ
3. หาสมการแสดงอัตราเร็วพร้อมทั้งประมาณค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นและตัวแปรอื่น ๆ โดยใช้ข้อมูลจากการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัวร่วมกัน

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้สมการแสดงอัตราเร็วซึ่งประกอบด้วยค่าคงที่อัตราและตัวแปรอื่นๆ เพื่อใช้อธิบายพฤติกรรมของระบบภายใต้สภาวะต่างๆ
2. วิธีการที่นำเสนอสามารถใช้เป็นแนวทางในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาวิวิธ-

เอกสารนี้เป็นเอกสารพื้นฐานอื่นๆ ได้ หรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์

##### 2.1.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา [1]

การเกิดปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์ประกอบด้วย 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากเฟสของไหลผ่านชั้นฟิล์มรอบนอกตัวเร่งปฏิกิริยา (External diffusion) ไปยังผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal pore diffusion)
3. การถูกดูดซับ (Adsorption) ของสารตั้งต้นบนตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface reaction) กลายเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลไกที่สำคัญ คือ

4.1 กลไกแบบ Langmuir-Hinshellwood เป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ในกรณีที่มีสารตั้งต้น 2 ชนิด สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



4.2 กลไกแบบ Eley-Rideal เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นสองชนิดซึ่งสารตั้งต้นชนิดหนึ่งถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่โมเลกุลของสารตั้งต้นอีกชนิดหนึ่งอยู่ในสถานะแก๊ส เช่น ในกรณีที่มีสารตั้งต้นสองชนิดอาจแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

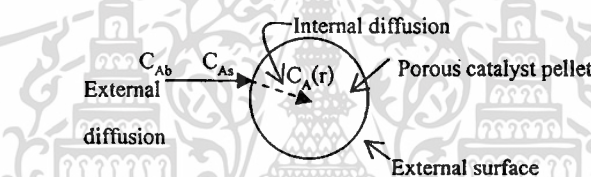
5. การคายซับ (Desorption) ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากตำแหน่งว่างในรูพรุน
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ผ่านชั้นฟิล์มรอบนอกตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปยังเฟสของไหล

## 2.1.2 ผลของการถ่ายโอนมวลและความร้อนที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา [1-3]

### 2.1.2.1 การถ่ายโอนมวลสาร

การถ่ายโอนมวลสารที่เกิดขึ้นในระบบปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์แบ่งเป็น 2 ประเภทคือ

1. การถ่ายโอนมวลสาร โดยการแพร่ของสารตั้งต้นจากเฟสของไหลมายังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External diffusion mass transfer)
2. การถ่ายโอนมวลสาร โดยการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังรูพรุนภายในตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal diffusion mass transfer)



รูปที่ 2.1 แสดงการถ่ายโอนมวลสารสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา

การเคลื่อนที่ของสารตั้งต้นจากเฟสของไหลเข้าไปทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งว่างในรูพรุนภายในของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สารตั้งต้นมีความเข้มข้นลดลงตามระยะทางที่เคลื่อนที่ผ่าน ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นภายในรูพรุน ณ ตำแหน่งศูนย์กลางของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเฟสของไหล สามารถอนุมานได้ว่าผลของการถ่ายโอนมวลสารต่ออัตราเร็วและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยามีน้อยมากจนสามารถละทิ้งได้ ในทางตรงข้ามถ้าความเข้มข้นของสารตั้งต้นภายในรูพรุน ณ ตำแหน่งศูนย์กลางของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าแตกต่างไปจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเฟสของไหล การถ่ายโอนมวลสารจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยาที่วัดได้เปลี่ยนไป

ในการพิจารณาผลของการถ่ายโอนมวลสารต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จะพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสาร (mass transfer coefficient,  $k_c$ ) เทียบกับค่าคงที่อัตรา (rate constant,  $k$ ) โดยที่สัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสารเป็นค่าซึ่งนิยามจากอัตราส่วนระหว่างอัตราการแพร่ของสาร (diffusivity) ต่อความหนาของชั้นฟิล์ม ในกรณีที่  $k$  มีค่าน้อยกว่า  $k_c$  มาก ๆ อัตราเร็วเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รวมของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมโดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งว่องไวจัดเป็นปฏิกิริยาแบบ reaction limited ในทางตรงกันข้ามถ้า  $k$  มีค่ามากกว่า  $k_c$  มาก ๆ อัตราเร็วรวมของการเกิดปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยกระบวนการแพร่จัดเป็นปฏิกิริยาแบบ Diffusion limited

### 2.1.2.2 ผลของการถ่ายโอนความร้อน (Effect of heat transfer)

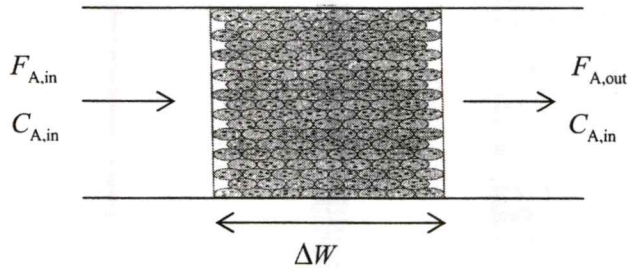
ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วยตัวรองรับ เช่น  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ซึ่งโดยทั่วไปตัวรองรับมักมีเป็นสารที่มีคุณสมบัติด้านการนำความร้อนไม่ดี ในกรณีที่ปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างรุนแรงเกิดขึ้น (เอนทัลปีของปฏิกิริยามีค่ามากเมื่อเทียบกับค่าความจุความร้อนของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์) ภายในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติการนำความร้อนไม่ดีเหล่านี้ ความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาอาจถ่ายเทออกสู่ภายนอกอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ทัน ทำให้อุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมหรือของไหลรอบอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ในการใช้งานเรามักนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปบรรจุรวมกันภายในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งการถ่ายเทความร้อนระหว่างอนุภาคภายในเครื่องปฏิกรณ์จะเกิดขึ้นเฉพาะตรงตำแหน่งที่อนุภาคสัมผัสกันเท่านั้น ดังนั้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีอนุภาคขนาดใหญ่ก็จะทำให้พื้นที่ในการถ่ายเทความร้อนมีค่าน้อย ส่งผลให้การนำความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์มีประสิทธิภาพต่ำลงไปอีก

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการถ่ายโอนมวลสารและความร้อนอาจส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้ ดังนั้นเพื่อให้ได้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่แม่นยำจึงจำเป็นต้องออกแบบการทดลองให้เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่การถ่ายเทมวลสารและความร้อนมีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาน้อยมากหรือไม่มีเลย มิเช่นนั้นจะทำให้การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาผิดพลาดไปจากความเป็นจริงได้

## 2.2 วิธีศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

### 2.2.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัว [1-3]

รูปที่ 2.2 แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (packed bed reactor) ซึ่งนิยมนำมาใช้ในการทดลองเพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์ สำหรับข้อมูลที่ได้จากการทดลองอาจถูกนำมาวิเคราะห์โดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล (Differential method) หรือวิธีอินทิกรัล (Integral method) ขึ้นอยู่กับช่วงของค่าการแปลงผันทางเคมีที่ได้



รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

### 2.2.1.1 วิธีดิฟเฟอเรนเชียล (Differential method)

โดยปกติเครื่องปฏิกรณ์ที่นำมาใช้ในการทดลองจะถูกพิจารณาว่าเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุพันธ์และใช้วิธีดิฟเฟอเรนเชียลในการวิเคราะห์ข้อมูลอัตรา เมื่อความเข้มข้นที่ปากทางออกมีค่าใกล้เคียงกับความเข้มข้นที่ปากทางเข้า (ค่าการแปลงผันทางเคมีมีค่าน้อยมากไม่เกิน 5%) ซึ่งทำให้อนุมานได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันตลอดชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเราสามารถวัดอัตราการไหลเชิงปริมาตรที่ผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ณ ปากทางเข้าและปากออกของเครื่องปฏิกรณ์ได้ ดังนั้นเมื่อทราบปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ก็จะสามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ สมการสมดุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์ในรูปที่ 2.2 เป็นดังนี้

$$\begin{pmatrix} \text{อัตราการไหลเข้าเชิงโมล} \\ \text{ของสาร A} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{อัตราการไหลออกเชิงโมล} \\ \text{ของสาร A} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{อัตราการผลิต} \\ \text{ของสาร A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{อัตราการสะสม} \\ \text{ของสาร A} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

ภายใต้สภาวะคงตัวไม่มีการสะสมของสาร A ในระบบ สามารถเขียนสมการสมดุลโมลได้ดังนี้

$$F_{A0} - F_{Ac} + (r_A)(\Delta W) = 0 \quad (2.9)$$

และสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$-r_A = (F_{A0} - F_{Ac})/\Delta W \quad (2.10)$$

สมการที่ (2.10) สามารถเขียนสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของค่าการแปลงผันและอัตราการไหลได้ดังสมการที่ (2.11)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้  $-r_A = (F_{A0} - F_{Ac})/\Delta W = (C_{A0} - C_{Ac})X/\Delta W$  ญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ (2.11) ราคาไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับปฏิกิริยาไม่ผันกลับสามารถหาอันดับปฏิกิริยาโดยใช้ข้อมูลที่ได้จากอนุพันธ์ของความเข้มข้นเทียบกับเวลา ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยา (2.12)



ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด และสามารถเขียนสมการอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามกฎอัตราได้ดังนี้

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \quad (2.13)$$

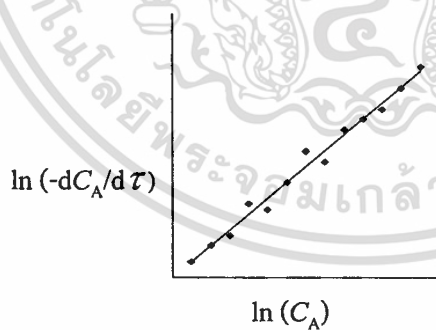
การหาอันดับปฏิกิริยาสามารถทำได้โดย กำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งคงที่ จากนั้นหาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวที่เหลือ ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการหาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสาร A โดยให้ความเข้มข้นของสาร B คงที่ สามารถเขียนสมการรวมระหว่างสมการแสดงอัตราเร็วและสมการสมดุลโมล ได้ดังนี้

$$-dC_A/d\tau = k' C_A^a \quad (2.14)$$

โดย  $k'$  คือ  $kC_B^b$

เมื่อใส่ลอการิทึมในสมการ (2.14) สามารถเขียนสมการให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\ln(-dC_A/d\tau) = \ln k' + a \ln C_A \quad (2.15)$$



รูปที่ 2.3 แสดงการหาอันดับปฏิกิริยาโดยวิธีคิฟเฟอร์เนเชี่ยล

ความชันของเส้นกราฟที่ได้จากการพล็อตระหว่าง  $\ln(-dC_A/d\tau)$  และ  $\ln C_A$  คือ อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสาร A โดยความเข้มข้นของสาร B คงที่ หากต้องการหาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตัวอื่นก็สามารถทำได้โดยวิธีการเดียวกันนี้

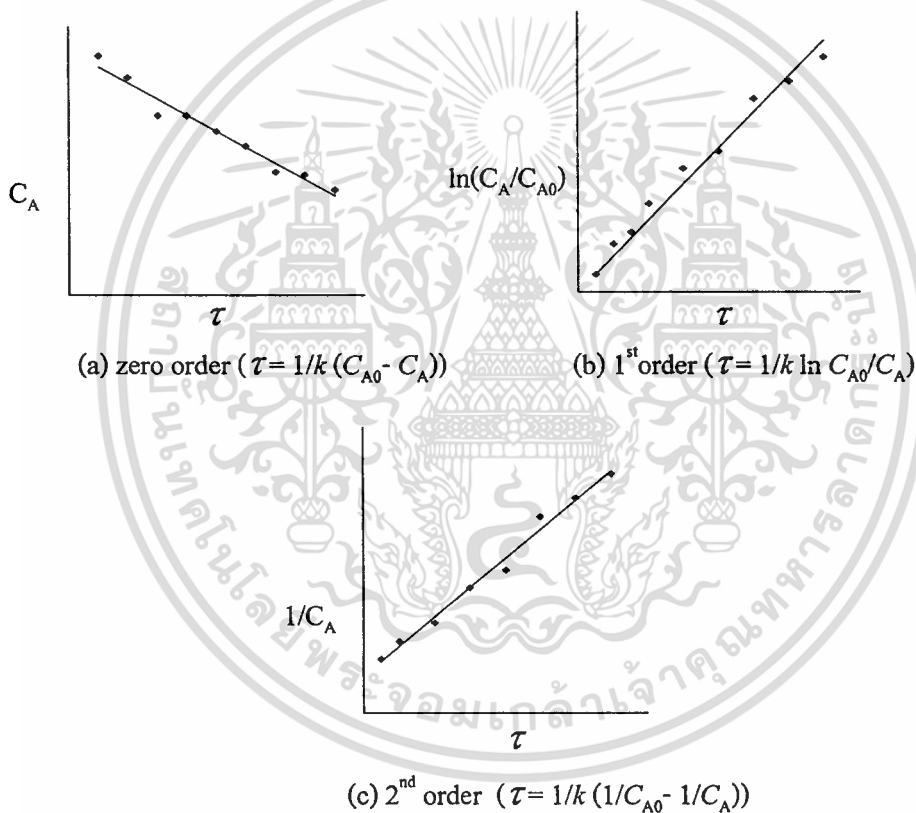
#### 2.2.1.2 วิธีอินทิกรัล (Integral method)

การหาอันดับปฏิกิริยาโดยวิธีอินทิกรัลทำได้โดยสมมติอันดับปฏิกิริยาและเขียนสมการเอกสสารสมดุลโมลซึ่งสอดคล้องกับอันดับปฏิกิริยาที่สมมติขึ้น จากนั้นทำการอินทิเกรตสมการอนุพันธ์ ถ้าค่าไม่จำกัดใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อันดับปฏิกิริยาที่สมมติขึ้นถูกต้องจะได้กราฟที่ให้ผลสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลอง เนื่องจากต้องมีการสมมติอันดับของปฏิกิริยา ก่อนทำการอินทิเกรตสมการอนุพันธ์ทำให้วิธีนี้ค่อนข้างยุ่งยาก ดังนั้นโดยทั่วไปวิธีอินทิกรัลจะถูกนำมาใช้เมื่อรู้อันดับปฏิกิริยาอยู่ก่อนแล้ว และต้องการหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจำเพาะ (Specific reaction rate constant) ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อหาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา ตัวอย่างการวิเคราะห์ เช่น ปฏิกิริยา



จากสมการสมดุลโมลและสมการอัตราเร็ว จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลาในรูปแบบต่างๆ ขึ้นอยู่กับอันดับปฏิกิริยาที่สมมติขึ้นดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นซึ่งเป็นฟังก์ชันกับสเปซไทม์ที่อันดับปฏิกิริยามีค่าต่างๆ

## 2.2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัว [1-3]

วิธีการปฏิบัติการภายใต้สภาวะไม่คงตัวสามารถทำได้หลายวิธีโดยเลือกการป้อนสารแบบต่าง ๆ ดังนี้

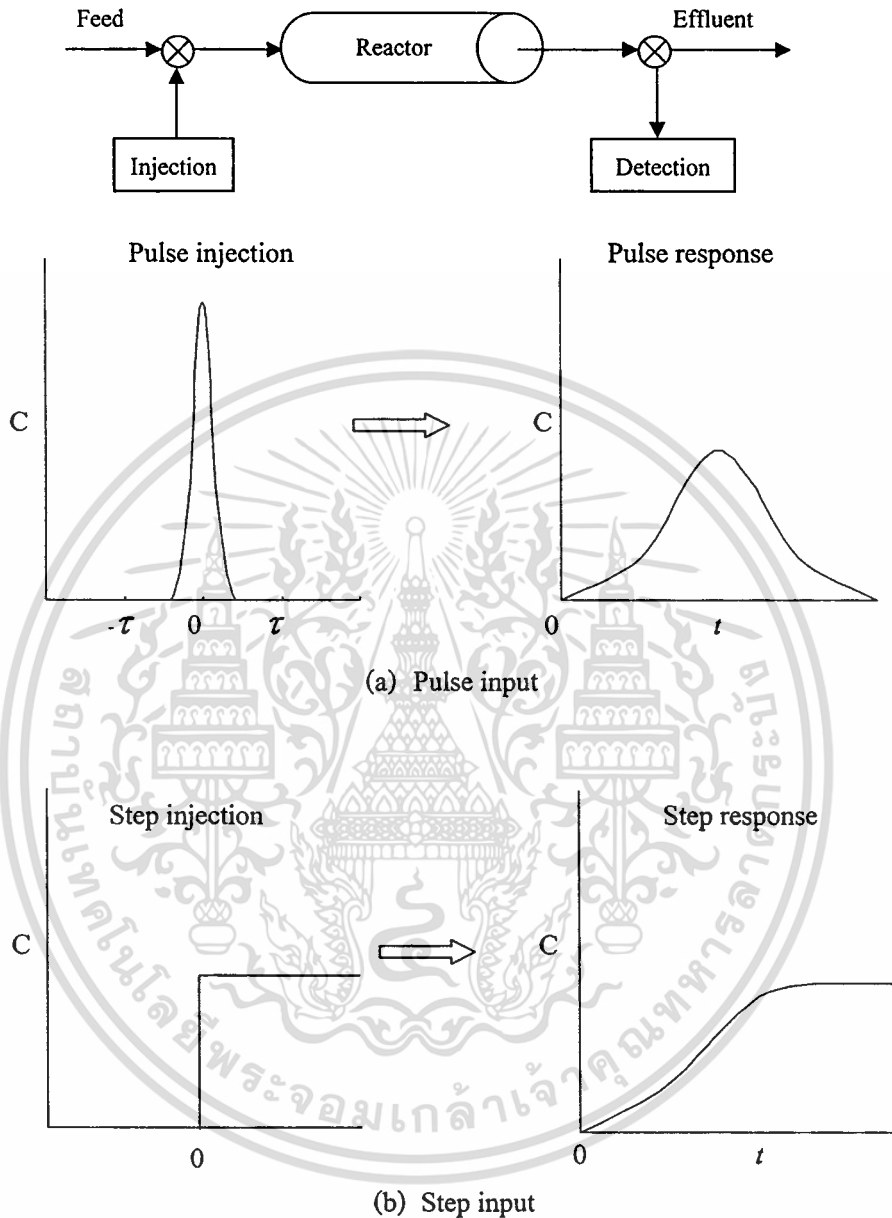
### 2.2.2.1 การป้อนสารแบบพัลส์ (Pulse input)

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัวโดยวิธีการป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบพัลส์นี้ จะใช้สารตั้งต้นปริมาณน้อย ซึ่งจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทันทีในระยะเวลาที่สั้นที่สุดเท่าที่จะทำได้ จากนั้นวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลา โดยรูปแบบของความสัมพันธ์ของความเข้มข้นกับเวลาที่ทางเข้าและทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แบบง่ายแสดงดังรูปที่ 2.5

Tashiki Mori และคณะได้ศึกษาปฏิกิริยามีเทนเนชัน (Methanation) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยใช้เทคนิคการป้อนสารตั้งต้นแบบพัลส์ เพื่อวิเคราะห์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวดตัวเร่งปฏิกิริยา (Pulse surface reaction rate analysis) การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนที่เกิดขึ้นที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์จะถูกตรวจวัดในเวลาเดียวกัน โดยใช้เครื่องตรวจวัดอินฟราเรด (Emissionless infrared diffuse reflectance spectrometer, EDR) และอุปกรณ์ตรวจวัดชนิดเปลวไฟไอออไนซ์ (Flame ionization detector, FID) ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า หลังจากฉีดพัลส์ของคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าไปในกระแสน้ำของไฮโดรเจน จะปรากฏเป็นแถบสเปกตรัม ซึ่งกำหนดเป็นการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบเชิงเส้น ขณะที่เทียบกับที่สามารถตรวจพบมีเทนได้ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นแถบสเปกตรัมที่ตรวจวัดได้จะลดลงสอดคล้องกับปริมาณของมีเทนที่ลดลงเช่นเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเกิดเป็นมีเทนอย่างรวดเร็วปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้



โดยการทดลองนี้สามารถคำนวณหาค่าคงที่อัตราได้จากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับและมีเทนที่เกิดขึ้นหลังจากฉีดพัลส์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยพบว่า  $k_{\text{CO}}$  มีค่ามากกว่า  $k_{\text{CH}_x}$  50 เท่า แสดงให้เห็นว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> การเกิดขึ้นของ (CH<sub>x</sub>)-s จากการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์เร็วกว่าปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเพื่อเกิดเป็นมีเทนมาก



รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลาสำหรับวิธีการป้อนสารตั้งต้นแบบ

(a) Pulse input (b) Step input

### 2.2.2.2 การป้อนสารแบบขั้น (Step input)

การนำวิธีการป้อนสารแบบพัลส์มาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยามีข้อจำกัดคือ เป็นการการยากที่จะทำให้ได้พัลส์ที่มีความเหมาะสม เนื่องจากในการฉีดสารตั้งต้นแบบพัลส์ต้องเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่สั้นมากเมื่อเทียบกับเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ และปัญหาอีกเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

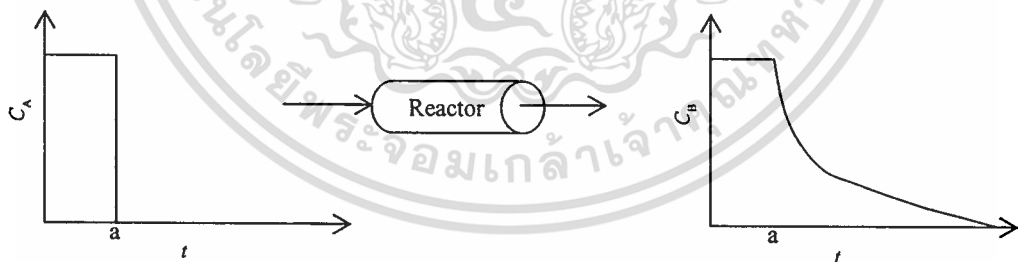
ประการหนึ่งที่ต้องรู้คือต้องรู้ปริมาณของสารที่ถูกใช้ไปในช่วงเวลา  $t$  ถึง  $\Delta t$  ดังนั้นการป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในลักษณะที่เป็นแบบขั้น (Step input) จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ภายใต้สภาวะไม่คงตัว โดยความเข้มข้นที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาสามารถแสดงได้ดังนี้

$$C_0(t) = 0 \quad \text{เมื่อ } t < 0$$

$$C_0(t) = \text{ค่าคงที่} \quad \text{เมื่อ } t > 0$$

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์จะถูกรักษาระดับไว้ จนกระทั่งความเข้มข้นที่วัดได้ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าคงที่ การวิเคราะห์ผลเมื่อทำการทดลองโดยป้อนสารแบบขั้นทำได้ง่ายกว่าในกรณีป้อนสารแบบพัลส์ เนื่องจากไม่จำเป็นต้องทราบปริมาณรวมของสารที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ แต่มีข้อจำกัด คือ การรักษาระดับของความเข้มข้นของสารที่สนใจในสารป้อนให้คงที่ทำได้ยากและต้องใช้ปริมาณสารตัวอย่างมากกว่าแบบพัลส์ ดังนั้นในกรณีที่สารนั้นมีราคาแพงควรเลือกวิธีป้อนสารแบบพัลส์

รูปที่ 2.6 แสดงตัวอย่างผลการทดลองเมื่อป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบขั้น คือ เมื่อป้อนสารตั้งต้น  $A + H_2$  ผ่านชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์  $B$  อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ช้ามากและการดูดซับของสาร  $A$  เป็นแบบไม่ผันกลับภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษา ที่เวลา  $t = a$  หยุดการป้อนสาร  $A$  ดังนั้น ความเข้มข้นของสาร  $A$  ( $C_A$ ) ในสภาวะแก็สจะลดลงเป็นศูนย์อย่างรวดเร็วและความเข้มข้นของสาร  $B$  ( $C_B$ ) ค่อยๆ ลดลงตามเวลา



รูปที่ 2.6 การศึกษา Transient kinetic สำหรับปฏิกิริยา  $A(g) + H_2 \rightarrow B(g)$

พื้นที่ใต้กราฟของบริเวณที่อยู่ถัดจากจุด  $a$  ในรูปที่ 2.6 จะสัมพันธ์กับปริมาณของสาร  $A$  ที่ถูกดูดซับอยู่ที่สภาวะคงตัว จึงทำให้เราสามารถนำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาจลนพลศาสตร์โดยวิธีทรานส์เซียนไปใช้ในการหาปริมาณของสาร  $A$  ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ซึ่งจะใช้ได้ผลดีในกรณีที่การดูดซับของสาร  $A$  เป็นการดูดซับแบบไม่ผันกลับเท่านั้น

การรบกวนระบบโดยเลือกใช้การป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบพัลส์และแบบขั้น ทำให้เราสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และนำผลไปแปลเป็นข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาได้ แต่อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนั้นเกิดเพียงชั่วขณะหนึ่งเท่านั้น จึงอาจทำให้ข้อมูลที่ได้อาจไม่ครบถ้วน เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าวจึงอาจใช้การรบกวนระบบด้วยวิธีพีริออดิกโอเปอเรชัน (periodic operation) ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้เราสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง รายละเอียดของวิธีการปฏิบัติการแบบนี้จะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

### 2.2.2.3 พีริออดิกโอเปอเรชัน (Periodic operation) [4]

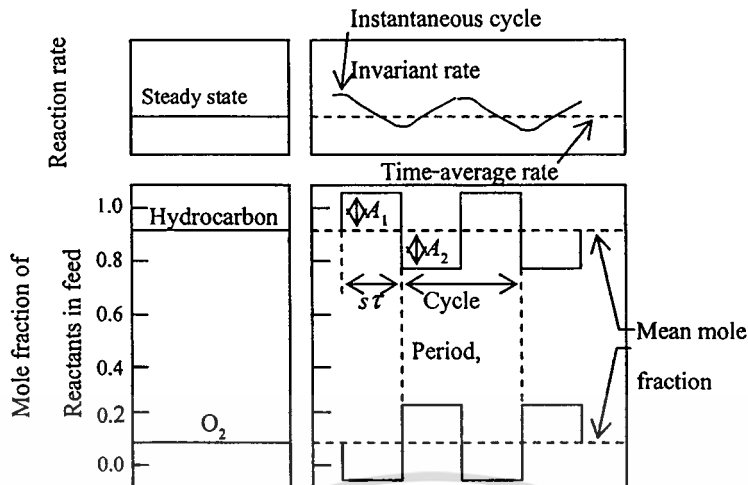
พีริออดิกโอเปอเรชัน คือ การรบกวนตัวแปรที่ปากทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์ให้มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลา โดยลักษณะการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรดังกล่าวจะมีรูปแบบเหมือนเดิมเมื่อเวลาผ่านไป 1 คาบ

ตัวแปรต่าง ๆ ที่อาจถูกรบกวนและทำให้เกิดการปฏิบัติการแบบพีริออดิกได้ มีหลายตัวด้วยกัน เช่น ความเข้มข้น อุณหภูมิ ความดัน ในกรณีที่เลือกความเข้มข้นเป็นตัวแปรที่จะนำมารบกวนระบบก็อาจสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ เมื่อมีสารตั้งต้น 2 ชนิดก็อาจปรับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว ปรับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด หรือเติมสารเฉื่อย (inert) คั่นกลางระหว่างการป้อนสารแต่ละชนิด นอกจากนี้เรายังสามารถเลือกรูปแบบการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรได้หลายรูปแบบ เช่น รูปคลื่นซายน์ (sinusoidal wave) รูปคลื่นสี่เหลี่ยม (square wave) เป็นต้น ซึ่งการทำให้เกิดเป็นรูปคลื่นสี่เหลี่ยมมักเป็นที่นิยมในการทำการทดลอง โดยเฉพาะเมื่อเลือกตัวแปรควบคุมเป็นความเข้มข้นเพราะใช้การเปิด-ปิดวาล์วจึงทำได้ง่าย เรียกรูปแบบการรบกวนดังกล่าวว่า Bang-Bang type

รูปที่ 2.7 แสดงตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงของค่าตัวแปรตาม  $\theta$  ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับพีริออดิกโอเปอเรชัน (ขวา) เปรียบเทียบกับการปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว (ซ้าย) จากรูปจะเห็นได้ว่าค่าเฉลี่ยของตัวแปรตามภายในระยะเวลาหนึ่งคาบ (เช่น อัตราการเร็วในการผลิต ปริมาณหรือความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้) เมื่อใช้วิธีพีริออดิกโอเปอเรชันอาจมีค่าสูงกว่ากรณีที่ปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัวได้ นอกจากนี้ในรูปที่ 2.7 ยังได้แสดงนิยามตัวแปรต่างๆ สำหรับวิธีพีริออดิกโอเปอเรชันไว้ด้วย ดังนี้

1. คาบ ( $\tau$ ) คือ ระยะเวลาของการซ้ำกันของการเปลี่ยนแปลงสภาวะของตัวแปรทางเข้า
2. split ( $s$ ) คือ ระยะเวลาของ 1 วัฏจักรต่อคาบเวลาถ้าค่า  $s$  เท่ากับ 0.5 แสดงว่ารูปแบบของการเปลี่ยนแปลงเป็นแบบสมมาตร
3. แอมพลิจูด (Amplitude,  $A$ ) คือ ความแตกต่างระหว่างค่าสูงสุดและค่าต่ำสุดของตัวแปรที่ทางเข้ากับค่าเฉลี่ยของตัวแปรนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 รูปแบบการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว (ซ้าย) และเมื่อเลือกใช้วิธีพีริออดิกโอเพอเรชัน (ขวา) ตัวแปรของระบบประกอบด้วย : Cycle period ( $T$ ), cycle split ( $s$ ), แอมพลิจูด ( $A_1, A_2$ )

### 2.2.3 การเลือกสภาวะในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในตอนต้นว่าการได้มาของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริง (intrinsic rate) ต้องทำการศึกษากภายใต้สภาวะที่ไม่มีผลของการถ่ายโอนมวลสารและความร้อน การกำจัดผลของการถ่ายโอนมวลสารภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์สามารถทำได้โดยใช้อัตราการไหลของสารป้อนที่เหมาะสม คือ จะต้องทำให้อัตราการไหลมีค่ามากพอที่จะทำให้ชั้นฟิล์มที่เกิดขึ้นรอบอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบาง และความต้านทานที่เกิดจากการถ่ายโอนมวลสารต่ำพอ การกำหนดอัตราการไหลของสารป้อนที่เหมาะสมอาจวิเคราะห์จากผลการทดลองวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้อัตราการไหลของสารป้อนต่างๆ กัน กล่าวคือเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารป้อนจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จนกระทั่งอัตราการไหลที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ก็จะถือได้ว่าอัตราการไหลดังกล่าวเป็นอัตราการไหลที่เหมาะสมในการนำมาใช้ทำการทดลองหาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

การกำจัดผลของการถ่ายโอนมวลสารภายในตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยการลดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาลง โดยสามารถตรวจสอบผลของการถ่ายโอนมวลสารภายในได้โดยจากการทดลองวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดต่าง ๆ และกำหนดให้ตัวแปรอื่นคงที่ ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้มีค่าเท่ากัน แสดงว่าไม่มีผลของการถ่ายโอนมวลสารภายในรูพรุน ในช่วงของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการทดลอง

สำหรับการหลีกเลี่ยงปัญหาที่มีผลมาจากการถ่ายโอนความร้อน อาจทำได้โดยการติดตั้งอุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิไว้ภายในชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อที่จะทำให้ทราบอุณหภูมิที่แท้จริงของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

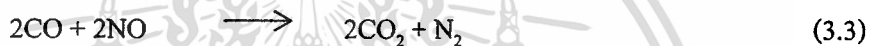
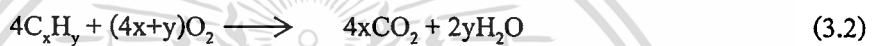
ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่โดยทั่วไปมักนิยมทำการทดลองภายใต้สภาวะที่ทำให้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิภายในระบบเกิดขึ้นน้อยมาก เช่น เลือกทำการศึกษาในช่วงที่ให้ค่าการแปลงผันทางเคมีมีค่าต่ำมาก ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณน้อย หรือเจือจางตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวัสดุเฉื่อย (Inert materials)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

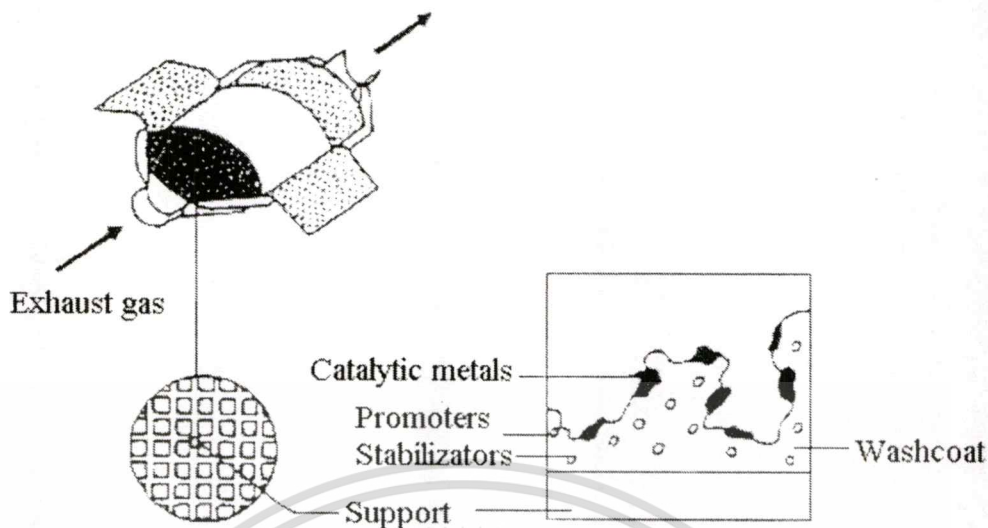
ระบบการบำบัดไอเสียจากเครื่องยนต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกนำมาใช้สำหรับรถยนต์ส่วนบุคคลในสหรัฐอเมริกาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1975 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการพัฒนาเพื่อนำมาใช้ในเครื่องยนต์เรียกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง [5-7] ซึ่งจะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ (Unburnt hydrocarbon) และปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนพร้อมกัน



ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทางมีโครงสร้างแบบรังผึ้ง (monolith) ซึ่งมีข้อดี คือ ทำให้เกิดความดันลดต่ำและมีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงกว้าง (ตั้งแต่อุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิที่ใช้งาน) ได้ดี ภายในโมโนลิทประกอบด้วยช่องเปิดเล็กๆ หลายพันช่อง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 มิลลิเมตร ความยาว 10 เซนติเมตรเคลือบด้วยชั้นบางๆ (washcoat) ของอะลูมินาที่มีความหนาประมาณ 10 - 30 ไมโครเมตร ซึ่งภายในมีเฟสของโลหะมีตระกูลที่มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาได้แก่ พลาทินัม โรเดียม และพลาเดียม นอกจากนี้อาจมีการเติมสารอื่นลงไปเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น เช่น ซีเรีย (ceria) ถูกเติมลงไปเพื่อ

1. ชีดเวลาการเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการสะสมของออกซิเจนที่เกิดจากการแตกตัวของไนตริกออกไซด์
2. กักเก็บออกซิเจนไว้เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เมื่ออัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิง (A/F) ลดลงต่ำกว่าค่าที่ Stoichiometric point
3. เพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยไปลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับ ไนตริกออกไซด์

นอกจากซีเรียแล้ว ออกไซด์ของธาตุหายาก (Rare earth oxide) บางชนิดก็อาจถูกเติมลงไปเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เช่น แลนทานัมถูกเติมลงใน washcoat เพื่อเพิ่มความเสถียรทางด้านความร้อน หรือนิกเกิลถูกเติมลงไปเพื่อยับยั้งการเกิดไฮโดรเจนซัลไฟด์ เป็นต้น



รูปที่ 3.1 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง

โลหะมีตระกูล ได้แก่ โรเดียม พลาทินัม และพาลาเดียม สามารถเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปของ คาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน และสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนได้ในเวลาเดียวกัน แต่ในบรรดาโลหะมีตระกูลเหล่านี้โรเดียมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ดีที่สุด นอกจากนี้ยังทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจำพวกแอมโมเนียเป็นปริมาณน้อยมาก ดังนั้นโรเดียมจึงเป็นองค์ประกอบพื้นฐานที่สำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง

เนื่องจากโรเดียมเป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางดังที่ได้กล่าวข้างต้น ดังนั้นจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นบนโรเดียมจึงถูกศึกษาอย่างกว้างขวางทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัว ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ ทั้งบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะชนิดเดียว (Single crystal) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (Support metal) อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่มีความไวต่อสภาวะที่ทำการทดลอง ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกเสนอขึ้นจึงแตกต่างกัน ในหัวข้อถัดไปเป็นการกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ซึ่งถูกนำมาใช้เป็นแนวทางในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องมาจนถึงปัจจุบัน

### 3.1 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์

จากการศึกษาเกี่ยวกับการเกิดพันธะระหว่างแก๊ส เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์กับพื้นผิวของโลหะทรานซิชัน (Transition metal) พบว่าเกิดจากแรงกระทำระหว่างกันของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) บนอะตอมของคาร์บอนกับอิเล็กตรอนในชั้น d (d electron) ของอะตอมของโลหะ ในกรณีของการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนนิเกิล (Ni) และพาลาเดียม (Pd) พบว่าความถี่ของสเปกตรัม (spectra) ที่ได้เป็นการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ 2 รูปแบบ คือ การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบเชิงเส้น (linear CO) หรือการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับอะตอมของโลหะ 1 อะตอม (ความถี่ของสเปกตรัมประมาณ  $2050\text{ cm}^{-1}$ ) และการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นแบบบริดจ์ (bridge CO) หรือการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนอะตอมของโลหะ 2 อะตอมที่อยู่ติดกัน (ความถี่ของสเปกตรัมประมาณ  $1900\text{ cm}^{-1}$ ) โดยความถี่ของสเปกตรัมที่ได้นี้สอดคล้องกับข้อมูลที่ว่า สารประกอบโลหะคาร์บอนิล (metal carbonyl) จะมีแถบอินฟราเรด (Infrared band) 2 ช่วง นั่นคือ สารประกอบคาร์บอนิลที่มีโครงสร้างแบบเชิงเส้นมีแถบอินฟราเรดอยู่ในช่วง  $1973 - 2080\text{ cm}^{-1}$  และสารประกอบคาร์บอนิลที่มีโครงสร้างแบบบริดจ์มีแถบอินฟราเรด (Infrared band) อยู่ในช่วง  $1829 - 1860\text{ cm}^{-1}$

Yang และคณะ [8] ได้ศึกษาการดูดซับทางเคมีของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโรเดียม โดยวิธีอินฟราเรด (Infrared) พบว่าการถูกดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนพื้นผิวของโรเดียมสามารถเกิดได้ 3 รูปแบบ คือ การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ 2 โมเลกุลบนโรเดียม 1 อะตอม (gem-dicarbonyl) การถูกดูดซับของ คาร์บอนมอนอกไซด์ 1 โมเลกุลบนโรเดียม 1 อะตอม และการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ 1 โมเลกุลบนโรเดียม 2 อะตอม

Yates และคณะ [9] ได้ทำการศึกษาการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะโรเดียมที่มีอะตอมเป็นตัวรองรับ พบว่าสปีชีส์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เป็น 3 รูปแบบ เช่นเดียวกับในกรณีที่ใช้โรเดียมแบบไม่มีตัวรองรับ

จากการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับของไนตริกออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [10] แสดงให้เห็นว่าไนตริกออกไซด์จะถูกดูดซับได้ 2 รูปแบบ คือแบบเชิงเส้น (ไนตริกออกไซด์ 1 โมเลกุลถูกดูดซับบนโรเดียม 1 อะตอม) และแบบไดไนโตรซิล (dinitrosyl) (ไนตริกออกไซด์ 2 โมเลกุลถูกดูดซับบนโรเดียม 1 อะตอม) สำหรับการดูดซับของไนตริกออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเชิงเส้นนั้น สามารถเกิดเป็นสารประกอบที่มีประจุที่แตกต่างกันได้ 3 แบบ คือ ไนตริกออกไซด์ที่มีประจุลบ ( $\text{Rh}-\text{NO}^-$ ) ไนตริกออกไซด์ที่มีประจุบวก ( $\text{Rh}-\text{NO}^+$ ) และไนตริกออกไซด์ที่เป็นกลางทางไฟฟ้า ( $\text{Rh}-\text{NO}$ )

