



วิทยานิพนธ์

ผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์
ในการทดลองแทปต่อความถูกต้องของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา
ที่คำนวณได้

EFFECT OF NOISE AND UNCERTAINTY OF PULSE SIZE IN
TAP EXPERIMENT ON ACCURACY OF THE ESTIMATED
REACTION RATE CONSTANT

นางสาวศนิ อรัณยะพันธุ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2551



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง ผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ในการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่คำนวณได้

Effect of Noise and Uncertainty of Pulse Size in TAP Experiment on Accuracy of the Estimated Reaction Rate Constant

นามผู้วิจัย นางสาวศนิ อรัณยะพันธุ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng.)

กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ผ่องแผ้ว พรหมวดี, D.Sc.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อัญญา ดวงเดือน, วท.ม.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญจนา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

ผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ในการทดลองเทปต่อ
ความถูกต้องของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่คำนวณได้

Effect of Noise and Uncertainty of Pulse Size in TAP Experiment on Accuracy of the Estimated
Reaction Rate Constant

โดย

นางสาวศนิ อรัญยะพันธุ์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2551

ศนิ อรรถะพันธุ์ 2551: ผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาด
พัลส์ในการทดลองแทปต่อความถูกต้องของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่คำนวณได้
ปริญญานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชา
วิศวกรรมเคมี ภาควิชาการที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng.
55 หน้า

เทคนิคแทปถูกใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาการเร่งวิวิธพันธุ์ การทดลองแทปทำโดยการฉีด
ก๊าซปริมาณน้อยในลักษณะพัลส์เข้าสู่ปฏิกรณ์ขนาดเล็กที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง
ปริมาณของก๊าซที่ออกจากปฏิกรณ์ขนาดเล็กถูกตรวจวัดโดยแมสสเปกโตรมิเตอร์ ซึ่งแสดงผลเป็น
โค้งตอบสนองที่ขึ้นกับเวลา ขนาดและรูปร่างของโค้งตอบสนองขึ้นอยู่กับปรากฏการณ์การถ่าย
โอนและจลนพลศาสตร์เคมีในปฏิกรณ์ วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ เพื่อศึกษาผลกระทบของ
สัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ที่มีต่อความถูกต้องของการประมาณค่า
พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์เคมี ความถูกต้องถูกบ่งชี้โดยเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างระหว่างค่า
คงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับหนึ่งจริงและค่าที่คำนวณได้ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันในการ
ประมาณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ตัวแปรที่วัดได้คืออัตราส่วนของพื้นที่ใต้โค้งของก๊าซทำ
ปฏิกิริยาต่อพื้นที่ใต้โค้งของก๊าซเฉื่อย (r_d) การเบี่ยงเบนของ r_d ถูกวัดจากการทดลองและพบว่า
มีค่า $\pm 8.59\%$ การเบี่ยงเบนของเวลาเฉลี่ยที่วัดจากการทดลองมีค่า $\pm 1.04\%$ ผลการคำนวณแสดง
ให้เห็นว่าเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่คำนวณจากนิพจน์ของการแปลง
ผันสูงกว่าที่คำนวณจากนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยมาก เนื่องมาจากการเบี่ยงเบนของ r_d ที่มีค่าสูง

Sani Aranyabandhu 2008: Effect of Noise and Uncertainty of Pulse Size in TAP Experiment on Accuracy of the Estimated Reaction Rate Constant. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Metta Chareonpanich, D.Eng. 55 pages.

TAP technique is used for heterogeneous catalysis reaction study. The TAP experiment is performed by injecting small amount of gas into a microreactor packed with solid catalyst. The gas that leaves the microreactor is monitored by a mass spectrometer providing a time-dependent pulse response. The size and shape of the response depend on transport phenomena and chemical kinetics in the reactor. The objective of this research is to study the effect of noise and uncertainty of pulse size on the accuracy of the estimated chemical kinetic parameter. The accuracy is indicated by the percentage difference between the real and the estimated first order reaction rate constants. When using the conversion expression to estimate the reaction rate constant, the measured variable is the ratio of the area of the reactant gas to the area of the inert gas (r_a). The deviation in r_a was experimental measured and found to be $\pm 8.59\%$. The deviation in experimental mean residence time was found to be $\pm 1.04\%$. The calculation results showed that the percentage difference of the reaction rate constant estimated from the conversion expression is much higher than that from the mean residence time expression due to high deviation in r_a .

Student's signature

Thesis Advisor's signature

____ / ____ / ____

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร. ผึ้งผาย พรรณวดี กรรมการวิชาเอกที่กรุณาให้ความรู้
คำปรึกษาในงานวิจัย ชี้นำ และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ด้วยความอดทนและใส่ใจเป็นอย่างดี
ขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช ประธานกรรมการที่ปรึกษาที่กรุณาให้คำปรึกษา
ตลอดจนความช่วยเหลือต่างๆ รวมทั้งแรงผลักดันและกำลังใจที่มีให้เสมอมา ขอกราบขอบพระ
คุณ ผศ.ดร.อัจฉรา ดวงเดือน กรรมการวิชาการ และรศ.ดร.วิรัตน์ วาณิชศรีรัตน ที่กรุณาให้คำ
แนะนำ ตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และพี่ๆ ที่เป็นกำลังใจรวมทั้งสนับสนุนการศึกษาของ
ข้าพเจ้ามาตลอด

ขอกราบขอพระคุณคณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย
เกษตรศาสตร์ ที่มอบความรู้อันเป็นประโยชน์ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ พี่ เพื่อน และน้อง ๆ ทุก
คนสำหรับความช่วยเหลือ คำปรึกษา และกำลังใจที่มีให้

ศนิ อรัณยะพันธุ์

เมษายน 2551

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(4)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	19
อุปกรณ์	19
วิธีการ	19
ผลและวิจารณ์	24
สรุปและข้อเสนอแนะ	35
สรุป	35
ข้อเสนอแนะ	36
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	37
ภาคผนวก	39