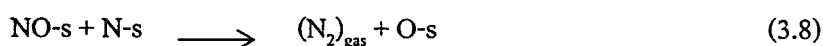
Campbell และ White [11] ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไนตริกออกไซด์บนโรเดียมที่เป็นผลึกผสม (Polycrystalline) โดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่ Temperature program desorption, Titration และการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัว รายงานว่า

1. สเปกตรัมที่ได้จากการศึกษาโดยใช้วิธี Temperature program desorption หลังจากทีไนตริกออกไซด์ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นถึงการเกิดขึ้นของสปีชีส์ต่าง ๆ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ ในโตรเจน และออกซิเจน โดยสเปกตรัมของไนตริกออกไซด์ที่พบมีปริมาณค่อนข้างต่ำแสดงว่าไนตริกออกไซด์สามารถแตกตัวได้ระหว่างการให้ความร้อน นอกจากนี้ยังพบสเปกตรัมของไนโตรเจนสองตำแหน่งโดยเป็นสเปกตรัมของไนโตรเจนที่เกิดจากการคายซับ และการทำปฏิกิริยาต่อระหว่างโมเลกุลของไนตริกออกไซด์และอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ

2. การทดลองโดยวิธีไทเทรชัน (Titration) ที่อุณหภูมิเท่ากับ 330 เคลวิน พบว่ามีคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นแสดงว่าไนตริกออกไซด์สามารถแตกตัวได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำ

3. การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัว พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 415 เคลวินแล้วการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิต่ำ ปฏิกิริยาจะถูกยับยั้งเนื่องจากการดูดซับของสารตั้งต้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปกคลุมไปด้วยออกซิเจนทำให้ไม่มีพื้นที่ว่างสำหรับการดูดซับของสารตั้งต้น

กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ Campbell และ White เสนอขึ้นเป็นดังนี้



แบบจำลองดังกล่าวเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามมีความเป็นไปได้ว่าการเกิดของไนโตรเจนนั้นเกิดตามสมการ (3.7) เท่านั้น โดยสามารถอธิบายการปรากฏขึ้นของสเปกตรัมของไนโตรเจนสองตำแหน่งนั้นว่าเป็นผลเนื่องมาจากมีพื้นที่ผิวสำหรับการดูดซับและสลายตัวของไนตริกออกไซด์มากกว่า 1 ชนิด

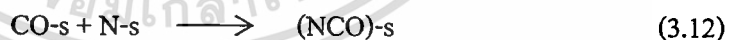
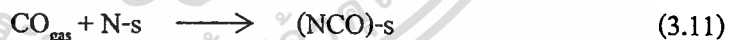
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Dubois, Hansma และ Somorjai [11] ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไนโตรเจนออกไซด์บนโลหะโรเดียม (331) โดยใช้วิธี Temperature program desorption พบว่าเกิดพีคที่ค่อนข้างกว้าง โดยสันนิษฐานว่าเป็นพีคของไนโตรเจนที่เกิดจากการคายซับของไนโตรเจนตามปฏิกิริยา (3.7) ดังนั้นจึงเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนโตรเจนออกไซด์ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยา (3.4) – (3.7) และ (3.9)

Bell, Chin และ Hecker [12] ศึกษาการสลายตัวของไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับซิลิกา โดยทำการศึกษาทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัว

การศึกษาจลนพลศาสตร์ภายใต้สภาวะไม่คงตัว ใช้เทคนิค Temperature program desorption โดยศึกษาภายใต้สภาวะ UHV ในส่วนของการศึกษาภายใต้สภาวะคงตัวใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี โดยไนโตรเจนออกไซด์ถูกตรวจพบปริมาณเล็กน้อยภายใต้สภาวะไม่คงตัว ในขณะที่ภายใต้สภาวะคงตัวพบว่าเกิดไนโตรเจนออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยไนโตรเจนออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับอีกครั้งและทำปฏิกิริยาต่อเป็นไนโตรเจน นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกโตรสโคปียังแสดงให้เห็นอีกว่ามีคาร์บอนมอนอกไซด์และไอโซไซยานาตเกิดขึ้นเล็กน้อยที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไอโซไซยานาตสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งบนซิลิกาและโลหะโรเดียม โดยจะเสถียรบนซิลิกาแต่จะมีการสลายตัวอย่างรวดเร็วบนโลหะโรเดียม

จากข้อมูลที่ได้นี้ Bell ได้เสนอกลไกการเกิดของไนโตรเจนออกไซด์ว่าเกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุลของไนโตรเจนออกไซด์ที่ถูกดูดซับกับอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ดังปฏิกิริยา (3.10) และการเกิดขึ้นของไอโซไซยานาตบนโลหะโรเดียมเป็นดังปฏิกิริยา (3.11) หรือ (3.12) ซึ่งไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดไนโตรเจนและไนโตรเจนออกไซด์โดยตรง



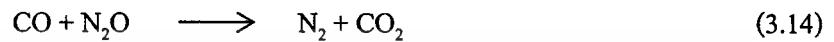
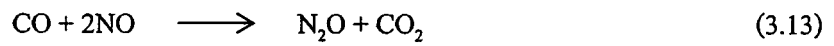
อย่างไรก็ดี แบบจำลองที่ Hecker และ Bell เสนอขึ้น ได้ละทิ้งความน่าจะเป็นที่ว่าไนโตรเจนออกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจถูกดูดซับอีกครั้งและทำปฏิกิริยาต่อไปเป็นไนโตรเจน ซึ่งต่อมาปัญหานี้ถูกศึกษาโดย Cho [11]

Cho ได้ศึกษาการแตกตัวของไนโตรเจนออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาและโรเดียมบนตัวรองรับซีเรีย พบว่าไนโตรเจนออกไซด์เกิดขึ้นมากที่อุณหภูมิ 450 – 600 เคลวิน และได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมโดยแยกทำการทดลองสำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินามีความว่องไวที่ดีสำหรับปฏิกิริยาดังกล่าว แต่จากผลการทดลองยังไม่ชัดเจนว่า การดูดซับอีกครั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของไนตรัสออกไซด์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาของไตรออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์มีความสำคัญหรือไม่

อย่างไรก็ตาม Cho ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตรัสออกไซด์ โดยพิจารณาว่ามีการดูดซับของไนตรัสออกไซด์และการเกิดปฏิกิริยาต่อไปเกิดขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ดังนี้.



สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เสนอขึ้น โดย Cho เป็นดังนี้



เมื่อพิจารณาว่าปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยารวม คือ ปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์จึงเกิดขึ้นตามปฏิกิริยา (3.16), (3.19), (3.20) และ (3.22) Cho ทำการคำนวณหาปริมาณการดูดซับของสปีชีส์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวสำหรับปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์และปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ จากนั้นทำการเปรียบเทียบอัตราการเกิดในโตรเจนของทั้งสองปฏิกิริยา โดยอัตราส่วนระหว่างการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองนี้เรียกว่า Enhancement factor ( $\eta$ )

ค่า  $\eta$  ที่คำนวณได้อยู่ในช่วง  $10^2$ - $10^3$  ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง Cho จึงสรุปว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ เร็วกว่าปฏิกิริยาหลักระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ 100-1000 เท่า

อย่างไรก็ตามข้อเสนอนี้ยังไม่ถูกต้องนักเนื่องจาก Cho เปรียบเทียบโดยใช้อัตราเร็วรวมของการเกิดในโตรเจนในปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งอัตราเร็ว

รวมของการเกิดในโตรเจนนี้ เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์และ  
ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดจากการทำปฏิกิริยาต่อของไนตรัสออกไซด์ที่ดูดซับอีกครั้ง จากเหตุผลดังกล่าวข้อเสนอที่ว่า “อัตราการเกิดไนโตรเจนในปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าอัตราการเกิดไนโตรเจนในปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์” จึงไม่สามารถใช้พิสูจน์ได้ว่า ปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์เร็วกว่าในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาหลัก

Hendershot และ Hansen [11] ศึกษาการสลายตัวของไนตริกออกไซด์บนโรเดียม (100) จากการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวที่อุณหภูมิ 688 เคลวิน พบว่าปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนโรเดียม (100) มีแนวโน้มเกิดเป็นไนโตรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ (ไม่พบการเกิดไนตรัสออกไซด์ภายใต้สภาวะที่ทำการทดลอง) อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วง (+1) – (-1) เมื่อความดันของคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วง  $10^{-5}$  ถึง  $2.5 \times 10^{-3}$  บาร์ และความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์เท่ากับ  $2.5 \times 10^{-3}$  บาร์ อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์อยู่ในช่วง (3/2) – (-1) ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์อยู่ในช่วง  $10^{-5}$  ถึง  $2 \times 10^{-2}$  บาร์ และความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ  $4.4 \times 10^{-4}$  บาร์

กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ Hendershot และ Hansen ได้เสนอขึ้นเป็นดังนี้



เนื่องจากมีรายงานว่ามีการพบไนตรัสออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับ หลังจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ ดังนั้นจึงน่าจะเป็นไปได้ที่สปีชีส์นี้จะมีผลเกี่ยวข้องกับการเกิดขึ้นของไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

อย่างไรก็ตามยังไม่มีข้อมูลชัดเจนว่าปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ที่เกิดขึ้นบน Rh (100) เป็นไปตามที่ Hansen เสนอไว้หรือไม่ เนื่องจากบางขั้นตอนยังมีความซับซ้อนเกินกว่าที่จะอธิบายให้ชัดเจนได้ เช่น ในปฏิกิริยา (3.26) และ (3.28) นอกจากนี้ยังไม่

สามารถพิสูจน์ได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนที่ถูกดูดซับกับคาร์บอนมอนอกไซด์จะสามารถละทิ้งได้เมื่อเทียบกับสมการ (3.27)

Lintz และ Weisker [11] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนโรเดียมที่เป็น Polycrystalline ribbon ที่อุณหภูมิ 300 - 1100 เคลวิน ความดัน  $10^8 - 10^7$  บาร์ อัตราส่วนระหว่างความดันของสารตั้งต้นอยู่ในช่วง  $0.1 < P_{\text{NO}} / P_{\text{CO}} < 100$  โดยทุกสภาวะที่ทำการทดลองพบคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราการเกิดไนตรัสออกไซด์มีค่าน้อยกว่าอัตราการเกิดไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ  $10^2$  เท่า

โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เสนอขึ้นเป็นดังนี้



Fisher และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนโรเดียม (111) ภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว ผลการศึกษาเป็นดังนี้

1. สเปกตรัมที่ตรวจพบบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Temperature program desorption คือไนตริกออกไซด์ไนโตรเจนและออกซิเจน (ไม่พบการเกิดขึ้นของไนตรัสออกไซด์) โดยพบสเปกตรัมของไนโตรเจน 2 ตำแหน่ง คือสเปกตรัมที่เกิดจากการคายซับของโมเลกุลไนโตรเจนและการทำปฏิกิริยาต่อระหว่างไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับกับอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ซึ่งสอดคล้องกับที่ Cambell และ White ได้เสนอไว้

2. จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวภายใต้สภาวะ UHV และที่ความดันปานกลาง ( $\sim 10^{-2}$  bar) พบว่าการเกิดของไนตรัสออกไซด์สามารถละทิ้งได้ เนื่องจากไม่สามารถตรวจพบการเกิดขึ้นของไนตรัสออกไซด์

3. การเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์ภายใต้สภาวะคงตัวที่ความดันปานกลาง สำหรับโรเดียม (111) และ โรเดียม (001) พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน แต่สำหรับโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาจะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าโรเดียม (111) มาก

4. Fisher และคณะ ได้จำลองผลการทดลองที่สภาวะคงตัวบนโรเดียม (111) ที่ความดันปานกลางโดยใช้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ศึกษาภายใต้สภาวะ UHV โดยสมมติกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนโรเดียม (111) ว่าเป็นไปตามปฏิกิริยา (3.4) - (3.9) ผลการคำนวณอัตราการ

เกิดปฏิกิริยาที่ได้จากแบบจำลองที่เสนอขึ้นสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการทดลอง ข้อมูลสำคัญซึ่งไม่อาจละทิ้งได้ทั้งนี้ อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้จากแบบจำลองนี้ คือ พื้นผิวส่วนใหญ่ของโรเดียม (111) ถูกปกคลุมด้วยอะตอมของไนโตรเจน และการคายซับของไนโตรเจนเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา อะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับจะหลุดออกจากพื้นผิวดังปฏิกิริยาเป็นไปตามปฏิกิริยาที่ (3.7) และ (3.8) ที่อุณหภูมิสูงและต่ำตามลำดับ

Belton [11] ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง ไนตริกออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ บนโรเดียม (111) โดยข้อสรุปสำคัญที่ได้จากการทดลองของ Belton และคณะ ซึ่งถือได้ว่าเป็นแนวทางใหม่ในการศึกษาปฏิกิริยานี้ คือ

1. อัตราการคายซับของไนโตรเจนมีค่าสูงกว่าที่มีผู้เสนอไว้ในอดีต
  2. อัตราการแตกตัวของไนตริกออกไซด์จะลดลงตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับจะมีค่ามากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแบบจำลองของแลงเมียร์
  3. ภายใต้สภาวะ UHV ไนโตรเจนไม่สามารถเกิดได้จากการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุลของไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับกับอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (ซึ่งพิสูจน์โดยใช้ Isotopically labeled ของไนตริกออกไซด์และไนโตรเจน)
  4. ที่ความดันปานกลาง บนโรเดียม (111) ไนตริสออกไซด์จะเกิดขึ้นหลังจากการเกิดขึ้นของไนโตรเจน
  5. ไม่มีหลักฐานว่าการดูดซับอีกครั้งของไนตริสออกไซด์มีบทบาทสำคัญต่อปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์หรือไม่
- กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ซึ่งสอดคล้องกับข้อสรุปของ Belton เป็นดังนี้



Permana และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนโรเดียม (111) ที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ โดยใช้อินฟราเรด พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำ (<673 เคลวิน) ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นคือ ไนตริสออกไซด์และเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นคือ ไนโตรเจน และข้อมูลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีนี้ สรุปได้ว่าไนตริสออกไซด์เกิดจาก อะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ

ไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและไนโตรเจนเกิดจากการทำปฏิกิริยากันเองระหว่างอะตอมไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

P. Granger และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัม (Pt) เป็นสปีชีส์ที่ว่องไวที่อยู่บนตัวรองรับชนิดต่างๆ คือ  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม บนตัวรองรับทั้ง 3 ชนิด ดังนี้ คือ



Granger กำหนดให้การแตกตัวของไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับโดยอาศัยพื้นผิวว่องไวที่อยู่ติดกัน เป็นขั้นกำหนดอัตรา สำหรับวิธีการที่ใช้ในการหาค่าค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ ทำโดยเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้โดยอาศัยจากข้อมูลที่มีผู้รายงานไว้และเขียนสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากกลไกแต่ละแบบที่ถูกเสนอขึ้น จากนั้นจัดรูปสมการให้อยู่ในรูปแบบของความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารตั้งต้นดังกล่าวสามารถหาได้จากการทดลอง และประมาณค่าคงที่ต่างๆ ได้จากวิธีเชิงกราฟ (graphic method) โดยค่าคงที่ที่หาได้จากวิธีดังกล่าวนี้คือ ค่าคงที่ของการดูดซับและค่าคงที่อัตราของขั้นกำหนดอัตราเท่านั้นโดยไม่สามารถคำนวณหาค่าคงที่ของการดูดซับและคายซับรวมทั้งค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอื่นๆ ได้

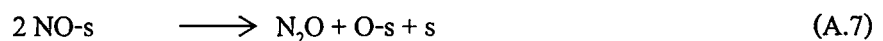
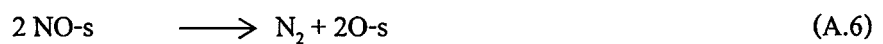
Kruse [15] ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนโลหะโรเดียมโดยใช้เทคนิค Pulse Field Desorption Mass Spectrometry (PFMS) โดยวิธีนี้มีความไวสูงและสามารถตรวจวัดสปีชีส์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะที่วิธีการอื่นไม่สามารถตรวจวัดได้ โดยวิธีการนี้เป็นการผลิตสนามไฟฟ้าแรงสูง (high electric field strengths) ในรูปของ short negative field pulse ที่บริเวณด้านหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพัลส์นี้จะทำให้เกิดการคายซับของสปีชีส์ที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวและถูกตรวจวัดโดยตัวตรวจวัด การดูดซับจะเกิดขึ้นในสภาวะที่ไม่มีสนามไฟฟ้าโดยเกิดจากการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับอนุภาคของโลหะ และเมื่อป้อน field pulse เข้าไปจะไปหยุดกระบวนการดูดซับและเกิดการคายซับขึ้น โดยจาก Mass spectrum ที่ได้

เมื่อป้อนไนตริกออกไซด์อย่างเดียวยังพบว่าพีค NO มีความเข้มสูงที่สุดแสดงว่าที่พื้นผิวของตัวเร่งรีดิวซ์มากกว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วยโมเลกุลของไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับนอกจากนี้ยังพบสปีชีส์  $O^-$ ,  $N^-$ ,  $O_2^-$  อีกด้วย โดยพิกของสปีชีส์เหล่านี้มีความเข้มข้นต่ำแสดงให้เห็นว่า NO-s มีการแตกตัวบางส่วนซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับพฤติกรรมในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะโรเดียม และเมื่อศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไนตริกออกไซด์พบว่าความเข้มข้นของพิก  $NO^-$  ยังคงมีค่ามากแสดงให้เห็นว่าการดูดซับของโมเลกุลของไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิ 296 K มีค่ามากกว่าการสลายตัวของไนตริกออกไซด์ และจาก Mass spectrum พบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปจะพบสปีชีส์  $RhNCO^+$  และ  $Rh_2NCO^+$  แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดขึ้นของ NCO-s อย่างไรก็ตาม NCO-s ไม่ถูกพิจารณาว่าเป็นสารตัวกลางที่่องไวในการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน โดยจากการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนโรเดียมที่มีตัวรองรับพบว่า NCO-s จะเกิดขึ้นบนโลหะโรเดียมแต่หลังจากนั้นจะล้นออก (Spillover) ไปยังตัวรองรับ อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อเสียคือ ต้องศึกษาที่ความดันต่ำ

จากงานวิจัยต่างๆ ที่กล่าวข้างต้นจะเห็นว่าปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโรเดียมจะขึ้นอยู่กับสถานะที่ทำการศึกษา รวมถึงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกเสนอขึ้นจึงแตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยาดังกล่าวที่อุณหภูมิ 150 °C ภายใต้อุณหภูมิบรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา

ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมที่มีการรายงานไว้ [16-20] และข้อมูลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี [8-11, 13] สามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาดังกล่าวประกอบด้วยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาย่อยๆ ดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

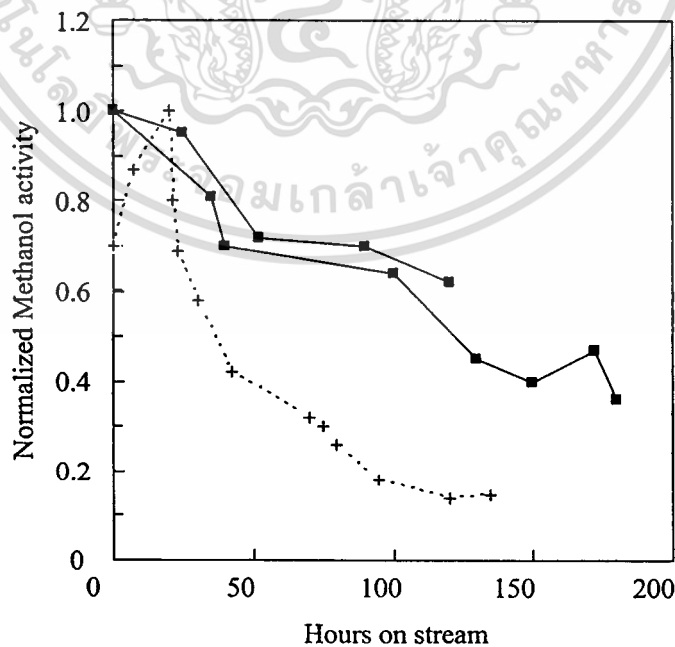
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์โดยวิธีฟิร็อคติกโอเปอเรชัน

นักวิจัยหลายท่านได้ทำการศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยใช้วิธีการปฏิบัติการแบบคาบโดยมีวัตถุประสงค์ดังนี้ คือ

1. เพื่อเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแสดงในเทอมของค่าการแปลงผันหรืออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา
2. เพื่อเพิ่มความสามารถของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีอยู่แล้วให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น
3. เหมาะสำหรับปฏิกิริยาที่ค่าการแปลงผันถูกจำกัดด้วยสมดุล เนื่องจากสามารถแยกสารตั้งต้นออกจากระบบแล้วป้อนกลับเข้าไปใหม่เพื่อเพิ่มค่าการแปลงผันได้
4. สามารถลดอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยรูปที่ 3.2 เป็นการเปรียบเทียบอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  เมื่อถูกนำไปใช้ในการทดลองที่มีการปฏิบัติการโดยวิธีฟิร็อคติกโอเปอเรชันและการทดลองภายใต้สภาวะคงตัว พบว่าการใช้วิธีฟิร็อคติกโอเปอเรชันความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงน้อยกว่าการปฏิบัติงานภายใต้สภาวะคงตัว

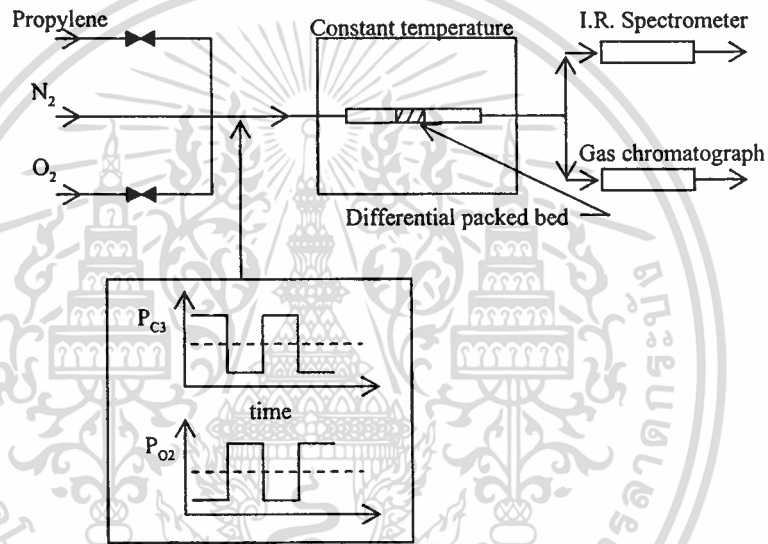
นอกจากนั้นยังพบว่าฟิร็อคติกโอเปอเรชันมีความไวต่อแอมพลิจูดและรูปร่างของฟังก์ชันที่เราป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นวิธีฟิร็อคติกโอเปอเรชันจึงน่าจะเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ที่แท้จริงของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาและยังสามารถแยกแยะตัวแปรต่างๆ ซึ่งมีเป็นจำนวนมากได้อีกด้วย



รูปที่ 3.2 แสดงการสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ) สำหรับการสังเคราะห์

เอทานอลภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว (■: Cycling, +: Steady state) ประโยชน์ด้านการคำนวณที่ชัดเจนกว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คำปรึกษาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างของการนำวิธีพีร็อกซิไอเปอร์เรชันมาใช้ในการปรับปรุงกระบวนการต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในสถานะที่มีอากาศและน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนที่ว่องไว (Activated carbon) พบว่าอัตราการเปลี่ยนซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไปเป็น กรดซัลฟูริกเพิ่มขึ้นประมาณ 50% ถ้าเปิดให้น้ำไหลผ่านเป็นช่วงด้วยเวลาสั้นๆ เมื่อเทียบกับการให้น้ำไหลผ่านชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตลอด หรือการเกิดขึ้นของอะโครลีนในปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ของโพรพิลีน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Sb-SnO จะเพิ่มเป็น 2 เท่า ถ้ามีการสลับการป้อนสารตั้งต้นทั้งสอง คือ อากาศและโพรพิลีน เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงแผนภาพของเครื่องปฏิกรณ์ที่ปฏิบัติการแบบพีร็อกซิไอเปอร์เรชัน สำหรับการผลิตอะโครลีน

Shinjoh และคณะ [21] ศึกษาผลของพีร็อกซิไอเปอร์เรชันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนและโพรพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล โดยทำการทดลองทั้งที่สถานะคงตัวและพีร็อกซิไอเปอร์เรชันโดยค่าการแปลงผันทางเคมีของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งสองชนิดจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปฏิบัติการภายใต้สภาวะไม่คงตัว ผลการทดลองสรุปได้ว่า (1) ลำดับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพิลีนเป็นดังนี้  $Pd > Pt > Rh$  และสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนเป็นดังนี้  $Pt > Rh > Pd$  (2) ผลกระทบอันเนื่องมาจากพีร็อกซิไอเปอร์เรชันขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และ (3) คาบเวลาที่เหมาะสมเพื่อทำให้ได้ค่าการแปลงผันทางเคมีสูงสุด จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Aida [22] ทำการศึกษาถึงการเลือกเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์โดยโพรเพนที่เกิดขึ้นบนอะลูมินาพบว่า ค่าการแปลงผันโดยเฉลี่ยตามเวลา (time averaged conversion) ของไนตริกออกไซด์ โดยใช้วิธีฟิร็อคติกโอเปอเรชันมีค่าสูงกว่าเมื่อปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว

Chanchlani [23] ทำการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol) ด้วยวิธีฟิร็อคติกโอเปอเรชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 225 °C และความดัน 2.86 Mpa เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุพันธ์ ทำการทดลองเพื่อหาวิธีที่ใช้ในฟิร็อคติกโอเปอเรชันและตัวแปรที่ทำให้ได้อัตราการสังเคราะห์ที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับการปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว จากการทดลองพบว่าวิธีการที่เหมาะสมที่สุดคือ การปรับความเข้มข้นของไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตามอัตราเร็วที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการปรับความเข้มข้นของสารตั้งต้นนี้ ยังมีความไวต่อการเปลี่ยน Cycling period, แอมพลิจูด และ ค่าการแยก (split) ในช่วงที่ Cycling period มีค่าอยู่ระหว่าง 2 ถึง 30 นาที อีกด้วย

Muraki และ Fujatani [24] ศึกษาปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์โดยคาร์บอนมอนอกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล ได้แก่ Pt, Pd, Rh, Ru และ Ir บนตัวรองรับอะลูมินา โดยศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว ในงานวิจัยของ Muraki และ Fujatani นี้ ได้ทำการเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด เพื่อใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง ในการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวที่อัตราส่วนระหว่างไนตริกออกไซด์ต่อคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าต่างๆ พบว่าทุกกรณี ลำดับความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้ Rh>Ru>Ir>Pd>Pt เป็นการยืนยันข้อมูลจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ว่า โรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุดสำหรับปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าการเลือกเกิดของไนตริกออกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดยกเว้น โรเดียมจะให้ค่าการเลือกเกิดของไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่สำหรับโรเดียมจะให้ค่าการเลือกเกิดของไนตริกออกไซด์เพิ่มตามอุณหภูมิจนกระทั่งอุณหภูมิเท่ากับ 275 องศาเซลเซียส จากนั้นค่าการเลือกเกิดของไนตริกออกไซด์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

ในส่วนของการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัว ทำโดยการป้อนสารตั้งต้นในลักษณะที่เป็นไซเคิล (cycle feedstreams) เพื่อศึกษาผลของการปฏิบัติการแบบคาบต่อการเพิ่มขึ้นของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าฟิร็อคติกโอเปอเรชันส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมากสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา โรเดียม รูทีเดียม และอิริเดียม และส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความว่องไวของพลาตินัมปานกลาง ในขณะที่พลาตินัมมีความว่องไวเพิ่มขึ้นมากเมื่อใช้วิธีฟิร็อคติกโอเปอเรชัน

Duangkamol และ Aida [25-26] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยการนำวิธีฟิร็อคติกโอเปอเรชันมาใช้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา พบว่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ศึกษาไม่ต่างจากจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ศึกษาภายใต้สภาวะคงตัว อย่างไรก็ตามจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ศึกษาภายใต้สภาวะไม่คงตัวมีความว่องไวสูงกว่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ศึกษาภายใต้สภาวะคงตัว อย่างไรก็ตามจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ศึกษาภายใต้สภาวะไม่คงตัวมีความว่องไวสูงกว่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ศึกษาภายใต้สภาวะคงตัว อย่างไรก็ตามจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ศึกษาภายใต้สภาวะไม่คงตัวมีความว่องไวสูงกว่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ศึกษาภายใต้สภาวะคงตัว

เปอเรชันมาประยุกต์ใช้เพื่อหากลไกการเกิดปฏิกิริยาและสมการแสดงอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยารวมทั้งค่าคงที่อัตราแต่ละขั้น ทำการทดลองโดยป้อนสารตั้งต้นสลับกันเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในลักษณะที่เป็นรูปคลื่นเหลี่ยม หรือที่เรียกว่า แบง-แบง พีริออดิกโอเปอเรชันเพื่อให้ระบบมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องตลอดเวลาที่ทำการทดลอง จากผลการทดลองพบว่า การนำวิธีการปฏิบัติการดังกล่าวมาใช้ร่วมกับการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวสามารถใช้คำนวณหาค่าคงที่อัตราและค่าตัวแปรอื่นๆ สำหรับปฏิกิริยาที่มีความซับซ้อนได้นอกจากนี้ยังพบว่า การใช้วิธีพีริออดิกโอเปอเรชันทำให้ได้ค่าการแปลงผันทางเคมีสูงกว่ากรณีที่ใช้การปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว ประมาณ 5 เท่า

จากงานวิจัยที่มีการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ โดยใช้วิธีพีริออดิกโอเปอเรชันที่มีผู้รายงานไว้ [27-33] แสดงให้เห็นว่าการเลือกวิธีการปฏิบัติการที่เหมาะสมสามารถปรับปรุงพฤติกรรมของระบบให้มีประสิทธิภาพในการทำงานสูงขึ้นได้ โดยวิธีพีริออดิกโอเปอเรชันเป็นวิธีหนึ่งที่ทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีสูงขึ้นในหลายๆ ปฏิกิริยาที่ทำการศึกษา

A ratio of performance ถูกนำมาใช้เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นของเครื่องปฏิกรณ์โดยการใช้วิธีพีริออดิกโอเปอเรชันเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้ปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว ซึ่งนิยามดังสมการ

$$\psi = r/r_s \quad (3.47)$$

นอกจากนี้สมการที่มีความสำคัญในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นของเครื่องปฏิกรณ์อีกสมการหนึ่งก็คือ

$$\psi = r/(r_{ss})_{\max} \quad (3.48)$$

เมื่อ  $(r_{ss})_{\max}$  คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดที่สามารถเป็นไปได้ที่สภาวะคงตัว ณ องค์ประกอบใดๆ โดยอุณหภูมิและความดันของระบบคงที่

นอกจากนี้ การใช้วิธีนี้ยังทำให้ได้รูปแบบของการเปลี่ยนแปลงตัวแปรที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงตัวแปรต่างๆ ของระบบ ทำให้สามารถประมาณค่าตัวแปรดังกล่าวได้ใกล้เคียงความจริงมากขึ้น

## บทที่ 4

# วิธีดำเนินงานวิจัย

### 4.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. ทำการทดลองภายใต้สภาวะคงตัว
3. เลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้
4. หาสมการแสดงอัตราเร็วที่ได้จากกลไกที่เลือกขึ้น
5. ประมาณค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นและค่าตัวแปรอื่นๆ ให้สอดคล้องกับผลการทดลองทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัว

### 4.2 อุปกรณ์

1. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้ คือ
  - 1.1 ตู้อบ (Oven) พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) และเทอร์โมคัปเปิลชนิด K (Thermocouple type K)
  - 1.2 อุปกรณ์ตรวจวัดแบบนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector, TCD)
  - 1.3 อุปกรณ์ขยายสัญญาณและเครื่องบันทึกผล
  - 1.4 คอลัมน์แยกสาร ประกอบด้วย
    - 1.4.1 Porapak Q ความยาว 2 m สำหรับแยก CO<sub>2</sub> และ N<sub>2</sub>O
    - 1.4.2 Molecular Sieve 5A ความยาว 2.5 m สำหรับแยก CO, NO และ N<sub>2</sub>
2. เครื่องให้ความร้อน (Heater) พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิและเทอร์โมคัปเปิลชนิด K
3. เครื่องปฏิกรณ์ท่อแก้วควอร์ทซ์รูปตัวยู เส้นผ่านศูนย์กลาง 10<sup>-2</sup> m
4. วาล์วควบคุมอัตราการไหล
  - 4.1 metering valve
  - 4.2 needle valve
5. วาล์วควบคุมทิศทางการไหล
  - 5.1 วาล์วเปิด-ปิด (On-Off valve)
  - 5.2 วาล์ว 3 ทาง (Three ways valve)
  - 5.3 วาล์ว 6 ทาง (Six ways valve)
6. ท่อสแตนเลส (Stainless tube) ขนาด 1/4", 1/18" และ 1/16"
7. ข้อต่อและข้อต่อลด (Union and Reducer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 สารเคมี

1. แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ (Ultra high purity grade) 99.999% จากบริษัท Chattakorn Lab Center
2. แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ (High purity grade) 99.99% จากบริษัท TIG
3. แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (Ultra high purity grade) 99.999% จากบริษัท Chattakorn Lab Center
4. แก๊สไนตริกออกไซด์ในฮีเลียม ความเข้มข้น  $0.2457 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  จากบริษัท BOC GASES
5. แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในฮีเลียม ความเข้มข้น  $0.4458 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  จากบริษัท TIG
6. ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1% โดยน้ำหนัก) 0.15 g

### 4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ถูกเตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง โดยมีวิธีการดังนี้ คือ อบอะลูมินา (JRC-ALO-4, Catalysis Society of Japan, 60/80 mesh) ที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  จากนั้นทำการเคลือบฝังด้วยสารละลาย  $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  โดยปรับความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณ Rh เท่ากับ 1% โดยน้ำหนัก กวนของผสมที่ได้อย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ค่อยๆ เทสารละลายใสออกและนำไปประเหยในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ของแข็งที่ได้หลังการระเหยนํ้าออกแล้วนำไปทำให้แห้งต่อในอากาศนานข้ามคืนที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$

### 4.5 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานครั้งแรก ทำการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

1. เปิดแก๊สฮีเลียมเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อัตราการไหล  $1.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
2. เพิ่มอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ให้เท่ากับ  $600^\circ\text{C}$
3. ปิดแก๊สฮีเลียมและเปิดแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อัตราการไหล  $1.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ปิดแก๊สออกซิเจนและเปิดฮีเลียมแก๊สเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อัตราการไหล  $1.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  เป็นเวลา 10 นาที
5. ปิดแก๊สฮีเลียมและเปิดแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อัตราการไหล  $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

### 4.6 การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนทำปฏิกิริยาทุกครั้ง ทำการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

1. เปิดแก๊สฮีเลียมเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อัตราการไหล  $1.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
2. เพิ่มอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ให้เท่ากับ  $450^\circ\text{C}$

3. ปิดแก๊สฮีเลียมและเปิดแก๊สออกซิเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อัตราการไหล  $1.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
4. ปิดแก๊สออกซิเจนและเปิดฮีเลียมแก๊สเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อัตราการไหล  $1.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  เป็นเวลา 10 นาที
5. ปิดแก๊สฮีเลียมและเปิดแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ อัตราการไหล  $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

#### 4.7 การทดลองภายใต้สภาวะคงตัว

1. ปรับอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไนตริกออกไซด์ให้ให้ความเข้มข้นตามต้องการและปิดวาล์วไว้
2. พื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาตามข้อ 4.6
3. ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้เท่ากับ  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ในแก๊สฮีเลียม
4. เปิดวาล์วให้สารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เริ่มจับเวลา
5. เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 5 นาที ทำการเก็บแก๊สตัวอย่างที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ เข้าสู่เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ ทำการวิเคราะห์แก๊สตัวอย่างที่ได้เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาผ่านไปทุกๆ 40 นาที จนกระทั่งอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าคงที่
6. ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงให้เท่ากับอุณหภูมิห้องในแก๊สฮีเลียมก่อนทำการปิดเครื่องให้ความร้อน

แผนภาพแสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวเป็นดังรูปที่ 4.1

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา	0.1508 g
อุณหภูมิ	$150 \text{ }^{\circ}\text{C}$
ความดัน	1 atm
อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้น	$8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
ความเข้มข้นของสารตั้งต้น	$C_{\text{No}} = 0.0204 - 0.1431 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
	$C_{\text{Co}} = 0.0409 - 0.2454 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

สภาวะเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ

อุณหภูมิของคอลัมน์แยกสาร	$50 \text{ }^{\circ}\text{C}$
อุณหภูมิของคอลัมน์แปล่า	$25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
อุณหภูมิของเครื่องตรวจวัด	$100 \text{ }^{\circ}\text{C}$
อัตราการไหลของแก๊สพา (He)	$3.83 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

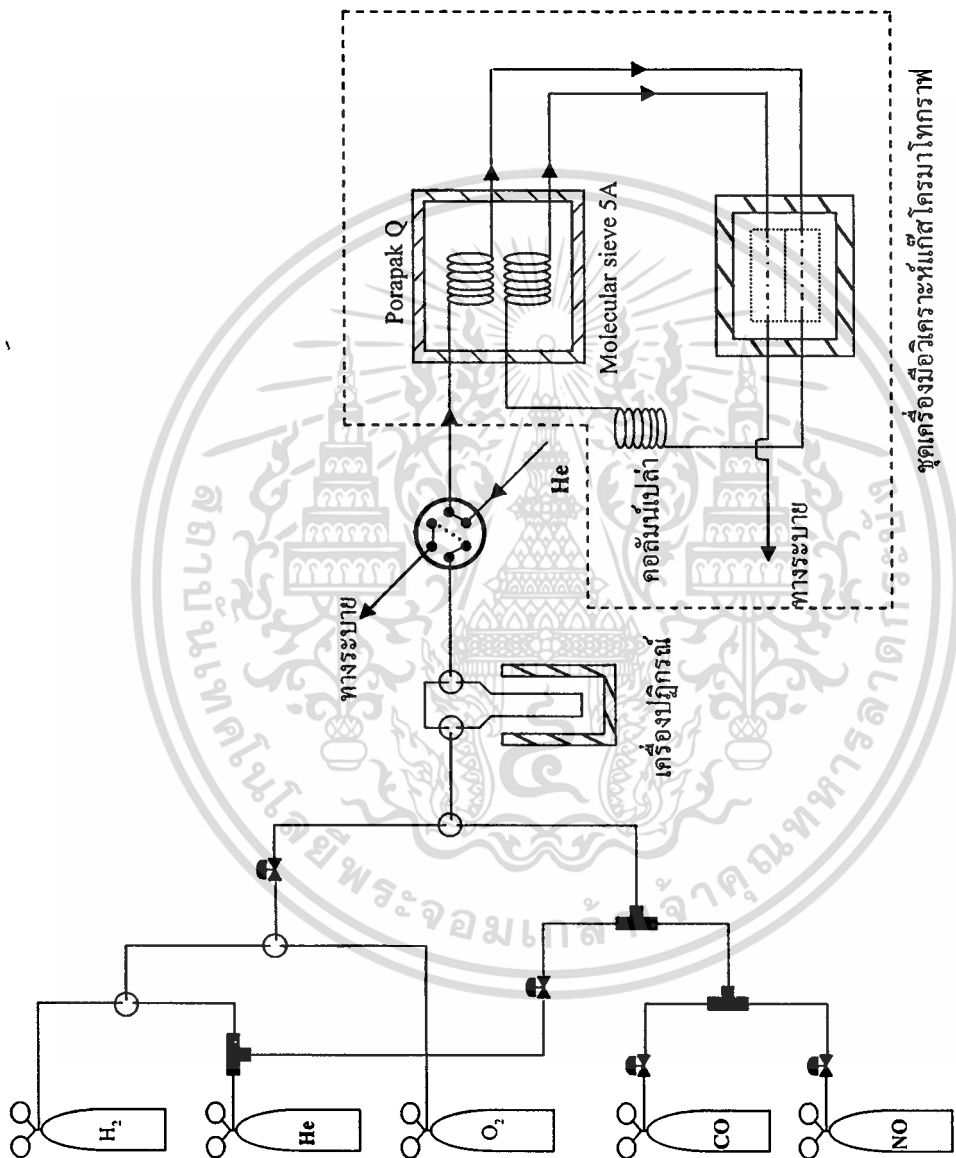
เอกสารนี้เป็นเอกสารปริมาตรสารตัวอย่างใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.8 การทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัว

ผลการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ [34] ทำโดยวิธีเบง-เบง พีรี ออกคิก โอเปอเรชั่น โดยการป้อนสารตั้งต้นทั้งสองชนิด คือ คาร์บอนมอนอกไซด์และไนตริกออกไซด์ สลับกันเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่ความเข้มข้นคงที่ จากนั้นวัดความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาต่างๆ โดยใช้ NOx meter

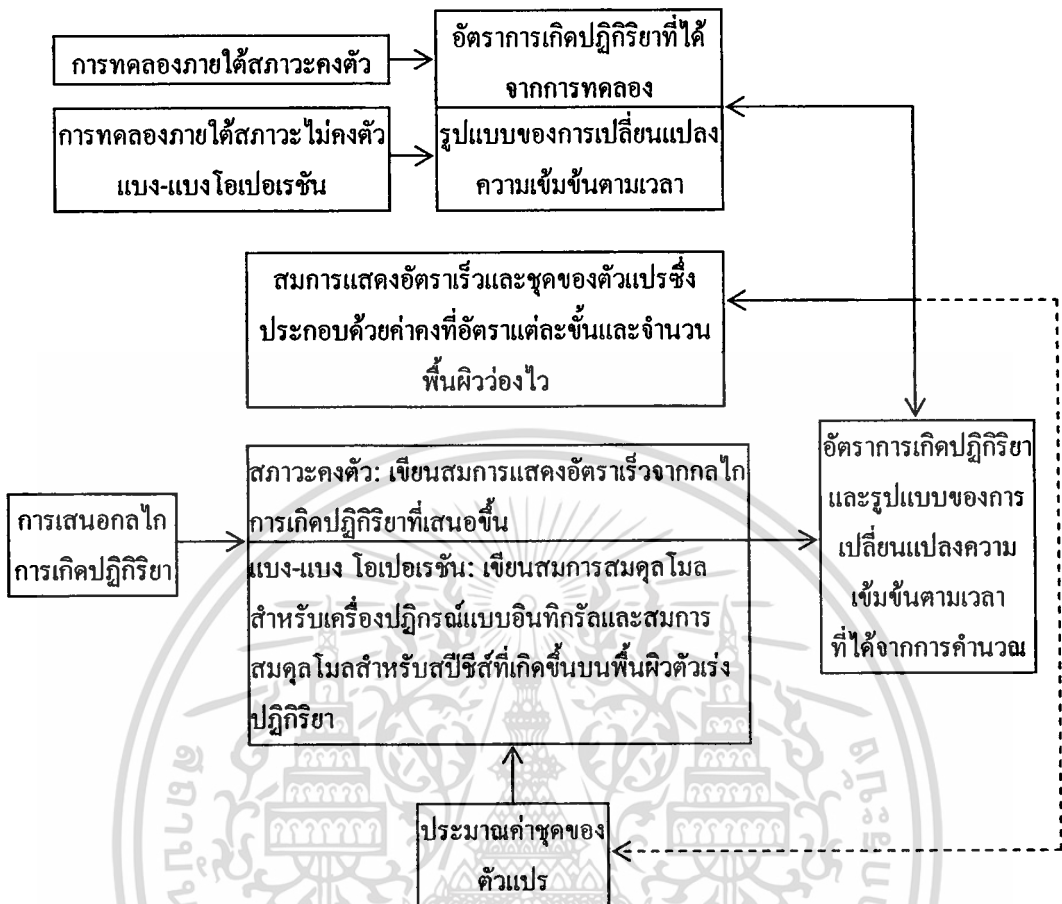
สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา	0.5 g
อุณหภูมิ	150 °C
ความดัน	1 atm
อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้น	$1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
ความเข้มข้นของสารตั้งต้น	$\bar{C}_{\text{NO}} = 0.0446 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ $\bar{C}_{\text{CO}} = 0.224 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
คาบ (Period)	180 วินาที



รูปที่ 4.1 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองที่สภาวะคงตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 แสดงขั้นตอนการคำนวณเพื่อหาสมการอัตราเร็วที่เหมาะสม

#### 4.9 ขั้นตอนการคำนวณ

1. การเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้ โดยอาศัยข้อมูลที่มีผู้รายงานไว้ใน บทที่ 3
2. เขียนสมการแสดงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัวและสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงของสปีชีส์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะไม่คงตัวเพื่อหารูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา
3. สมมติค่าของตัวแปรต่างๆ ประกอบด้วย ค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นและจำนวนพื้นผิวว่องไว
4. แทนค่าตัวแปรต่างๆ ที่ได้ในข้อ 3 ลงในสมการที่ได้ในข้อ 2 เพื่อคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาและรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์
5. เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณในข้อ 4 กับค่าที่ได้จากการทดลอง ถ้าค่าที่คำนวณได้นี้ไม่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลองต้องทำการสมมติค่าตัวแปรชุดใหม่จนกว่าค่าที่ได้จะสอดคล้องกัน เพื่อให้ได้สมการแสดงอัตราเร็วที่เชื่อถือได้และสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของระบบได้ทุกสภาวะ

## บทที่ 5

# ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

### 5.1 ผลการทดลองที่สภาวะคงตัว

#### 5.1.1 ผลของตัวแปรของระบบต่อการเกิดปฏิกิริยา

##### 5.1.1.1 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

กราฟรูปที่ 5.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากรูปแสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลงอย่างชัดเจนในช่วง 50 นาทีแรกของการทำปฏิกิริยา หลังจากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆ ลดลงตามเวลา จนกระทั่งเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 120 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากจนถือว่าคงที่ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงถือว่าระบบเข้าสู่สภาวะคงตัวเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 120 นาที และนำข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ เวลานั้น มาใช้ในการวิเคราะห์ผลต่อไป

##### 5.1.1.2 ผลของจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองเพื่อวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ต้องมีความว่องไวคงที่ หรือมีการเสื่อมสภาพน้อยมากตลอดระยะเวลาที่ใช้งาน เพื่อให้การเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่านั้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเริ่มทำการทดลองทุกครั้ง รูปที่ 5.2 แสดงให้เห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นในระหว่างที่ทำการศึกษา โดยมีค่าความผิดพลาดไม่เกิน  $\pm 4.35\%$  ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าวิธีการและสภาวะที่เลือกใช้ในการฟื้นฟูสภาพในการทดลองนี้มีความเหมาะสมและผลการทดลองที่ได้เหมาะที่จะนำมาวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ต่อไป

##### 5.1.1.3 ผลของอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

รูปที่ 5.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้น พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างคงที่แม้ว่าอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นเปลี่ยนแปลงไปก็ตาม ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าในช่วงสภาวะที่ทำการทดลอง การถ่ายเทมวลสารผ่านชั้นฟิล์มรอบนอกตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้น้อยมาก ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นเท่ากับ  $8.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  สำหรับการทดลองเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.1.2 ผลของเวลาที่สารตั้งต้นสัมพันธ์กับตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

กราฟรูปที่ 5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของไนตริกออกไซด์กับเวลาที่สารตั้งต้นสัมพันธ์กับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำการทดลองโดยเปลี่ยนอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นและกำหนดให้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าคงที่ พบว่าค่าการแปลงผันทางเคมีของไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นในลักษณะที่เป็นเชิงเส้นตามอัตราส่วนของ  $W/V_0$  ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าคงที่ทุกๆ ตำแหน่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นจึงสามารถอนุมานได้ว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุพันธ์ภายใต้ สภาวะในช่วงที่ทำการทดลอง

### 5.1.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

รูปที่ 5.5 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่ พบว่าในช่วงที่ทำการทดลอง อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างคงที่ แม้ว่าความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์จะเปลี่ยนแปลง

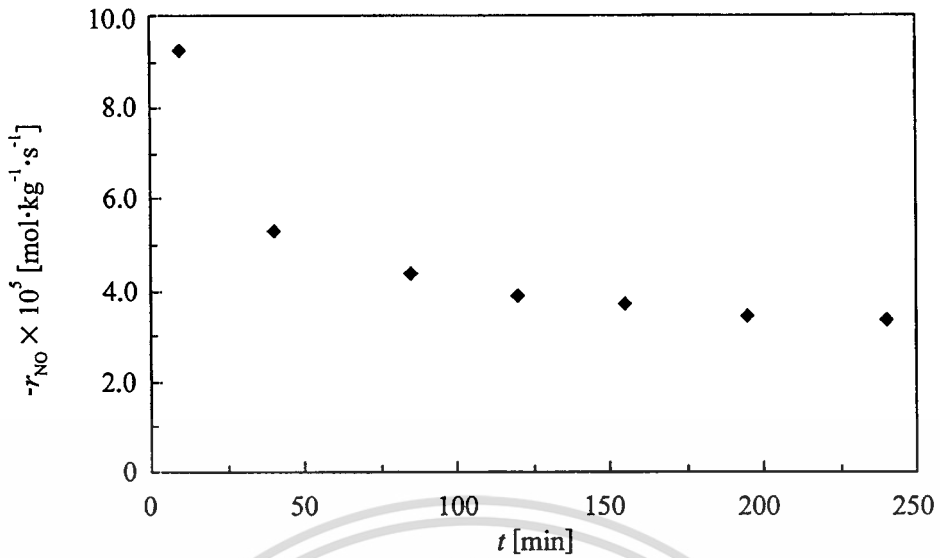
รูปที่ 5.6 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์คงที่ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์

รูปที่ 5.7 และ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(-r_{NO})$  กับ  $\ln C_{CO}$  และ  $\ln C_{NO}$  ตามลำดับ จากความชันของกราฟทำให้ได้อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นดังนี้ คือ อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเท่ากับ 0.03 (รูปที่ 5.7) และ อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าเท่ากับ 0.42 (รูปที่ 5.8)

ค่าคงที่อัตราและอันดับปฏิกิริยาที่ได้นี้ ถูกนำไปใช้เป็นค่าเริ่มต้น (Initial guess) เพื่อคำนวณหาค่าที่ถูกต้องมากขึ้นโดยวิธีนอนลินเนียร์เกรสชัน (Nonlinear regression) ทำให้ได้สมการแสดงอัตราเร็วที่สอดคล้องกับ Power rate law ดังนี้

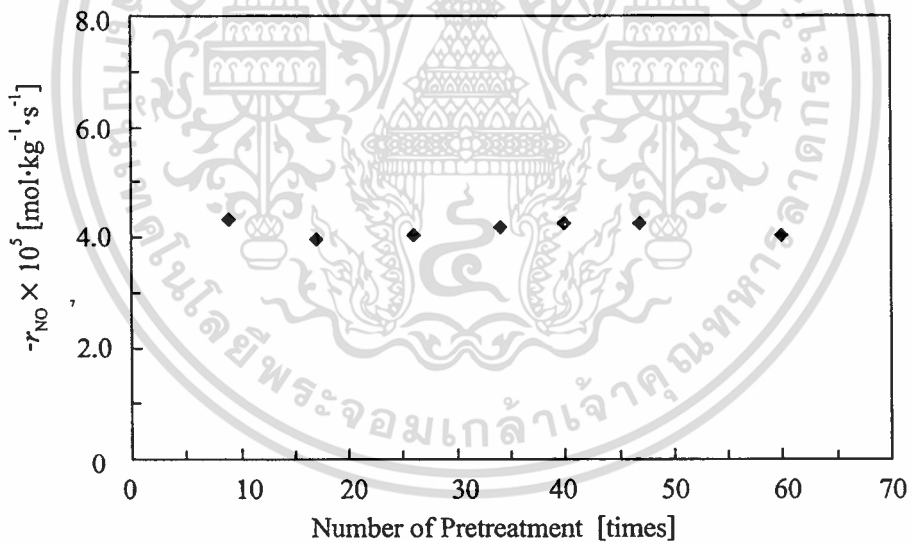
$$-r_{NO} = 2.146 \times 10^{-4} C_{NO}^{0.45} C_{CO}^{0.03} \quad (5.1)$$

โดยมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.87 และความแปรปรวนเท่ากับ  $3.67 \times 10^{-11}$



รูปที่ 5.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตามเวลา

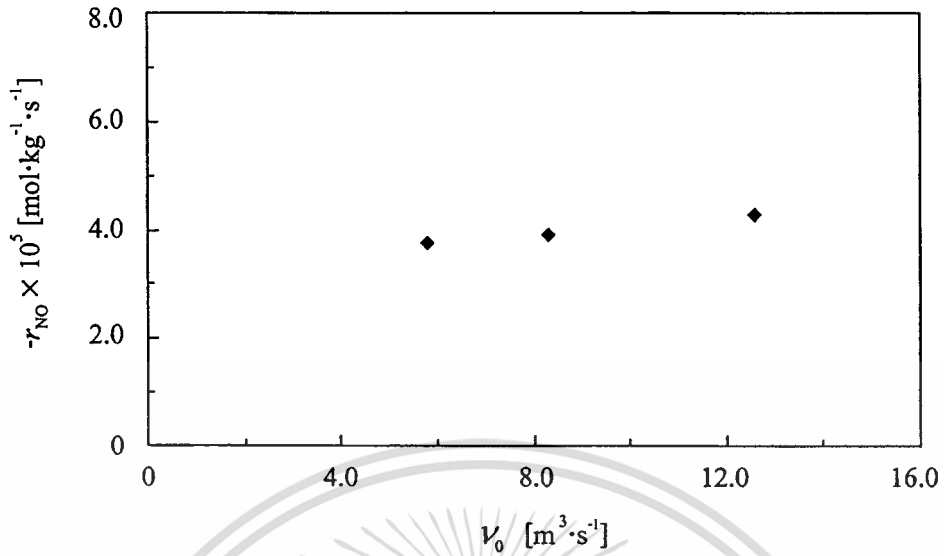
$$(C_{CO} = 0.0204 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ และ } C_{NO} = 0.0409 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})$$



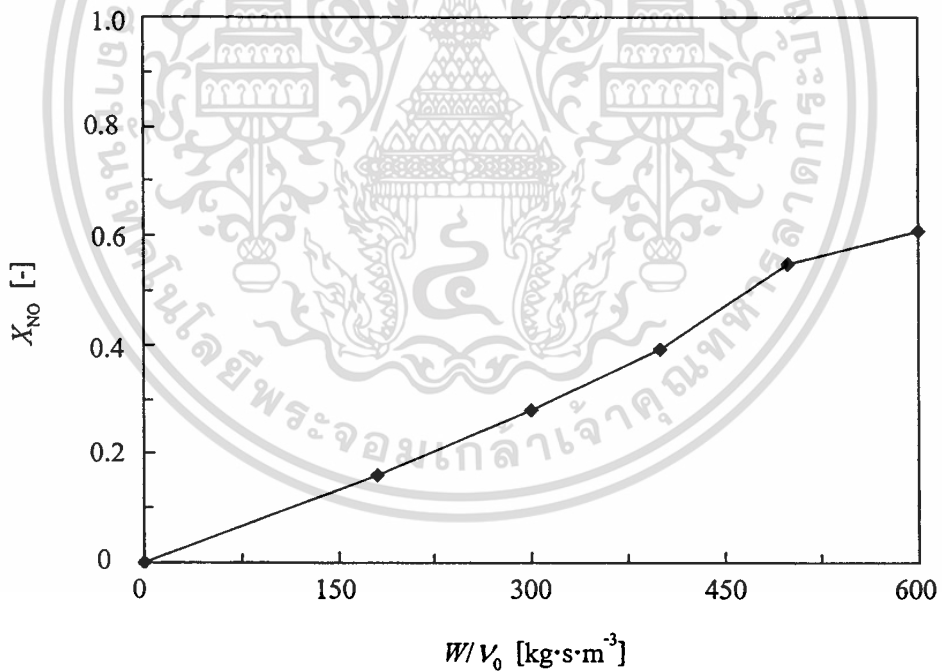
รูปที่ 5.2 แสดงผลของจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$(C_{CO} = 0.0204 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ และ } C_{NO} = 0.0409 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

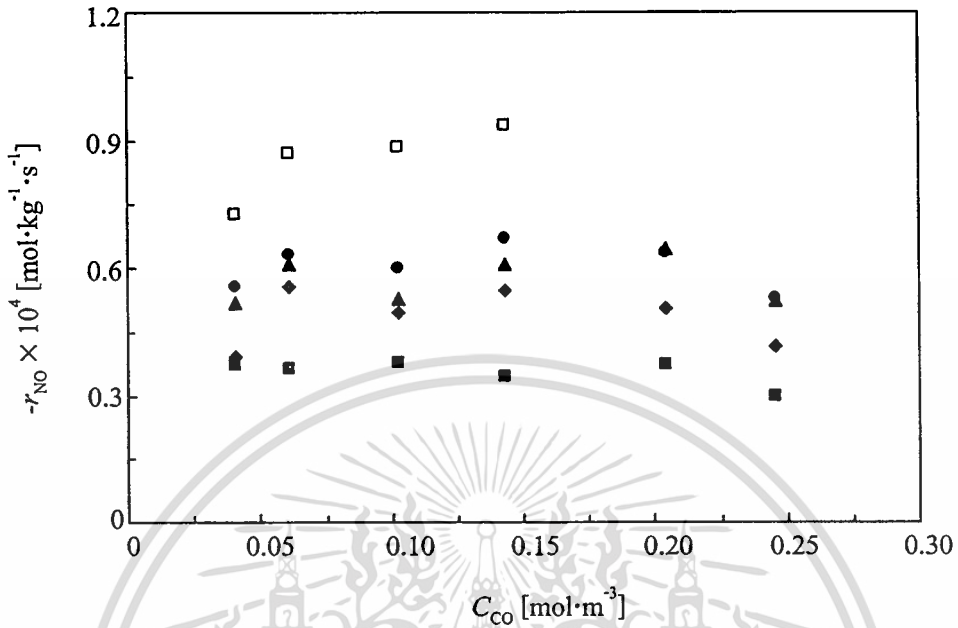


รูปที่ 5.3 แสดงผลของอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา  
( $C_{\text{CO}} = 0.0204 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $C_{\text{NO}} = 0.0409 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  และ  $W = 1.5 \times 10^{-4} \text{ kg}$ )

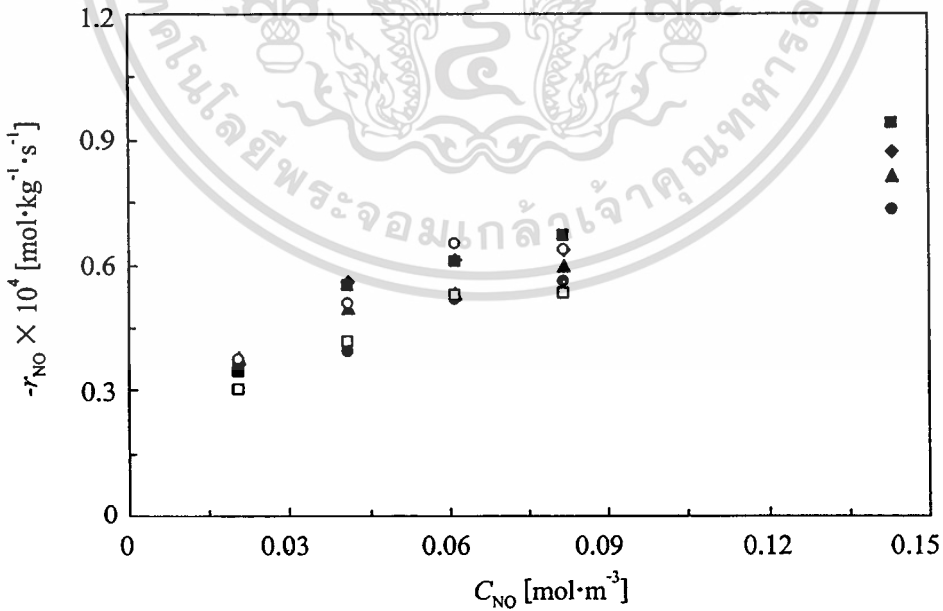


รูปที่ 5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันกับระยะเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสกับ  
ตัวเร่งปฏิกิริยา ( $C_{\text{CO}} = 0.223 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $C_{\text{NO}} = 0.0446 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  และ  $W = 5 \times 10^{-4} \text{ kg}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