สารบัญตาราง

ตารางผนวกที่	หน้า
ก1 พื้นที่ใต้โค้งตอบสนอง t_{res} และ t_{res} เฉลี่ยที่คำนวณจากโค้งตอบสนองในการทดลอง 100 พัลส์	41
ก2 r_a และ r_a เฉลี่ยที่คำนวณจากโค้งตอบสนองในการทดลอง 100 พัลส์	45
ข1 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 1\%$ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ	49
ข2 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 5\%$ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ	50
ข3 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 10\%$ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ	51
ข4 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a ที่เบี่ยงเบน $\pm 8.59\%$ และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 1.04\%$ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ	52
ข5 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a ที่เบี่ยงเบน $\pm 8.59\%$ และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 1.04\%$ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ กรณีไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเคลตา	54

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 ระบบปฏิบัติการแทป	4
2 อัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันไคแรกเคลตาที่เวลา 0^+	13
3 อัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันสามเหลี่ยม	14
4 โถงตอบสนองของการทดลองแทป	24
5 โถงตอบสนองในช่วงเวลา 300 ถึง 500 มิลลิวินาที	25
6 ความสัมพันธ์ระหว่าง Δ_{k_A} กับการแปลงผัน เมื่อความเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากับ ± 1 เปอร์เซ็นต์	26
7 ความสัมพันธ์ระหว่าง Δ_{k_A} กับการแปลงผัน เมื่อความเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากับ ± 5 เปอร์เซ็นต์	27
8 ความสัมพันธ์ระหว่าง Δ_{k_A} กับการแปลงผัน เมื่อความเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากับ ± 10 เปอร์เซ็นต์	28
9 พื้นที่ใต้โถงตอบสนองของพัลส์ที่ 1 – 100	29
10 r_a จำนวน 50 ค่า	29
11 ความสัมพันธ์ระหว่าง r_a เฉลี่ยกับหมายเลข r_a	30
12 t_{res} ของพัลส์ที่ 1 - 100	31
13 ความสัมพันธ์ระหว่าง t_{res} เฉลี่ยกับหมายเลขพัลส์	32
14 Δ_{k_A} เมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a เท่ากับ ± 8.59 และการเบี่ยงเบนของ t_{res} เท่ากับ ± 1.04 เปอร์เซ็นต์	33
15 Δ_{k_A} กรณีไม่ใช่ฟังก์ชันไคแรกเคลตา เมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a เท่ากับ ± 8.59 และการเบี่ยงเบนของ t_{res} เท่ากับ ± 1.04 เปอร์เซ็นต์	34

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A	=	พื้นที่หน้าตัดของเบด (ตารางเมตร)
a_s	=	ความเข้มข้นของแอกทิฟไซด์ (โมล/ตารางเมตร)
C_A	=	ความเข้มข้นของก๊าซ A (โมล/ลูกบาศก์เมตร)
C_A^*	=	ความเข้มข้นอิ่มตัวของก๊าซทำปฏิกิริยา นิยามโดยสมการที่ (10)
D_{e1}	=	สัมประสิทธิ์การแพร่ของแอกทิฟไซด์ของก๊าซชนิดที่ 1 (ตารางเมตร/วินาที)
D_{e2}	=	สัมประสิทธิ์การแพร่ของแอกทิฟไซด์ของก๊าซชนิดที่ 2 (ตารางเมตร/วินาที)
D_{eA}	=	สัมประสิทธิ์การแพร่ของแอกทิฟไซด์ของก๊าซ A (ตารางเมตร/วินาที)
$D_{eA,est}$	=	สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ (ตารางเมตร/วินาที)
$D_{eA,real}$	=	สัมประสิทธิ์การแพร่จริง (ตารางเมตร/วินาที)
E_A	=	ความเข้มของโค้งตอบสนองของก๊าซ A
E_{ing}	=	ความเข้มของโค้งตอบสนองของก๊าซเฉื่อย
F_A	=	อัตราการไหลขาออกของก๊าซ A (โมล/วินาที)
F_A^*	=	อัตราการไหลขาออกอิ่มตัวของก๊าซ A
k_A	=	ค่าคงที่อัตราการเกิดของปฏิกิริยาของก๊าซ A (ลูกบาศก์เมตรของก๊าซ/โมล.วินาที)
k'_A	=	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (1/วินาที) นิยามโดยสมการที่ (21)
k_A^*	=	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาอิ่มตัว นิยามโดยสมการที่ (20)
$k'_{A,est}$	=	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่คำนวณได้ (1/วินาที)
$k^*_{A,est}$	=	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่คำนวณได้อิ่มตัว
$k'_{A,real}$	=	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจริง (1/วินาที)
$k^*_{A,real}$	=	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจริงอิ่มตัว
L	=	ความยาวของเบด (เมตร)
M_1^*	=	โมเมนต์อันดับหนึ่งของอัตราการไหลขาออกอิ่มตัวของก๊าซ
M_i^*	=	โมเมนต์อันดับ i ของอัตราการไหลขาออกอิ่มตัวของก๊าซ
MW_1	=	น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซชนิดที่ 1 (กรัม/โมล)
MW_2	=	น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซชนิดที่ 2 (กรัม/โมล)

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

N_{pA}	=	จำนวน โมลของก๊าซ A (โมล)
r_a	=	สัดส่วนของพื้นที่ได้ไค้งของก๊าซทำปฏิกิริยาต่อพื้นที่ได้ไค้งของก๊าซเฉื่อย
$r_{a,no}$	=	สัดส่วนของพื้นที่ได้ไค้งของก๊าซเฉื่อยต่อพื้นที่ได้ไค้งของก๊าซทำปฏิกิริยา กรณีที่ไม่เกิดปฏิกิริยา
r_D	=	สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่จริง
S_v	=	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (1/เมตร)
T_1	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ในระบบของก๊าซชนิดที่ 1 (เคลวิน)
T_2	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ในระบบของก๊าซชนิดที่ 2 (เคลวิน)
t	=	เวลา (วินาที)
s	=	ตัวแปรการแปลงลาปลาซ
t_{open}	=	ช่วงเวลาเปิดของวาล์วพัลส์ (วินาที)
$t_{res,nd}$	=	เวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ (วินาที) เมื่ออัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชัน ใดแรกเดลตา
X	=	การแปลงผันของก๊าซ
X_{nd}	=	การแปลงผันก๊าซที่ไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเดลตา
X_{ideal}	=	การแปลงผันก๊าซที่เป็นฟังก์ชันใดแรกเดลตา
z	=	พิกัดตามแนวตามยาวของปฏิกรณ์ (เมตร)

สัญลักษณ์อักษรกรีก

Δ_{DeA}	=	ความแตกต่างของสัมประสิทธิ์การแพร่ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่จริง
Δ_{k_A}	=	ความแตกต่างของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาต่อค่าคงที่อัตราเร็วของ ปฏิกิริยาจริง
$\delta(t - 0^+)$	=	ฟังก์ชันใดแรกเดลตาที่พิกัดเวลา $t = 0^+$
$\delta(\tau - 0^+)$	=	ฟังก์ชันใดแรกเดลตาที่พิกัดเวลา $\tau = 0^+$
$\delta(z - 0^+)$	=	ฟังก์ชันใดแรกเดลตา (Dirac delta function) ที่พิกัด $z = 0^+$
$X(\tau)$	=	ฟังก์ชันขาเข้าไร้มิติที่ไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเดลตา
$X(t)$	=	ฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเดลตา

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

ε_b	=	เศษส่วนช่องว่าง (fractional voidage) ของเบด
τ	=	เวลาไร้มติ นิยามโดยสมการที่ (9)
τ_{open}	=	ช่วงเวลาเปิดของวาล์วพัลส์ไร้มติ (วินาที)
τ_{res}	=	เวลาเฉลี่ยไร้มติ
$\tau_{res,dev}$	=	เวลาเฉลี่ยไร้มติที่เบี่ยงเบน
$\tau_{res,nd}$	=	เวลาเฉลี่ยที่กักขังอยู่ในปฏิกรณ์ในพจน์ไร้มติเมื่ออัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเคลตา
ξ	=	พิกัดระยะทางไร้มติในแนวแกนของปฏิกรณ์ นิยามโดยสมการที่ (8)

ผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ในการทดลอง
แบบต่อความถูกต้องของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่คำนวณได้

Effect of Noise and Uncertainty of Pulse Size in TAP Experiment on Accuracy of
the Estimated Reaction Rate Constant

คำนำ

แทป (TAP: Temporal Analysis of Products) (Gleaves *et al.*, 1988, 1997) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ การทดลองแทปทำโดยฉีดก๊าซปริมาณน้อยด้วยวาล์วพัลส์ (pulse valve) เข้าสู่ปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ภายในปฏิกรณ์บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งและความดันที่ทางออกของปฏิกรณ์เป็นสุญญากาศ (10^{-8} ทอร์) โมเลกุลของก๊าซที่ออกจากปฏิกรณ์ถูกตรวจวัดโดยแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) ผลการตรวจวัดแสดงเป็นโค้งตอบสนอง (response) ที่เป็นฟังก์ชันของเวลา ความเข้ม (intensity) ของโค้งตอบสนองเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลของก๊าซขาออก ขนาดและรูปร่างของโค้งตอบสนองขึ้นกับปรากฏการณ์การถ่ายโอนและจลนพลศาสตร์เคมีในปฏิกรณ์ พารามิเตอร์ของปรากฏการณ์การถ่ายโอนและจลนพลศาสตร์เคมีสามารถหาได้จากโค้งตอบสนองโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่อธิบายกระบวนการในปฏิกรณ์

ในการทดลองแทป จำนวนโมเลกุลที่ฉีดเข้าไปในแต่ละพัลส์น้อยมากเมื่อเทียบกับจำนวนแอคทีฟไซต์ (active site) คุณสมบัติและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการทดลองหนึ่งพัลส์จึงถือว่าคงที่ เมื่อทดลองหลายพัลส์ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีการเปลี่ยนแปลง ในกรณีนี้จะสามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงของโค้งตอบสนอง การทดลองเพียงหนึ่งพัลส์หรือหลายพัลส์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลงเรียกว่าการทดลองแบบพัลส์เดี่ยว (single pulse experiment) การทดลองหลายพัลส์ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียกว่าการทดลองแบบหลายพัลส์ (multi-pulse experiment)

การแปลผลโค้งตอบสนองหรือการประมาณค่าพารามิเตอร์การถ่ายโอนและจลนพลศาสตร์เคมีทำได้โดยเปรียบเทียบโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลองและโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ซึ่งอาจคำนวณโดยวิธีเชิงวิเคราะห์หรือวิธีเชิงตัวเลข ผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ของอัตราการไหลที่ทางออกของปฏิกรณ์ที่บรรจุด้วยอนุภาคเฉื่อยหรือตัวเร่ง

ปฏิกิริยาอย่างใดอย่างหนึ่งตลอดทั้งปฏิกิริยาได้ถูกรายงานสำหรับกระบวนการที่ไม่ยุ่งยาก ได้แก่ การแพร่และการแพร่ร่วมกับปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง (Gleaves *et al.*, 1997)

การประมาณค่าพารามิเตอร์วิธีหนึ่งที่นิยมใช้คือ การวิเคราะห์โมเมนต์ (moment analysis) ของอัตราการไหลของก๊าซขาออก ค่าพารามิเตอร์สามารถหาได้จากนิพจน์เชิงวิเคราะห์ของ โมเมนต์อันดับต่างๆ โมเมนต์อันดับศูนย์คือพื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลของก๊าซขาออกซึ่งเท่ากับ ปริมาณของก๊าซที่ออกจากปฏิกิริยา โมเมนต์อันดับศูนย์ของโค้งอัตราการไหลของก๊าซทำปฏิกิริยา ที่ออกจากปฏิกิริยาหารด้วยจำนวนโมลของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ถูกฉีดเข้าไปในปฏิกิริยา เท่ากับหนึ่งลบ การแปลงผัน (conversion) ของก๊าซ อัตราส่วนของโมเมนต์อันดับหนึ่งต่อโมเมนต์อันดับศูนย์คือ เวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกิริยา นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยได้ถูกรายงาน โดย Svoboda (1993)