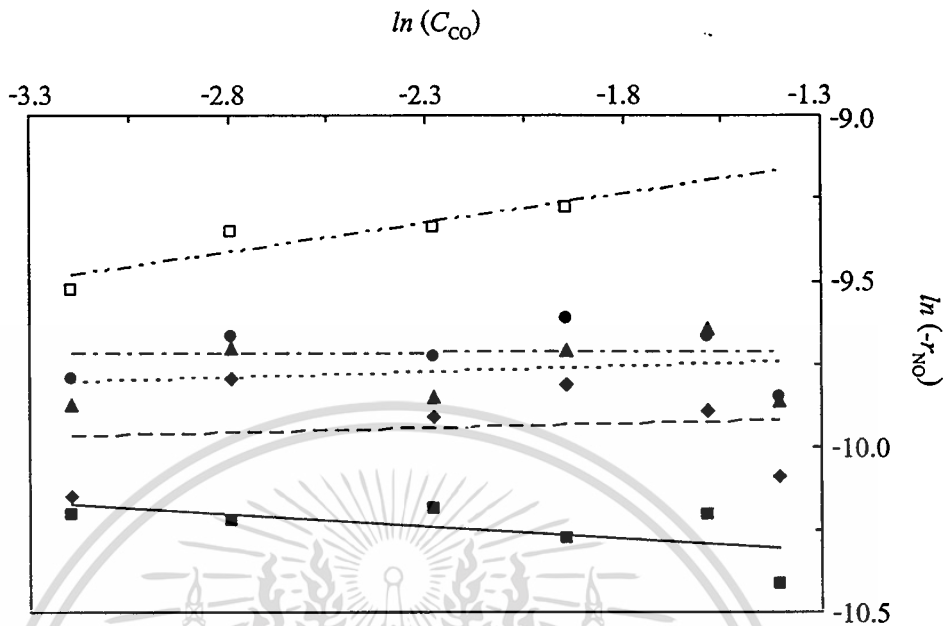


รูปที่ 5.5 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่:  $C_{NO}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ): 0.0204 (■); 0.0409 (◆); 0.0613 (▲); 0.0818 (●); 0.1431 (□)

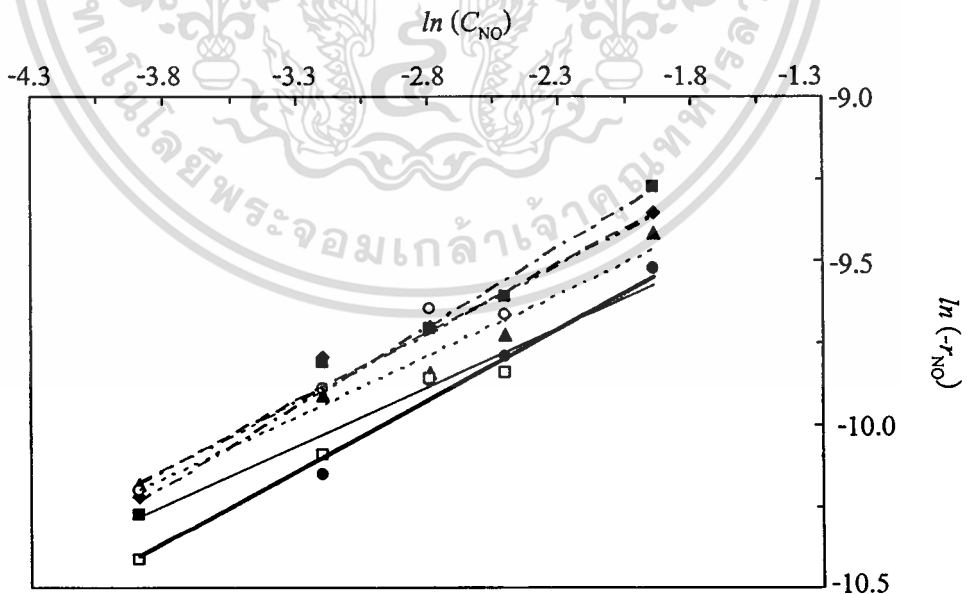


รูปที่ 5.6 ผลของความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่:  $C_{CO}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ): 0.0409 (●); 0.0613 (◆); 0.1022 (▲); 0.1431 (■); 0.2045 (○); 0.2454 (□)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.7 อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่:  $C_{NO}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ): 0.0204 (■, —); 0.0409 (◆, ---); 0.0613 (▲, ···); 0.0818 (●, -·-·); 0.1431 (□, - - - -)



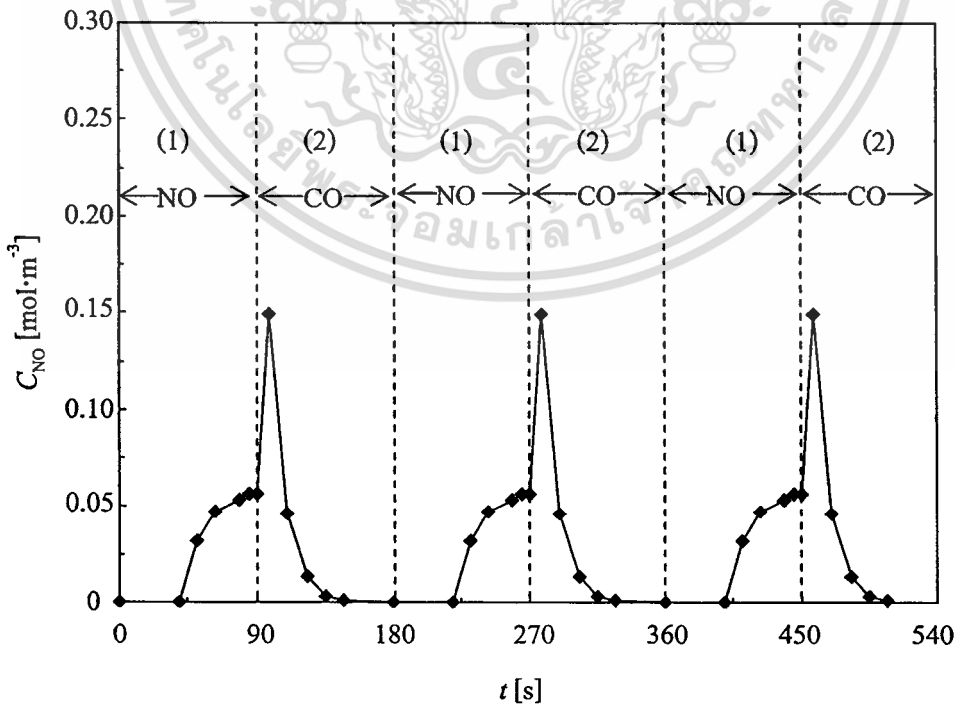
รูปที่ 5.8 อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ เมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่:  $C_{CO}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ): 0.0409 (●, —); 0.0613 (◆, ---); 0.1022 (▲, ···); 0.1431 (■, -·-·); 0.2454 (□, - - - -)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการสงวนเพื่อการค้าเท่านั้น เมื่อผู้รู้หรือเห็นจำเป็นต้องใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 ลักษณะเฉพาะของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัว

รูปที่ 5.9 แสดงผลการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวที่ได้จากงานวิจัยของ Aida และคณะ [26] ที่เป็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ตามเวลา ณ ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อมีการป้อนสารตั้งต้นทั้งสองชนิดสลับกัน โดยจะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงนี้จะมีรูปแบบซ้ำกันเมื่อเวลาผ่านไปทุกหนึ่งคาบ (180 วินาที)

ในหนึ่งคาบของการเปลี่ยนแปลงสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ช่วง โดยช่วงที่ 1 จะเป็นช่วงเวลาที่ตรงกับช่วงเวลาที่ป้อนไนตริกออกไซด์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ และช่วงที่ 2 จะเป็นช่วงเวลาที่ตรงกับช่วงเวลาที่ป้อนคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ในช่วงที่ 1 ไนตริกออกไซด์จะถูกตรวจพบเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 40 วินาที หลังจากเริ่มป้อนไนตริกออกไซด์ และความเข้มข้นจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามเวลาในตอนท้ายของช่วงที่ 1 ในช่วงที่ 2 หลังจากสลับการป้อนสารตั้งต้นเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ตรวจวัดได้จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงจุดสูงสุดในระยะเวลาไม่กี่วินาทีหลังจากการสลับการป้อนสาร จากนั้นความเข้มข้นจะลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ในช่วงท้ายของช่วงที่ 2 การเปลี่ยนแปลงนี้เป็นลักษณะเฉพาะของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา ดังนั้นรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงนี้จะถูกจำลองโดยการคำนวณจากสมการดุลโมลสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบอินทิกรัล (Integral reactor) เพื่อใช้ประกอบการพิจารณาการเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาต่อไป



รูปที่ 5.9 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ตามเวลาที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.3 การเสนอกกลไกการเกิดปฏิกิริยา

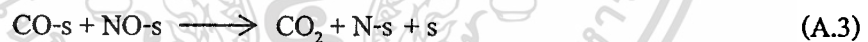
กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ถูกเสนอขึ้นโดยใช้ข้อมูลเกี่ยวกับอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีที่ได้กล่าวในบทที่ 3 โดยมีสมมติฐานที่ว่า การดูดซับและการคายซับของสารตั้งต้นเกิดขึ้นเร็วมาก ดังนั้นการดูดซับของสารตั้งต้นที่เกิดขึ้นในระหว่างที่ทำปฏิกิริยากันจึงอยู่ที่สมดุลของการดูดซับ ดังปฏิกิริยา



ไนตรัสออกไซด์เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุลของไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับกับอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ดังปฏิกิริยาที่ (A.9) และไนโตรเจนเกิดจากการรวมตัวกันของอะตอมไนโตรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ดังปฏิกิริยาที่ (A.11)



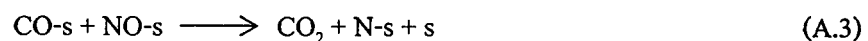
สำหรับขั้นตอนการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองชนิดอาจเกิดได้ 3 รูปแบบ ดังนี้ คือ แบบที่ 1 สารตั้งต้นทั้งสองชนิดถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจึงทำปฏิกิริยากันตามกลไกแบบ Langmuir-Hinshelwood



แบบที่ 2 สารตั้งต้นหนึ่งชนิดถูกดูดซับก่อนแล้วทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอีกชนิดที่อยู่ในวัฏภาคก๊าซตามกลไกแบบ Eley-Rideal

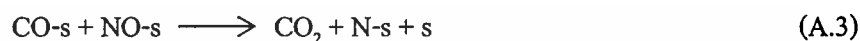
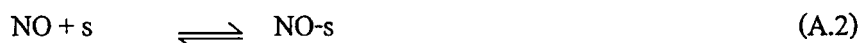


แบบที่ 3 สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาตามกลไกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 พร้อมกัน



ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะอธิบายพฤติกรรมของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บน  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ได้ 3 กลไก โดยกลไกแต่ละแบบประกอบด้วยปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

### กลไกแบบ 1



### กลไกแบบ 2



### กลไกแบบ 3



## 5.4 การคำนวณ

### 5.4.1 สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัว

ตารางที่ 5.1 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวสำหรับกลไกแต่ละแบบในหัวข้อที่ 5.3

ตารางที่ 5.1 สมการแสดงอัตราเร็วที่ได้จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งสามแบบ

สมการ- อัตราเร็ว ค่าคงที่	[1] $-r_{\text{NO}} = n(k_3\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{CO}} + k_9\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{N}})$	[2] $-r_{\text{NO}} = 2n(k_{11}\theta_{\text{N}}^2 + k_9\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{N}})$	[3] $-r_{\text{NO}} = 2n(k_{11}\theta_{\text{N}}^2 + k_9\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{N}})$
$\theta_{\text{NO}}$	$K_{\text{NO}}C_{\text{NO}}\theta_v$	$K_{\text{NO}}C_{\text{NO}}\theta_v$	$K_{\text{NO}}C_{\text{NO}}\theta_v$
$\theta_{\text{CO}}$	$K_{\text{CO}}C_{\text{CO}}\theta_v$	$K_{\text{CO}}C_{\text{CO}}\theta_v$	$K_{\text{CO}}C_{\text{CO}}\theta_v$
$\theta_{\text{N}}$	$\theta_v\alpha$	$1 - (K_{\text{NO}}C_{\text{NO}} + K_{\text{CO}}C_{\text{CO}} + 1)\theta_v$	$1 - (K_{\text{NO}}C_{\text{NO}} + K_{\text{CO}}C_{\text{CO}} + 1)\theta_v$
$\theta_v$	$\frac{1}{(A + \alpha^*)^2}$	$\frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$	$\frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$
a	-	$A^2k_{11} - 2Ak_9K_{\text{NO}}C_{\text{NO}}$	$A^2k_{11} - 2Ak_9K_{\text{NO}}C_{\text{NO}} - 2k_3K_{\text{NO}}K_{\text{CO}}C_{\text{NO}}C_{\text{CO}}$
b	-	$2k_9K_{\text{NO}}C_{\text{NO}} - 2Ak_{11}$ $- 2k_4K_{\text{CO}}C_{\text{CO}}C_{\text{NO}} - 2k_5K_{\text{NO}}C_{\text{NO}}C_{\text{CO}}$	$2k_9K_{\text{NO}}C_{\text{NO}} - 2Ak_{11}$ $- 2k_4K_{\text{CO}}C_{\text{CO}}C_{\text{NO}} - 2k_5K_{\text{NO}}C_{\text{NO}}C_{\text{CO}}$
c	-	$k_2$	$k_2$
A	$1 + K_{\text{NO}}C_{\text{NO}} + K_{\text{CO}}C_{\text{CO}}$	$1 + K_{\text{NO}}C_{\text{NO}} + K_{\text{CO}}C_{\text{CO}}$	$1 + K_{\text{NO}}C_{\text{NO}} + K_{\text{CO}}C_{\text{CO}}$
อันดับปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับ $C_{\text{CO}}$	(-1) - (+1)	(-2) - (+3)	(-3) - (+3)
อันดับปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับ $C_{\text{NO}}$	(-1) - (+1)	(-1) - (+1)	(-2) - (+3)

$$\alpha^* = \frac{\sqrt{(k_9K_{\text{NO}}C_{\text{NO}})^2 + 4k_3k_{11}K_{\text{NO}}K_{\text{CO}}C_{\text{NO}}C_{\text{CO}} - k_9K_{\text{NO}}C_{\text{NO}}}}{2k_{11}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.4.2 สมการดุลโมลสารภายใต้สภาวะไม่คงตัว

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ตามเวลา ณ ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์สามารถคำนวณได้จากสมการดุลโมลสารสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบปลั๊กโฟล (plug flow reactor) ดังสมการที่ (5.2) พร้อมกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (5.3)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\rho_p}{\varepsilon} (F \frac{\partial C_i}{\partial W} + r_{c,i}) \quad (5.2)$$

$$r_{c,i} = n(k_{a,i}C_i\theta_v - k_{d,i}\theta_i) \quad (5.3)$$

โดยกลไกแต่ละแบบจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณการดูดซับของสปีชีส์ต่าง ๆ บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา คำนวณได้จากสมการที่ (5.4) – (5.12)

กลไกแบบ 1

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_4C_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \quad (5.4)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_5C_{NO}\theta_{CO} \quad (5.5)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_4C_{CO}\theta_{NO} + k_5C_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \quad (5.6)$$

กลไกแบบ 2

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} - k_4C_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \quad (5.7)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_3\theta_{CO}C_{NO} - k_5C_{NO}\theta_{CO} \quad (5.8)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_3\theta_{NO}\theta_{CO} + k_4C_{CO}\theta_{NO} + k_5C_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \quad (5.9)$$

กลไกแบบ 3

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \quad (5.10)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} \quad (5.11)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_3\theta_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \quad (5.12)$$

## 5.5 การเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ในหัวข้อ 5.3 ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $Rh/Al_2O_3$  ที่น่าจะเป็นไปได้มาแล้ว และหัวข้อ 5.4 ได้แสดงสมการที่ใช้ในการคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวและสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลาภายใต้สภาวะไม่คงตัวหัวข้อ 5.3

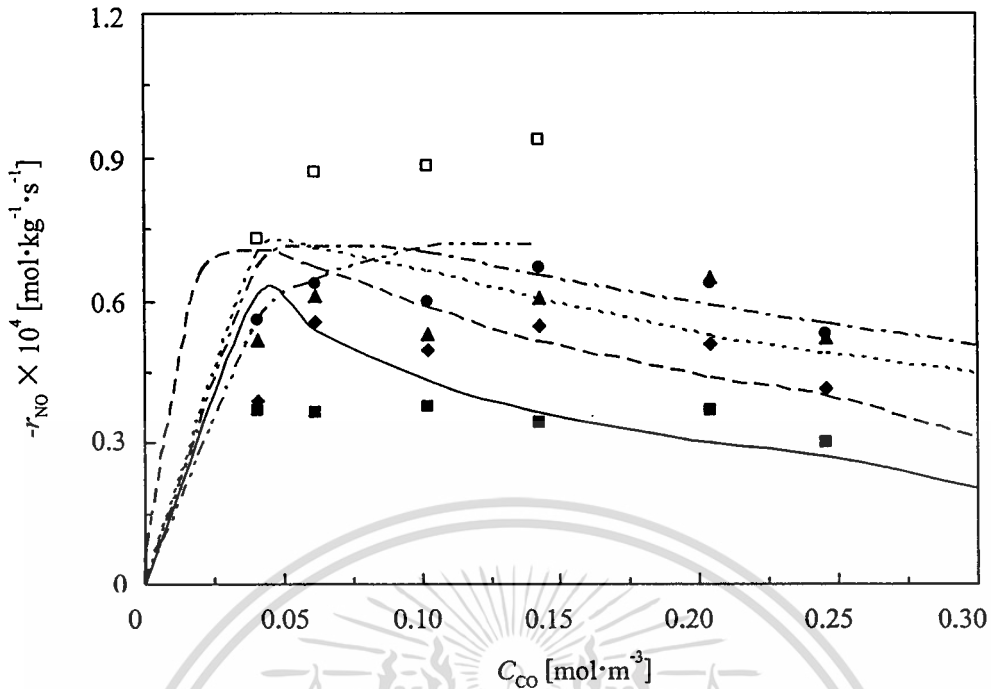
ในหัวข้อนี้จะนำ ผลการคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัว กับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ภายใต้สภาวะปฏิบัติงานแบบเบง-เบง มาใช้ในการพิจารณาว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาใดเหมาะสม คือ สามารถอธิบายพฤติกรรมของปฏิกิริยาได้ทั้งที่สภาวะคงตัวและภายใต้สภาวะเบง-เบงได้ โดยขั้นตอนในการพิจารณาเป็นไปตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.9

สำหรับกลไกแบบ 1 จากการคำนวณและลองปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรต่าง ๆ พบว่าสามารถหาตัวแปรบางชุดซึ่งสามารถนำไปใช้อธิบายผลการทดลองที่สภาวะคงตัวได้ และสามารถหาตัวแปรบางชุดซึ่งสามารถนำไปใช้อธิบายผลการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวได้ แต่ไม่สามารถหาตัวแปรชุดใดชุดหนึ่งซึ่งสามารถนำไปใช้อธิบายผลการทดลองทั้งสองสภาวะได้ รูปที่ (5.10) - (5.12) แสดงผลการคำนวณเมื่อใช้ตัวแปรชุดที่ดีที่สุดสำหรับกลไกแบบ 1 ซึ่งจะเห็นว่าผลการคำนวณมีค่าแตกต่างจากผลการทดลองอย่างเห็นได้ชัด

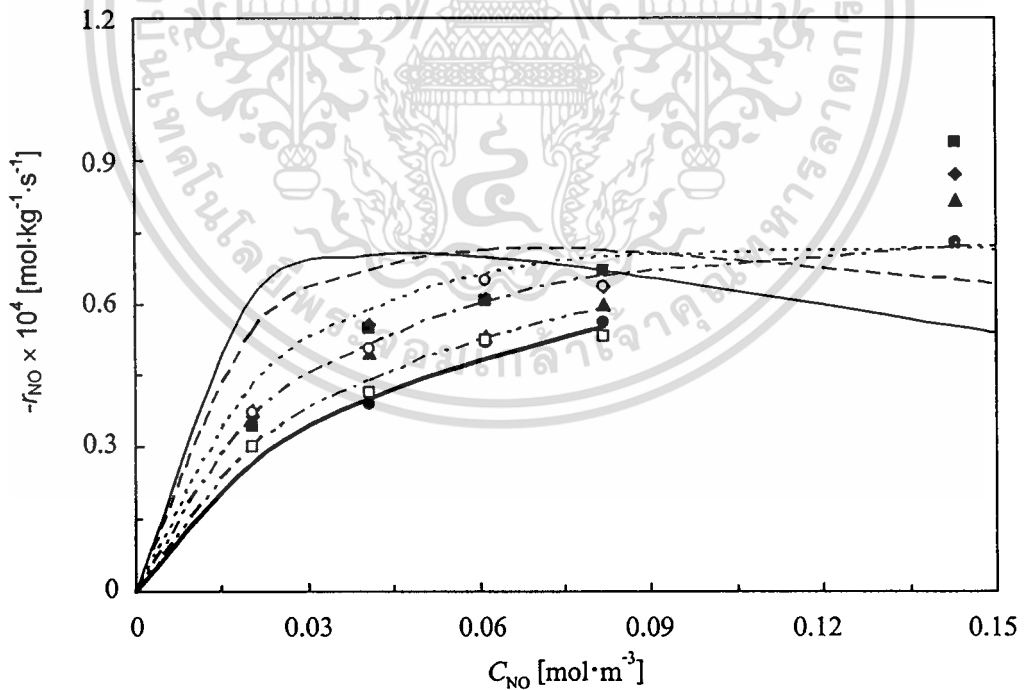
สำหรับกลไกแบบ 2 สามารถหาชุดของตัวแปรที่ทำให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลองทั้งสองสภาวะได้ โดยชุดของตัวแปรดังกล่าวจะมีลักษณะเด่น คือ ค่าคงที่การดูดซับของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดมีค่ามากเมื่อเทียบกับค่าคงที่ของการคายซับ (การดูดซับอย่างแข็งแรง) และค่าคงที่อัตราของการเกิดไนโตรเจนมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าคงที่อัตราของการเกิดไนตริกออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