ความคลาดเคลื่อนในการแปลผลอาจเกิดจากหลายสาเหตุ สาเหตุหนึ่งคือแบบจำลองทาง คณิตศาสตร์ไม่ได้อธิบายกระบวนการภายในปฏิกิริยาได้อย่างถูกต้อง ลักษณะการไหลของก๊าซที่ เข้าไป ในปฏิกิริยาโดยการฉีดของวาล์วพัลส์มักถูกอธิบายในเชิงคณิตศาสตร์ด้วยฟังก์ชันไดเรกเดลตา (Dirac delta function) การใช้งานได้ (validity) ของฟังก์ชันไดเรกเดลตาในแบบจำลองซึ่งขึ้น กับเวลาเปิดของวาล์วพัลส์ได้ถูกวิเคราะห์โดยการจำลองแบบ (simulation) สำหรับกระบวนการ แพร่และปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง (ยุทธจักร, 2548; พิชามาศ, 2549)

การแปลผลโค้งตอบสนองอาจเกิดความคลาดเคลื่อนเนื่องจากสัญญาณรบกวนและขนาด พัลส์ (ปริมาณก๊าซที่ถูกฉีดเข้าไป) ที่ไม่คงที่ด้วย (Roelant *et al.*, 2007) การใช้โค้งอัตราการไหล เฉลี่ยในการประมาณค่าพารามิเตอร์สามารถลดผลกระทบจากความไม่แน่นอนที่เกิดขึ้นได้ หาก จำนวนโค้งที่นำมาเฉลี่ยมากขึ้นการประมาณค่าพารามิเตอร์จะถูกต้องมากขึ้น อย่างไรก็ตามจำนวน โค้งหรือพัลส์ใช้ในการเฉลี่ยต้องน้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ เนื่องจากคุณสมบัติของตัวเร่ง ปฏิกิริยาอาจเปลี่ยนไประหว่างทำการทดลอง การจำกัดจำนวนพัลส์นี้เองทำให้ความไม่แน่นอน ของวาล์วพัลส์และสัญญาณรบกวนอาจมีผลกระทบสูงต่อการประมาณค่าพารามิเตอร์

งานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนในการแปลผลข้อมูลที่ได้รับผลกระทบจาก สัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ การวิเคราะห์จะพิจารณาพร้อมกับผลที่เกิด จากกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าเบี่ยงเบนจากฟังก์ชันเดลตาด้วย ผลลัพธ์ที่ได้จะทำให้ทราบ แนวทางที่เหมาะสมในการแปลผลโค้งตอบสนองในการทดลองแบบ

วัตถุประสงค์

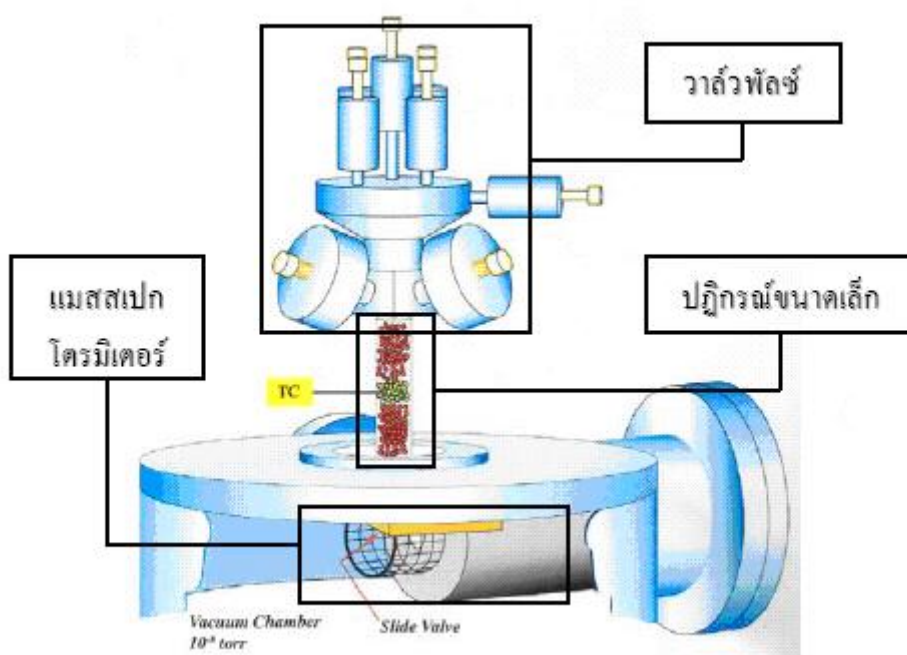
งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของ ขนาดพัลส์ที่มีต่อการหาพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์เคมีของ โค้งตอบสนองของแทป

ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้วิเคราะห์ผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ต่อ ความถูกต้องของพารามิเตอร์ที่คำนวณจาก โค้งตอบสนองสำหรับกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาไม่ผัน กลับอันดับหนึ่งในปฏิกิริยาที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุน พารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องคือค่าคงที่ อัตราเร็วของปฏิกิริยา ระดับของผลกระทบถูกบ่งชี้ด้วยร้อยละความแตกต่างของพารามิเตอร์จริง และพารามิเตอร์ที่คำนวณจาก โค้งตอบสนอง ระดับของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของ ขนาดพัลส์ถูกวัดจากการทดลองจริง การคำนวณความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของ ปฏิกิริยาทำโดยการจำลองสถานการณ์ที่มีสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ สำหรับกระบวนการที่เกิดปฏิกิริยาไม่ผันกลับ รวมทั้งสถานการณ์ที่การทำงานของวาล์วพัลส์ไม่ ถูกอธิบายโดยใช้ฟังก์ชันเดลตา พารามิเตอร์หาได้จากวิธีวิเคราะห์โมเมนต์ซึ่งนิพจน์ที่ใช้คือ นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ย

การตรวจเอกสาร

เทคนิคแทปเป็นเทคนิคสำหรับการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งและสารทำปฏิกิริยาเป็นก๊าซ (Gleaves *et al.*, 1988, 1997) ระบบปฏิกรณ์แทป (TAP reactor system) มีส่วนประกอบสำคัญดังแสดงในภาพที่ 1 ได้แก่ (1) ปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (microreactor) (2) วาล์วพัลส์ (3) แมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer)



ภาพที่ 1 ระบบปฏิกรณ์แทป

ที่มา: ก่อพงษ์, 2547

ในการทดลองแทปก๊าซทำปฏิกิริยาถูกฉีดเป็นพัลส์ในปริมาณที่น้อยมาก (ประมาณ 10^{-13} โมเลกุล หรือ 10^{-10} โมล) เข้าสู่ปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (ความยาวประมาณหนึ่งนิ้ว) ที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ก๊าซทำปฏิกิริยาและก๊าซผลิตภัณฑ์จะถูกตรวจวัดด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ที่ทางออกของปฏิกรณ์ ซึ่งมีความดันเป็นสุญญากาศ (10^{-8} ทอร์) ข้อมูลที่ได้จากแมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นความเข้ม (intensity) ของโค้งตอบสนอง (response curve) ที่เปลี่ยนไปตามเวลาและเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลของก๊าซขาออก

เนื่องจากก๊าซในแต่ละพัลส์มีปริมาณน้อยรวมทั้งการรักษาความดันที่ทางออกของปฏิกรณ์เป็นสัญญาณาสอย่างย้ง ทำให้ความดันภายในปฏิกรณ์มีค่าต่ำมาก ระยะอิสระเฉลี่ย (mean free path) ของก๊าซมีขนาดใหญ่กว่าระยะห่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา การชนกันเองของโมเลกุลของก๊าซมีน้อยเมื่อเทียบกับการชนกันระหว่างโมเลกุลก๊าซกับอนุภาคของแข็งหรือกับผนังภายในปฏิกรณ์ การแพร่ภายในปฏิกรณ์แบบนี้เป็นการแพร่แบบนูดเซน (Knudsen) ลักษณะที่สำคัญคือสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซแต่ละชนิดในก๊าซผสมเป็นอิสระต่อกันและไม่ขึ้นกับความดัน ทำให้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการถ่ายโอนของก๊าซไม่ยุ่งยาก สัมประสิทธิ์การแพร่ในที่นี้เรียกว่าสัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูดเซนเอฟเฟกทีฟ (effective Knudsen diffusivity) สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูดเซนเอฟเฟกทีฟของก๊าซใดๆภายในเบด (bed) สามารถคำนวณได้จากสัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูดเซนเอฟเฟกทีฟของก๊าซ ชนิดอื่นซึ่งแพร่ผ่านเบดเดียวกัน โดยใช้ความสัมพันธ์ (Cunningham and Williams, 1980)

$$D_{e1} \frac{\sqrt{MW_1}}{\sqrt{T_1}} = D_{e2} \frac{\sqrt{MW_2}}{\sqrt{T_2}} \quad (1)$$

เมื่อ D_{e1} , D_{e2} คือสัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูดเซนเอฟเฟกทีฟของก๊าซชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ MW_1 , MW_2 คือน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ และ T_1 , T_2 คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ในระบบของก๊าซชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

การทดลองแบบมีข้อดีอีกประการหนึ่งคือ โมเลกุลของก๊าซทำปฏิกิริยาน้อยเมื่อเทียบกับจำนวนแอคทีฟไซต์ (active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ ทำให้การเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมากระหว่างการทดลองหนึ่งพัลส์หรือจำนวนพัลส์ไม่มาก ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จึงเป็นข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบและโครงสร้างคงที่ การทดลองแบบนี้เรียกว่าการทดลองแบบพัลส์เดี่ยว (single pulse experiment) การทดลองอีกแบบหนึ่งที่มีการฉีดก๊าซเป็นพัลส์อย่างต่อเนื่องและติดตามการเปลี่ยนแปลงของขนาดและรูปร่างของโค้งตอบสนองที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่าการทดลองแบบหลายพัลส์ (multi-pulse experiment)

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยนี้ ได้แก่ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับกระบวนการแพร่และกระบวนการไม่ผันกลับอันดับหนึ่งสำหรับปฏิกรณ์ที่บรรจุด้วยอนุภาคเฉื่อยหรือตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างใดอย่างหนึ่งตลอดทั้งเบด ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับกระบวนการแพร่

สมการอนุรักษ์มวลสำหรับกระบวนการแพร่ของก๊าซในเบดแสดงโดยสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย (partial differential equation) ดังนี้

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (2)$$

เมื่อ	C_A	= ความเข้มข้นของก๊าซ A (โมล/ลูกบาศก์เมตร)
	D_{eA}	= สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ A (ตารางเมตร/วินาที)
	t	= เวลา (วินาที)
	z	= พิกัดตามแนวแกนของปฏิกรณ์ (เมตร)
	ε_b	= เศษส่วนช่องว่าง (fractional voidage) ของเบด

สภาวะเริ่มต้น (initial conditions) และ สภาวะขอบ (boundary condition) เป็นดังนี้

$$\text{สภาวะเริ่มต้น : } t = 0, \quad C_A = \delta(z - 0^+) \frac{N_{pA}}{\varepsilon_b A} \quad (3)$$

$$\text{สภาวะขอบ : } z = 0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

$$z = L, \quad C_A = 0 \quad (5)$$

เมื่อ	A	= พื้นที่หน้าตัดของเบดหรือปฏิกรณ์ (ตารางเมตร)
	L	= ความยาวของเบดหรือปฏิกรณ์ (เมตร)
	N_{pA}	= จำนวนโมลของก๊าซ A (โมล) ที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ในแต่ละครั้ง
	$\delta(z - 0^+)$	= ฟังก์ชันไดเรกเดลตา (Dirac delta function) ที่พิกัด $z = 0^+$