ส่วนกลไกแบบ 3 นั้น ชุดของตัวแปรที่สามารถอธิบายพฤติกรรมของระบบทั้งที่สภาวะคงตัวและไม่คงตัวได้ คือ ชุดตัวแปรชุดเดียวกับที่ใช้ในกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 2 และค่าคงที่อัตราในขั้นที่ 3 (การเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับกับไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับ) ต้องมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าคงที่อัตราในขั้นตอนที่เหลือ ซึ่งหมายความว่าปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไปผ่านกลไกแบบ L-H มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไปผ่านกลไกแบบ E-R จึงไม่มีความจำเป็นที่จะต้องพิจารณาการเกิดขึ้นของคาร์บอนไดออกไซด์ตามปฏิกิริยาที่ 3 จึงทำให้กลไกแบบ 3 เหมือนกับกลไกแบบ 2

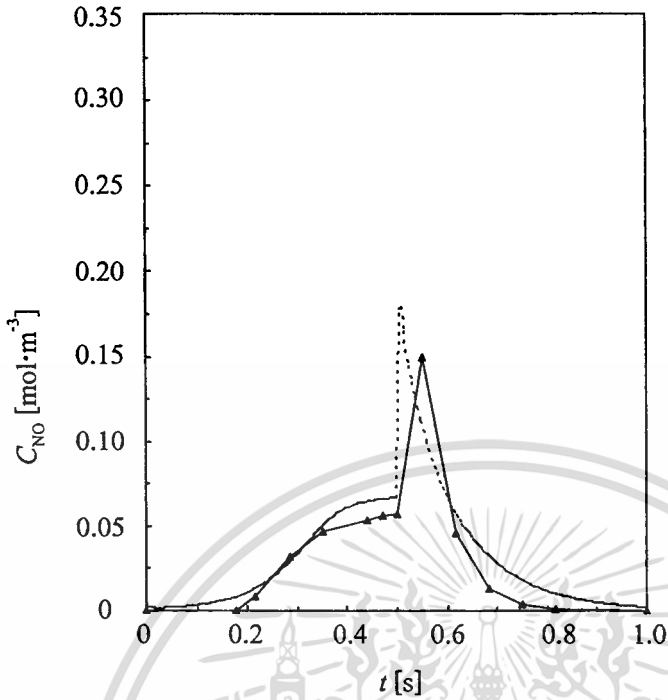
อัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัวและรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลาที่ได้จากการคำนวณด้วยกลไกแบบ 2 ได้ถูกแสดงเปรียบเทียบกับผลการทดลองในรูปที่ (5.13) - (5.15)



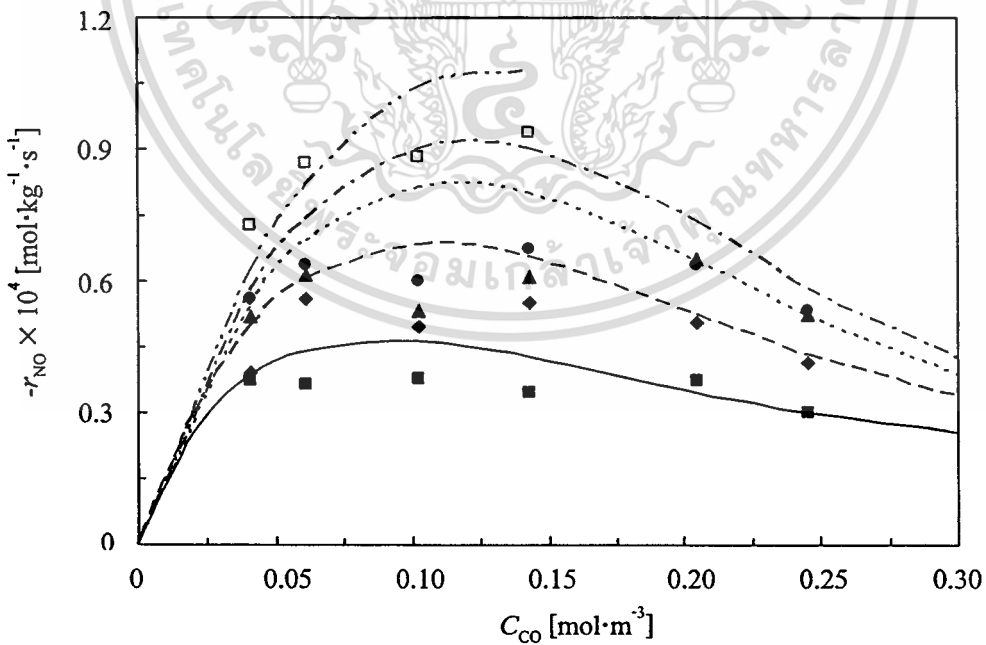
รูปที่ 5.10 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่:  $C_{NO}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ): 0.0204 (■, —); 0.0409 (◆, ---); 0.0613 (▲, -.-); 0.0818 (●, ···); 0.1431 (□, - - -) คำนวณโดยใช้กลไกแบบ 1



รูปที่ 5.11 ผลของความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่:  $C_{CO}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ): 0.0409 (●, —); 0.0613 (◆, ---); 0.1022 (▲, -.-); 0.1431 (■, ···); 0.2045 (○, - - -); 0.2454 (□, - - -) คำนวณโดยใช้กลไกแบบ 1

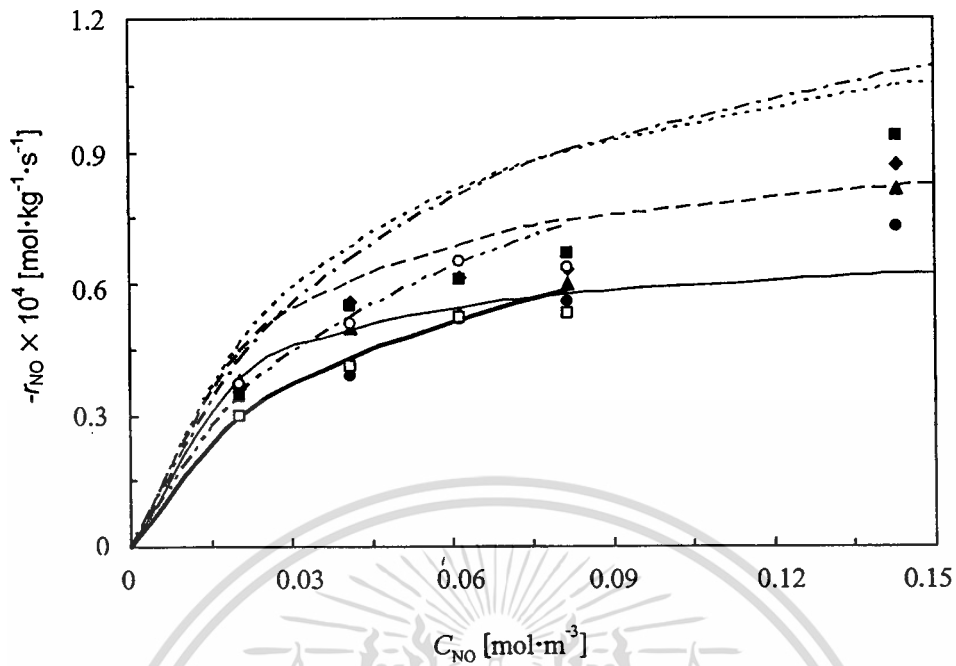


รูปที่ 5.12 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา  
( $\blacklozenge$  : ผลการทดลอง,  $---$  : ผลการคำนวณ โดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 1)

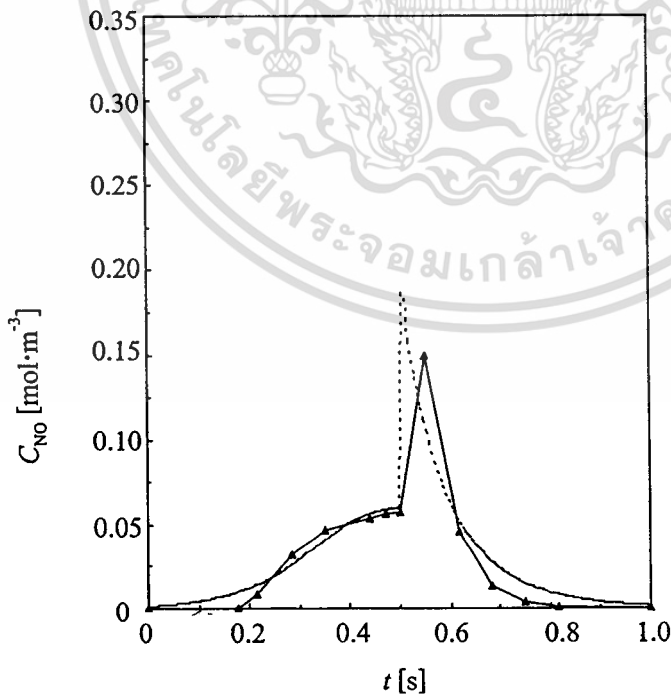


รูปที่ 5.13 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่:  $C_{NO}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ): 0.0204 ( $\blacksquare$ , —); 0.0409 ( $\blacklozenge$ , ---);

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ 0.0613 ( $\blacktriangle$ , -.-.); 0.0818 ( $\bullet$ , -.-.); 0.1431 ( $\square$ , -.-.) คำนวณโดยใช้กลไกแบบ 2 การคำนวณค่า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.14 ผลของความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่:  $C_{CO}$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ): 0.0409 (●, —); 0.0613 (◆, ---); 0.1022 (▲, -.-.); 0.1431 (■, ····); 0.2045 (○, - - - -); 0.2454 (□, —). กำหนดโดยใช้กลไกแบบ 2



รูปที่ 5.15 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา

(—●— : ผลการทดลอง, ····· : ผลการคำนวณโดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่ 2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.6 ผลของค่าตัวแปรต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ (Sensitivity Analysis)

ในระหว่างการคำนวณจะเห็นได้ชัดว่าค่าของตัวแปรแต่ละตัวจะทำให้รูปร่างของรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ปากทางออกเปลี่ยนแปลงไป เพื่อแสดงให้เห็นถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจึงได้เพิ่มค่าตัวแปรแต่ละตัว (ทีละตัว) ให้มีค่าเป็นสองเท่าของค่าตัวแปรในชุดที่ให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุด (ค่าในตารางที่ 5.2) และนำผลที่ได้มาแสดงให้เห็นโดยสรุปในรูปที่ 5.16 จากการพิจารณาผลการคำนวณในรูปที่ 5.16 จะพบว่าตัวแปรแต่ละตัวมีผลต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลาดังนี้

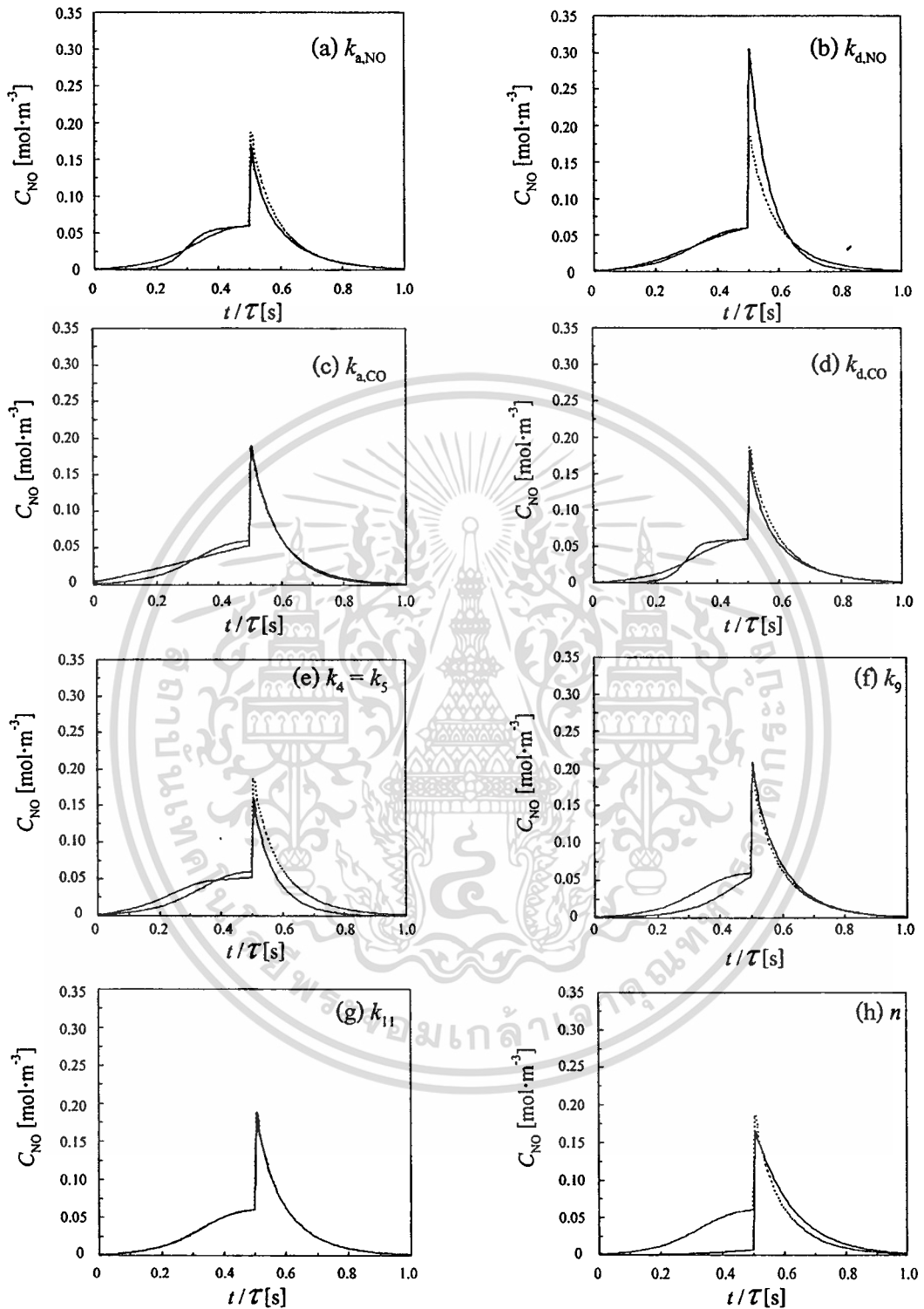
1.  $k_{a,NO}$ ,  $k_{a,CO}$ ,  $k_{d,CO}$  และ  $k_9$  ส่งผลต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ในช่วงที่ 1 โดยถ้า  $k_{a,NO}$  และ  $k_{d,CO}$  มีค่าเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ถ้า  $k_{a,CO}$  เพิ่มขึ้นความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามเวลา ในขณะที่เมื่อ  $k_9$  มีค่าเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์จะมีค่าลดลง
2.  $k_{d,NO}$  ส่งผลต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ในช่วงที่ 2 โดยที่ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อ  $k_{d,NO}$  มีค่าสูงขึ้น
3.  $k_4$ ,  $k_5$  และ  $n$  ส่งผลต่อการรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ทั้งสองช่วง โดยที่ถ้า  $k_4$  และ  $k_5$  มีค่าเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์จะสูงขึ้นในช่วงแรกของช่วงที่ 1 และต่ำลงในตอนท้ายของช่วงที่ 1 และช่วงที่ 2 ขณะที่ถ้า  $n$  มีค่าเพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์จะมีค่าลดลงอย่างมากในช่วงที่ 1 และมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยในช่วงที่ 2
4.  $k_{11}$  ไม่ส่งผลต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา

ตารางที่ 5.2 คิวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสม

$k_{a,CO}$	95	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$k_{d,CO}$	0.34	$s^{-1}$
$k_{a,NO}$	38	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$k_{d,NO}$	0.05	$s^{-1}$
$k_4$	0.035	$s^{-1}$
$k_5$	0.035	$s^{-1}$
$k_9$	0.014	$s^{-1}$
$k_{11}$	0.0004	$s^{-1}$
$n$	0.0205	$mol \cdot kg^{-1}$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

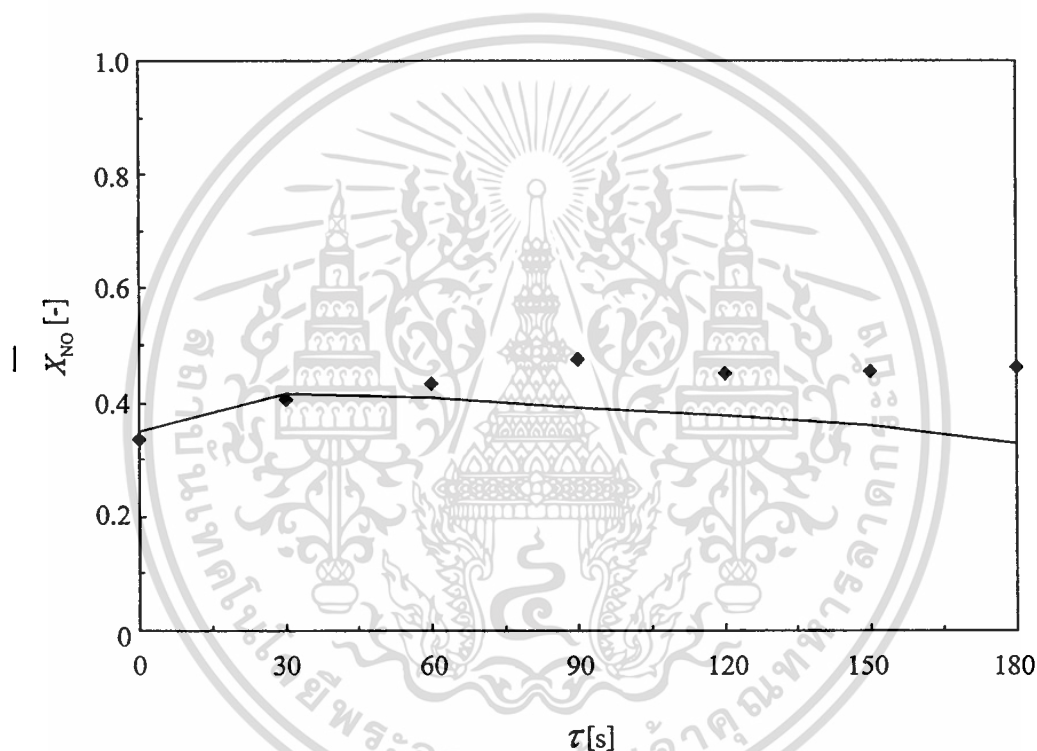


รูปที่ 5.16 แสดงรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ตามเวลาเมื่อตัวแปรที่มีค่าเป็นสองเท่าของตัวแปรที่เหมาะสม ( - - - - - ; ตัวแปรที่เหมาะสม, — ; ตัวแปรที่มีค่าเป็นสองเท่าของตัวแปรที่เหมาะสม)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.7 การตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง

ในหัวข้อนี้จะทำการตรวจสอบความน่าเชื่อถือของกลไกการเกิดปฏิกิริยาพร้อมทั้งค่าคงที่ต่าง ๆ ที่ประมาณได้ โดยจะนำผลการทดลองของ Na-Ranong [35] ซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์  $\blacklozenge$  ในรูปที่ 5.17 มาใช้เป็นบรรทัดฐานในการตรวจสอบ จะเห็นได้ว่าผลการคำนวณด้วยกลไกและค่าคงที่ที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถนำมาใช้ทำนายพฤติกรรมของระบบภายใต้สภาวะไม่คงตัวสำหรับการปฏิบัติงานต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี กล่าวคือ ค่าการแปลงผันเฉลี่ยตามเวลาที่ได้จากการคำนวณแสดงแนวโน้มเดียวกับผลการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัว



รูปที่ 5.17 แสดงผลของ Cycling period ต่อค่าการแปลงผันของ ไนตริกออกไซด์เฉลี่ยตามเวลา

( $\blacklozenge$  ; ผลการทดลองของ Na-Ranong, — ; ผลการคำนวณ)

## บทที่ 6

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

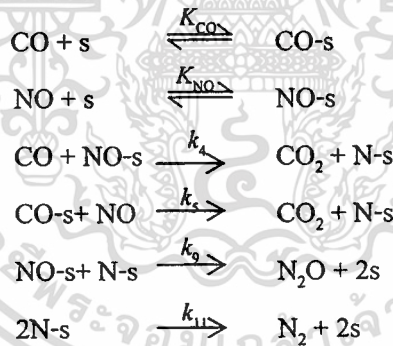
### 6.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนโตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินา โดยอาศัยข้อมูลจากการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัวร่วมกัน ซึ่งผลงานวิจัยชี้ให้เห็นว่าวิธีดังกล่าวสามารถนำมาใช้ได้ผลดี และให้ผลการวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือ

จากการศึกษาพบว่าสมการแสดงอัตราเร็วอย่างง่ายซึ่งเป็นไปตาม Power rate law ของปฏิกิริยาเป็น ดังนี้

$$-r_{\text{No}} = 2.146 \times 10^{-4} C_{\text{NO}}^{0.45} C_{\text{CO}}^{0.03}$$

กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลองทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว เป็นดังนี้



รูปแบบของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนโตริกออกไซด์ที่คำนวณได้ ณ ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ภายใต้สภาวะแบบเบง-เบงโอเปอเรชัน มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงค่าของค่าคงที่อัตราแต่ละขั้น สามารถนำไปใช้ประมาณค่าค่าคงที่ของปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้นได้

ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่ส่งผลอย่างชัดเจนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ ค่าคงที่ของการดูดซับและคายซับของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด ค่าคงที่อัตราของขั้นตอนการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และไนโตรเจน และปริมาณพื้นผิวว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

1. วิธีการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นวิธีการหนึ่งในหลายๆ วิธี ดังได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 โดยจะเลือกใช้วิธีใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาและสถานะของระบบ สำหรับวิธี แบบ-แบบ พิร็อคคิกโอเปอเรชัน นั้นสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพลาตินัมบนอะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ Langmuir - Hinshelwood Mechanism มาแล้ว และจากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่าวิธีการนี้สามารถอธิบายพฤติกรรมของปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์บนโรเดียมบนอะลูมินา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็น Eley - Rideal Mechanism ได้เช่นเดียวกัน และอาจใช้เป็นแนวทางในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธภรณ์อื่นๆ ได้อีก

2. ปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินา ถูกเลือกมาเป็นตัวอย่างในการศึกษาจลนพลศาสตร์เนื่องจาก ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีความซับซ้อนไม่มากนักและเป็นปฏิกิริยาที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง ทำให้มีข้อมูลที่ใช้อ้างอิงเป็นจำนวนมาก นอกจากนี้โรเดียมเป็นโลหะที่มีราคาค่อนข้างสูงและมีปริมาณจำกัด ดังนั้นจึงต้องพยายามพัฒนาและปรับปรุงประสิทธิภาพเพื่อให้เกิดความคุ้มค่าในการใช้งานสูงสุด ซึ่งปัญหานี้ควรได้รับการศึกษาต่อไป

## เอกสารอ้างอิง

- [1] H. Scott Fogler. **Elementary of Chemical Reaction Engineering**. 3<sup>rd</sup> ED. New Jersey : Prentice Hall. 1999.
- [2] Otave Levenspiel. **Chemical Reaction Engineering**. 3<sup>rd</sup> ED. New Jersey : John Wiley & Sons. 1999.
- [3] J.M. Smith. **Chemical Engineering Kinetics**. 3<sup>rd</sup> ED. McGraw-Hill. 1981.
- [4] Muraki, H. and Fujitani, Y. "NO reduction by CO over Noble Metal Catalysts under Cycled Feedstreams." **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, vol. 25, 1986. pp. 414-419
- [5] Silveston, P. L., Hudgins, R. R. and Renken, A. "Periodic Operation of Catalytic Reactors Introduction and Overview" **Catalysis Today.**, vol.25, 1995. pp. 91-122 .
- [6] Shelef, M. and Graham, G.W. "Why Rhodium in Automotive Three-way Catalyst?" **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, vol. 36, no.3, 1994. pp. 433-457.
- [7] Tayler, K. C. "Nitric oxide Catalysis in Automotive Exhaust systems" **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, vol. 35, No.4. 1993. pp. 457-481.
- [8] Marin, G. B., Jozef, H.B., Hoebink, J. "Kinetic Modelling of Automotive Exhaust Catalysis" 1997.
- [9] Yang, A. C. and Garland, C. W. "Infrared Studies of Carbon Monoxide Chemisorbed on Rhodium" **J. Phys. Chem.**, vol. 61. 1957. pp. 1504-1512.
- [10] Yate, J.T., Duncan, T.M., Warle, S.D. and Vaughan, R.W. "Infrared Spectra of Chemisorbed CO on Rh" **J. Chem. Phys.**, vol. 70, No.3. 1979. pp.1219-1224.
- [11] Arai, H., Tominaga, H. "An infrared study of Nitric Oxide Adsorbed on Rhodium-Alumina Catalyst" **J. Catal.**, vol. 43, 1976. pp. 131-142.
- [12] Zhdanov, V.P. and Kasemo, B. "Mechanism and Kinetics of the NO-CO reaction on Rh" **Surf. Sci. Reports.**, vol.29. 1997. pp.31-90.
- [13] Hecker, W. C. and Bell, A. T. "Reduction of NO by CO over Silica-Supported Rhodium: Infrared and Kinetic Studies" **J. Catal.**, vol. 84. 1983. pp. 200-215.
- [14] Permana, H., Simon, Ng K.Y., Charles, H.F.Peden, Schmieg, S. J., Lambert, D. K. and Belton, D. N. "Adsorbed Species and Reaction Rates for NO-CO over Rh(111)" **J. Catal.**, vol. 164. 1996. pp. 194-206.

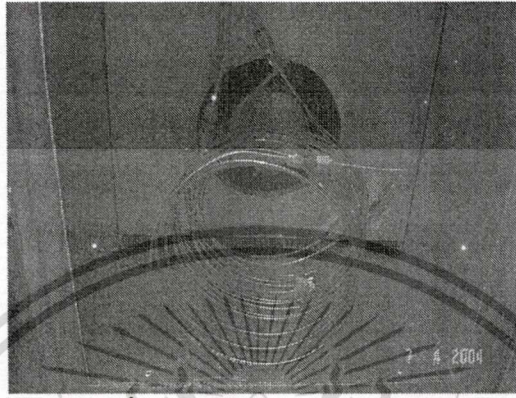
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] Granger, P., Dathy, C., Lecomte, J.J., Leclercq, L., Prigent, M., Mabilon, G. and Leclercq, G. "Kinetics of the NO and CO Reaction over Platinum Catalysts I. Influence of the Support" **J. Catal.** vol. 173. 1998. pp. 304-314.
- [16] Kruse, N. "Nitric Oxide Interaction with Rh Metal: Kinetics of Elementary Steps and Reaction with Carbon Monoxide" **J. Mol. Catal.**, vol. 163. 2000. pp. 79-89.
- [17] Granger, P., Dujardin, C., Paul, J. F. and Leclercq, G. "An Overview of Kinetic and Spectroscopic Investigations on Three-Way Catalysts: Mechanistic Aspects of the CO + NO and CO + N<sub>2</sub>O Reactions" **J. Mol. Catal.**, vol. 208. 2005. pp. 241-253.
- [18] Dubois, L.H., Hansma, P.K. and Somorjai, G.A. "Evidence for an Oxygen Intermediate in Catalytic Reduction of NO by CO on Rhodium Surface" **J. Catal.** vol. 65. 1980. pp. 318-327.
- [19] Zaera, F. and Gopinath, C. S. "Surface Intermediates during the Catalytic Reduction of NO on Rhodium Catalysts: A Kinetic Inference" **J. Mol. Catal.**, vol. 167. 2001. pp. 23-31
- [20] Kondarides, D. I., Chafik, T. and Verykios, X. E. "Catalytic Reduction of NO by CO over Rhodium Catalysts 3. The Role of Surface Isocyanate Species" **J. Catal.** Vol. 193. 2000. pp. 303-307.
- [21] Avalos, L.A., Bustos, V., Unac, R., Zaera, F. and Zgrablich, G. "Toward a Realistic Model for Kinetics of the NO + CO Reaction on Rhodium Surfaces" **J. Mol. Catal.**, vol. 228. 2005. pp. 89-95.
- [22] Shinjoh, H., Muraki, H. and Fujitani, Y. "Periodic Operation Effects in Propane and Propylene Oxidation over Noble Metal Catalysts" **Appl. Catal.** vol.49. 1989. pp. 195-204.
- [23] Aida, T., Kawakami, R. and Niiyama, H. "Periodic Operation Effects in Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide with Propane over Alumina." **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol.30, 1997. pp. 321-327.
- [24] Chanchlani, K.G., Hudgins, R.R. and Silveston, P.L. "Methanol Synthesis under Periodic Operation: An Experimental Investigation." **Can. J. Chem. Eng.**, vol.72, August, 1994. pp. 657-671.
- [25] Muraki, H. and Fujitani, Y. "NO reduction by CO over Noble Metal Catalysts under Cycled Feedstreams" **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, vol. 25, 1986. pp. 414-419.

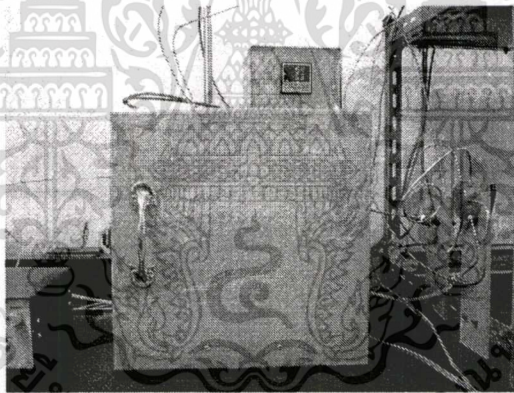
- [26] Na-Ranong, D., Aida, T. and Niiyama, H. "Application of Periodic Operation to Kinetic Study for NO-CO Reaction over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," **Appl. Catal.**, vol.234, 2002. pp. 103-110.
- [27] Aida, T., Na-Ranong, D., Kobayashi, R. and Niiyama, H. "Effect of Diffusion and Adsorption-Desorption on Periodic Operation Performance of NO-CO Reaction over Supported Noble Metal Catalysts" **Chem. Eng. Sci.**, vol.54. 1999. pp. 4449-4457.
- [28] Lie, A.B.K., Hoebink, J. and Marin, G.B. "The Effects of Oscillatory Feeding of CO and O<sub>2</sub> on the Performance of a Monolithic Catalytic Converter of Automobile Exhaust Gas: a Modelling Study" **Chem. Eng. J.**, vol.53. 1993. pp.47-54.
- [29] Rancine, B. N., Sally, M. J., Wade, B. and Herz, R. K. "Dynamic CO Oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" **J. Catal.**, vol.127. 1991. pp.307-331.
- [30] Silveston, P.L. "Catalytic Oxidation of carbon Monoxide Under Periodic Operation" **Can. J. Chem. Eng.**, vol.69. 1991. pp.1106-1120.
- [31] Gulari, E., Zhou, X. and Sze C. "Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide under Periodic and Transient Operation" **Catalysis Today.**, vol.25 1995. pp. 145-157.
- [32] Cho, B., K. and West, L., A. "Cyclic Operation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for CO Oxidation" **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, vol.25. No.1. 1986. pp. 158-164.
- [33] Bailey, J.E. and Horn, F.J.M. "Cyclic Operation of Reaction System: the Influence of Diffusion on Catalyst Selectivity." **Chem. Eng. Sci.**, vol.27, 1972. pp. 109-119.
- [34] Barshad, Y., Zhou, X, C. and Gulari, E. "Carbon Monoxide Oxidation under Transient Conditions: A Fourier-Transform Infrared Transmission Spectroscopy Study" **J. Catal.**, vol.94 1985. pp 128-141.
- [35] Na-Ranong D. "NO-CO Reaction over Noble Metal Catalysts under Periodic Operation." Ph.D. Thesis of Tokyo Institute of Technology. 2002.

## ภาคผนวก ก

## รูปภาพแสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ ก.1 คอถัมน์สำหรับเอกสาร

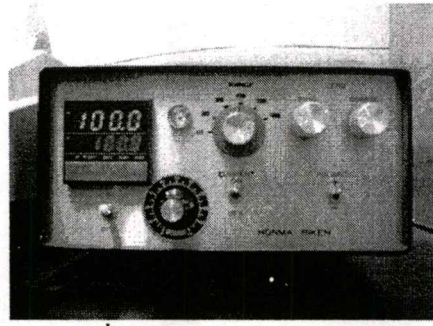


รูปที่ ก.2 ตู้สำหรับควบคุมอุณหภูมิของคอถัมน์

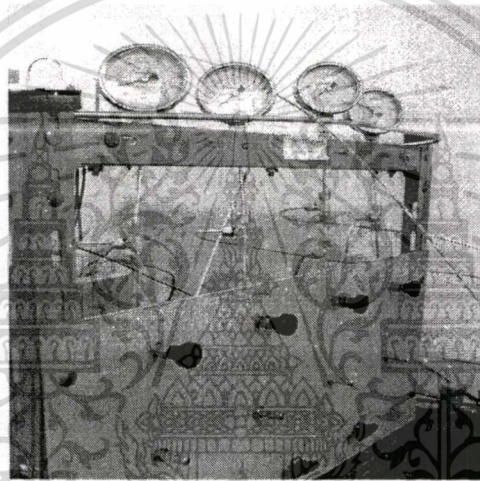


รูปที่ ก.3 อุปกรณ์บันทึกผล

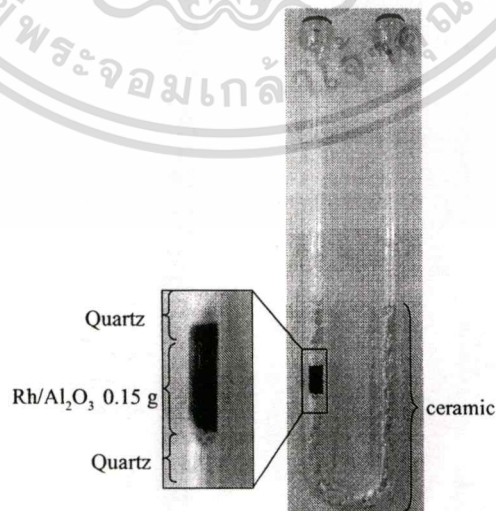
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.4 ชุดควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ ก.5 ชุดควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส

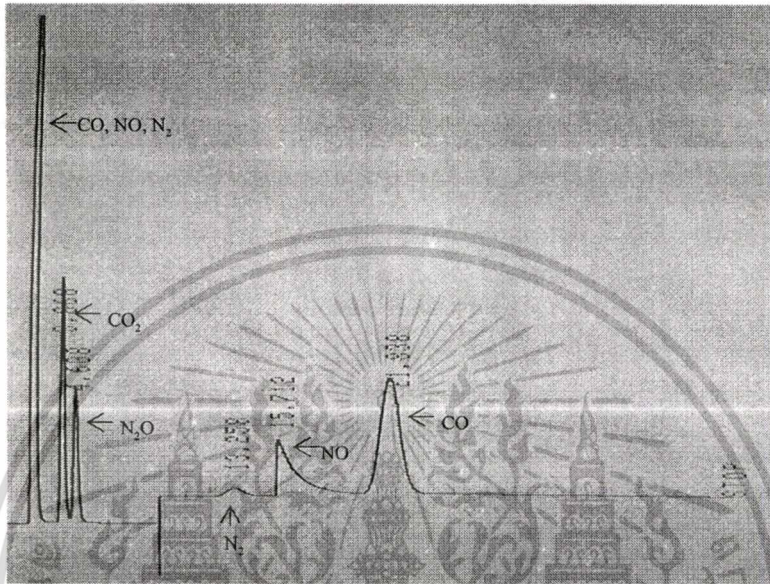


รูปที่ ก.6 เครื่องปฏิกรณ์และการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

## โครมาโทแกรมและรีเทนชันไทม์



รูปที่ ข.1 โครมาโทแกรมแสดงรีเทนชันไทม์ของสารที่ได้จากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์

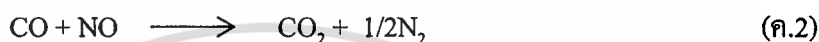
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณ

#### ค.1 การคำนวณค่าการแปลงผันของไนตริกออกไซด์

ปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



จากสมการที่ (ค.1) และ (ค.2) สามารถคำนวณหาค่าการแปลงผันของไนตริกออกไซด์ได้ดังสมการ

$$X_{\text{NO}} = \frac{2(C_{\text{N}_2} + C_{\text{N}_2\text{O}})}{C_{\text{NO}} + 2(C_{\text{N}_2} + C_{\text{N}_2\text{O}})} \quad (\text{ค.3})$$

#### ค.3 การคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทำงานภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่คงที่ ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากสมการ (ค.4) โดยค่าการแปลงผันของไนตริกออกไซด์ คำนวณได้จากสมการ (ค.3) อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่าต่างๆ แสดงในตาราง (ค.1)

$$-r_{\text{NO}} = \frac{C_{\text{NO},\text{in}} V_0 X_{\text{NO}}}{\Delta W} \quad (\text{ค.4})$$

ตารางที่ ค.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ

$C_{\text{NO}} \backslash C_{\text{CO}}$	1000	1500	2500	3500	5000	6000
500	$3.71 \times 10^{-5}$	$3.64 \times 10^{-5}$	$3.78 \times 10^{-5}$	$3.44 \times 10^{-5}$	$3.71 \times 10^{-5}$	$3.00 \times 10^{-5}$
1000	$3.91 \times 10^{-5}$	$5.57 \times 10^{-5}$	$4.97 \times 10^{-5}$	$5.49 \times 10^{-5}$	$5.07 \times 10^{-5}$	$4.14 \times 10^{-5}$
1500	$5.18 \times 10^{-5}$	$6.12 \times 10^{-5}$	$5.31 \times 10^{-5}$	$6.08 \times 10^{-5}$	$6.48 \times 10^{-5}$	$5.24 \times 10^{-5}$
2000	$5.59 \times 10^{-5}$	$6.34 \times 10^{-5}$	$5.98 \times 10^{-5}$	$6.71 \times 10^{-5}$	$6.36 \times 10^{-5}$	$5.31 \times 10^{-5}$
3500	$7.29 \times 10^{-5}$	$8.68 \times 10^{-5}$	$8.82 \times 10^{-5}$	$9.37 \times 10^{-5}$	-	-

\* ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีหน่วยเป็น พีพีเอ็ม (ppm)

อัตราการเกิดปฏิกิริยามีหน่วยเป็น โมล·กิโลกรัม<sup>-1</sup>·วินาที<sup>-1</sup> ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นางสาวรัตนกร ขวงสวัสดิ์  
 วัน เดือน ปีเกิด 11 สิงหาคม 2525 ที่ฉะเชิงเทรา  
 ที่อยู่ 18/2 หมู่ 4 ต.คลองอุดมชลจร อ.เมือง จ.ฉะเชิงเทรา 24000  
 วุฒิการศึกษา 2546 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### ผลงานวิจัย

1. รัตนกร ขวงสวัสดิ์, ดวงกมล ณ ระนอง , ประกอบ กิจไชยา และ Takashi Aida “จลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินา” วารสารวิศวกรรมลาดกระบัง ปีที่ 22 ฉบับที่ 3 เดือนกันยายน 2548
2. Duangkamol Na-Ranong, Ratanaporn Yuangsawad, Prakob Kitchaiya and Takashi Aida. “Application of Bang-Bang Periodic Operation to Kinetic Study for Heterogeneous Catalytic Reaction: NO – CO Reaction over  $Rh/Al_2O_3$ ” Applied Catalysis A: General (to be submitted)
3. Makoto Takahashi, Duangkamol Na-Ranong, Ratanaporn Yuangsawad, and Takashi Aida “Cyclic Concentration Forcing of NO–CO–O<sub>2</sub> Reaction Over Supported Noble Metal Catalysts” Fifth international conference on Unsteady-State Processes in Catalysis (USPC5) (submitted)