สมการที่ (3) กำหนดให้ก๊าซที่เวลาเริ่มต้นมีความเข้มข้นที่แสดงในรูปของฟังก์ชันไดเรกเดลตาที่ตำแหน่งทางเข้าของปฏิกรณ์ โดยในแต่ละพัลส์ประกอบด้วย N_{pA} โมลของก๊าซ A

สมการที่ (4) กำหนดให้ที่ทางเข้าของปฏิกรณ์ไม่มีการไหลเข้าออกของก๊าซ และสมการที่ (5) กำหนดให้ความเข้มข้นของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์มีค่าเป็นศูนย์ (Gleaves *et al.*, 1997) เนื่องจากความดันที่ทางออกเป็นสุญญากาศอย่างยิ่ง (10^{-8} ทอร์) ชุดสมการที่ (2)-(5) สามารถแก้เพื่อหา $C_A(t, z)$ โดยวิธีแยกตัวแปร (the method of separation of variables)

ปริมาณที่วัดได้จากการทดลองแทนเป็นความเข้มข้นของโคงตอบสนอง ซึ่งเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลของก๊าซขาออก ดังนั้นผลเฉลยที่ต้องการจึงเป็นอัตราการไหลขาออก ซึ่งหาได้จาก

$$F_A = -AD_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=L} \quad (6)$$

เมื่อ F_A คืออัตราการไหลขาออกของก๊าซ A (โมล/วินาที)

สมการที่ (2) – (5) สามารถแสดงในพจน์ของตัวแปรไร้มิติ (dimensionless variables) เพื่อลดตัวแปรของระบบ สมการที่ (2) แสดงในรูปไร้มิติ (dimensionless variables) ได้ดังนี้

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \xi^2} \quad (7)$$

โดย $\xi \equiv \frac{z}{L} \quad (8)$

$$\tau \equiv \frac{tD_{eA}}{\varepsilon_b L^2} \quad (9)$$

$$C_A^* \equiv \frac{C_A}{N_{pA}/\varepsilon_b AL} \quad (10)$$

เมื่อ C_A^* = ความเข้มข้นไร้มิติของก๊าซทำปฏิกิริยา
 τ = เวลาไร้มิติ
 ξ = พิกัดระยะทางไร้มิติในแนวแกนของปฏิกรณ์

สภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบแสดงโดย

สถานะเริ่มต้น : $0 \leq \xi \leq 1 \quad \tau = 0 \quad C_A^* = \delta(\xi - 0^+)$ (11)

สถานะขอบ : $\xi = 0 :$ $\frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = 0$ (12)

$\xi = 1 :$ $C_A^* = 0$ (13)

อัตราการไหลขาออกไร้มิติของก๊าซ (F_A^*) (Gleaves *et al.*, 1997) หาได้โดย

$$F_A^* = - \left. \frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \quad (14)$$

โดยที่ $F_A^* \equiv F_A \frac{\varepsilon_b L^2}{N_{pA} D_{eA}}$ (15)

ผลเฉลยของแบบจำลองในรูปไร้มิติ (Gleaves *et al.*, 1997) แสดงได้ดังนี้

$$F_A^* = \pi \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \tau\right) \quad (16)$$

หรือแสดงในรูปมิติโดย

$$\frac{F_A}{N_{pA}} = \frac{D_{eA} \pi}{\varepsilon_b L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2}\right) \right\} \quad (17)$$

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับกระบวนการที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

สมการอนุรักษ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง (Gleaves *et al.*, 1988, 1997) แสดงโดย

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_A C_A \quad (18)$$

เมื่อ k_A = ค่าคงที่อัตราการเกิดของปฏิกิริยา (ลูกบาศก์เมตรของก๊าซ/โมล.วินาที)
 S_v = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (1/เมตร)
 a_s = ความเข้มข้นของแอกทีฟไซต์ (โมล/ตารางเมตร)

สมการที่ (18) สามารถแสดงในพจน์ของตัวแปรไร้มิติได้ดังนี้

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \xi^2} - k_A^* C_A^* \quad (19)$$

$$k_A^* \equiv k'_A \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA}} \quad (20)$$

$$k'_A \equiv \frac{a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_A}{\varepsilon_b} \quad (21)$$

k_A^* คือค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไร้มิติ และ k'_A คือค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่มีหน่วยเป็น 1/วินาที

สมการที่ (19) กับสภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบที่แสดงโดยสมการที่ (11) - (13) ให้ผลเฉลยของอัตราการไหลขาออกไร้มิติของก๊าซ (Gleaves *et al.*, 1997) ดังนี้

$$F_A^* = \pi \exp(-k^* \tau) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \tau\right) \right\} \quad (22)$$

ซึ่งแสดงในรูปมีมิติเป็น

$$\frac{F_A}{N_{pA}} = \frac{D_{eA} \pi}{\varepsilon_b L^2} \exp(-k'_A t) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2}\right) \right\} \quad (23)$$

การแปลผลโค้งตอบสนองสามารถใช้วิธีการวิเคราะห์โมเมนต์ (moment analysis) ของอัตราการไหลของก๊าซขาออก ค่าพารามิเตอร์สามารถหาได้จากนิพจน์เชิงวิเคราะห์ของโมเมนต์อันดับต่างๆ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

การวิเคราะห์โมเมนต์

โมเมนต์อันดับต่างๆของอัตราการไหลขาออกไว้มิติของก๊าซทำปฏิกิริยานิยามโดย

$$M_i^* \equiv \int_0^\infty F_A^* \tau^i d\tau \quad (24)$$

เมื่อ M_i^* คือ โมเมนต์อันดับ i ของอัตราการไหลขาออกไว้มิติของก๊าซ

การหาณิพนธ์ของโมเมนต์จะทำให้สะดวก ถ้าใช้สภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบที่พิกัด $z=0$ อีกรูปแบบหนึ่งคือ

$$\text{สภาวะเริ่มต้น} : 0 \leq \xi \leq 1 : \tau = 0, \quad C_A^* = 0 \quad (25)$$

$$\text{สภาวะขอบ} : \xi = 0, \quad -\frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = \delta(\tau - 0^+) \quad (26)$$

เมื่อ $\delta(\tau - 0^+)$ คือฟังก์ชันไดเรกเดลตาที่พิกัดเวลา $\tau = 0^+$

สมการที่ (25) และ (26) ให้ผลลัพธ์การคำนวณเชิงตัวเลขเหมือนกับการใช้สมการที่ (11) และ (12) สมการที่ (25) และ (26) เขียนมาจากสมการมีมิติ คือ

$$\text{สภาวะเริ่มต้น} : t = 0, \quad C_A = 0 \quad (27)$$

$$\text{สภาวะขอบ} : z = 0, \quad -D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} = \delta(t - 0^+) \frac{N_{pA}}{A} \quad (28)$$

เมื่อ $\delta(t - 0^+)$ คือฟังก์ชันไดเรกเดลตาที่พิกัดเวลา $t = 0^+$

สมการที่ (27) หมายถึงที่เวลาเริ่มต้นไม่มีก๊าซภายในปฏิกรณ์ สมการที่ (28) อธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซในช่วงเวลาสั้นๆที่วาล์วพัลส์เปิดและปิดอย่างรวดเร็วโดยฟังก์ชันไดเรกเดล

ตา สองสมการนี้ถูกใช้ในการหาผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ในโดเมนของลาปลาซ (Laplace) (Zou, 1992; Svoboda, 1993) การหาคานิพจน์ของโมเมนต์ทำได้ง่ายเมื่อทราบผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ในโดเมนของลาปลาซ โมเมนต์อันดับต่างๆที่นิยามโดยสมการที่ (24) สามารถหาได้จากผลเฉลยของอัตราการผลิตไหลขาออกในโดเมนของลาปลาซ (Anderssen and White, 1971; Svoboda, 1993) โดยใช้

$$(-1)^i M_i^* = \frac{d^i (F_A^*(s))}{ds^i} \Big|_{s=0} \quad (29)$$

เมื่อ s คือ ตัวแปรการแปลงลาปลาซ (Laplace transform variable) และ $F_A^*(s)$ คืออัตราการผลิตไหลขาออกไร้มิติของก๊าซในโดเมนของลาปลาซ

การแปลผลข้อมูลโดยใช้การวิเคราะห์โมเมนต์ในงานวิจัยนี้มี 2 วิธีคือ วิธีที่ใช้นิพจน์การแปลงผัน (conversion expression) และวิธีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย (mean residence time expression)

1. วิธีวิเคราะห์โดยใช้นิพจน์การแปลงผัน

โมเมนต์อันดับศูนย์ (zeroth moment) ของอัตราการผลิตไหลขาออกไร้มิติของก๊าซแสดงได้ดังนี้

$$M_0^* \equiv \int_0^\infty F_A^* d\tau \quad (30)$$

การแปลงผันของก๊าซ (X) มีความสัมพันธ์กับโมเมนต์อันดับศูนย์ดังนี้

$$X = 1 - \int_0^\infty F_A^* d\tau = 1 - M_0^* \quad (31)$$

นิพจน์การแปลงผันสำหรับกระบวนการที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งในปฏิกรณ์แบบที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุน (Gleaves *et al.*, 1997; Yablonsky *et al.*, 2001) แสดงโดย

$$X = 1 - M_0^* = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{k_A^*}} \quad (32)$$

ในทางปฏิบัติค่าการแปลงผันสามารถหาได้จากการใช้ก๊าซเฉื่อยเป็นตัวเทียบ โดยใช้ก๊าซผสมของก๊าซทำปฏิกิริยาและก๊าซเฉื่อยฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ การแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยาสามารถคำนวณ (Phanawadee, 1997) โดย

$$X = 1 - \frac{\int_0^\infty F_A dt}{N_{pA}} = 1 - \frac{\int_0^\infty E_A dt}{\int_0^\infty E_{ing} dt} \times \frac{\int_0^\infty E_{ing} dt}{\int_0^\infty E_A dt} \bigg|_{\text{calibration}} \quad (33)$$

เมื่อ E_A = ความเข้มของโค้งตอบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยา
 E_{ing} = ความเข้มของโค้งตอบสนองของก๊าซเฉื่อย

$\int_0^\infty E_A dt$ คือพื้นที่ใต้โค้งตอบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยาและ $\int_0^\infty E_{ing} dt$ คือพื้นที่ใต้โค้งตอบสนองของก๊าซเฉื่อย

$$\frac{\int_0^\infty E_{ing} dt}{\int_0^\infty E_A dt} \bigg|_{\text{calibration}} \quad \text{คืออัตราส่วนของพื้นที่ใต้โค้งโค้งตอบสนองของก๊าซเฉื่อยต่อ}$$

พื้นที่ใต้โค้งโค้งตอบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองโดยฉีดก๊าซผสมผ่านปฏิกรณ์ที่บรรจุด้วยอนุภาคเฉื่อย (inert particles) ก๊าซผสมที่ทดลองผ่านปฏิกรณ์ที่บรรจุอนุภาคเฉื่อยและที่บรรจุตัวเร่งเป็นก๊าซผสมชุดเดียวกัน

1. วิธีวิเคราะห์โดยใช้เวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์

อัตราส่วนของโมเมนต์อันดับหนึ่งต่อโมเมนต์อันดับศูนย์คือเวลาเฉลี่ย นิยามของโมเมนต์อันดับหนึ่งของอัตราการไหลขาออกไร้มิติของก๊าซ (M_1^*) และเวลาเฉลี่ยไร้มิติ (τ_{res}) แสดงโดย

$$M_1^* \equiv \int_0^\infty F_A^* d\tau \quad (34)$$

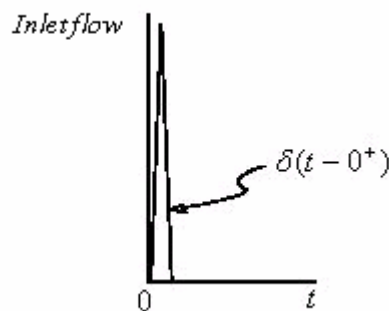
$$\tau_{res} = \frac{M_1^*}{M_0^*} = \frac{\int_0^\infty F_A^* d\tau}{\int_0^\infty F_A^* d\tau} \quad (35)$$

นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย (Phanawadee, 1997) แสดงโดย

$$\tau_{res} = \frac{\tanh \sqrt{k_A^*}}{2\sqrt{k_A^*}} \quad (36)$$

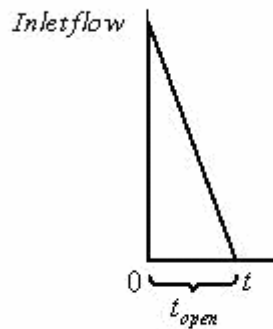
สำหรับกระบวนการแพร่ $\tau_{res} = 0.5$

การแปลผลโค้งตอบสนองอาจเกิดความคลาดเคลื่อนจากหลายสาเหตุ การแปลผลโค้งตอบสนองต้องอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ การใช้แบบจำลองที่ไม่ได้อธิบายกระบวนการภายในปฏิกิริณีได้อย่างถูกต้องเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้การประมาณค่าพารามิเตอร์ผิดพลาด ภาพที่ 2 แสดงภาพจำลองลักษณะอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันไดเรกเดลตาที่มีความสูงของโค้งอัตราการไหลขาเข้าเท่ากับอนันต์และความแคบใกล้ศูนย์ ณ ตำแหน่งเวลา $t = 0^+$



ภาพที่ 2 อัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันไดเรกเดลตาที่เวลา 0^+

ฟังก์ชันขาเข้าที่เชื่อว่าแทนการทำงานของวาล์วพัลส์ได้ดีคือ ฟังก์ชันสามเหลี่ยม (Rothaemel *et al.*, 1996; Keipert *et al.*, 1998; Soick *et al.*, 2000) ภาพที่ 3 แสดงภาพจำลองลักษณะของฟังก์ชันสามเหลี่ยม โดยมีการไหลขาเข้าสูงสุดเมื่อวาล์วพัลส์เปิดและลดลงแบบเส้นตรงจนมีค่าเท่ากับศูนย์เมื่อวาล์วพัลส์ปิด ฟังก์ชันสามเหลี่ยมได้ถูกใช้ในการวิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันไดเรกเดลตาโดยการจำลองแบบ (simulation) (Tantake *et al.*, 2007)



ภาพที่ 3 อัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันสามเหลี่ยม

กรณีเพื่ออธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซด้วยฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา การกำหนดสภาวะขอบในสมการที่ (26) จะถูกแทนด้วยสมการที่ (38)

$$\text{สภาวะขอบ : } \xi = 0, \quad -\frac{\partial C^*_A}{\partial \xi} = X(\tau) \quad (37)$$

โดย $X(\tau)$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับเวลา

รายละเอียดการวิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันใดแรกเดลตาเป็นดังต่อไปนี้

การใช้งานได้ของฟังก์ชันใดแรกเดลตา

สำหรับกระบวนการแพร่ การวิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันใดแรกเดลตาทำโดยการจำลองแบบโดยสมมติว่าตัวปัดสทำงานแบบที่ให้ฟังก์ชันสามเหลี่ยม โค้งอัตราการไหลขาออกที่คำนวณได้ถูกสมมติว่าเป็น โค้งจากการทดลอง แล้วหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่नुदเชนเอฟเฟกทีฟจากโค้งจากการทดลองโดยใช้แบบจำลองที่ใช้ฟังก์ชันใดแรกเดลตา ค่าสัมประสิทธิ์ที่หาได้ย่อมต่างจากสัมประสิทธิ์ที่กำหนด (สัมประสิทธิ์จริง) ในขั้นตอนการจำลองแบบ การเปรียบเทียบความแตกต่างของสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้กับสัมประสิทธิ์การแพร่จริงแสดงโดยใช้ $\Delta_{D_{eA}}$ ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$\Delta_{D_{eA}} = \frac{D_{eA,est} - D_{eA,real}}{D_{eA,real}} \quad (38)$$

เมื่อ $D_{eA,est}$ = สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ (ตารางเมตร/วินาที)
 $D_{eA,real}$ = สัมประสิทธิ์การแพร่จริง (ตารางเมตร/วินาที)

ในกระบวนการแพร่ การแปลงผันเท่ากับศูนย์ การหา $D_{eA,est}$ และ Δ_{DeA} จึงไม่สามารถหาจากนิพจน์การแปลงผัน เมื่อใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยจะได้ Δ_{DeA} ดังนี้

$$\Delta_{DeA} = -\frac{1}{3} \left(\frac{t_{open}}{t_{res,nd}} \right) = -\frac{1}{3} \left(\frac{\tau_{open}}{\tau_{res,nd}} \right) \quad (39)$$

เมื่อ t_{open} = ช่วงเวลาเปิดของวาล์วพัลส์ (วินาที)
 $t_{res,nd}$ = เวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ (วินาที) เมื่ออัตราการไหลเข้าไม่ใช้ฟังก์ชันใดแรกเคลตา
 τ_{open} = ช่วงเวลาเปิดวาล์วพัลส์
 $\tau_{res,nd}$ = เวลาเฉลี่ยวาล์วพัลส์เมื่ออัตราการไหลเข้าไม่ใช้ฟังก์ชันใดแรกเคลตา

โดยทำนองเดียวกัน สำหรับกระบวนการที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง การเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่คำนวณได้ต่อค่า คงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจริง โดย

$$\Delta_{k_A} = \frac{k'_{A,est} - k'_{A,real}}{k'_{A,real}} = \frac{k^*_{A,est} - k^*_{A,real}}{k^*_{A,real}} \quad (40)$$

$$k^*_{A,est} = k'_{A,est} \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}} \quad (41)$$

เมื่อ Δ_{k_A} = ความแตกต่างของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาต่อค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจริง
 $k'_{A,est}$ = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่คำนวณได้ (1/วินาที)
 $k'_{A,real}$ = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจริง (1/วินาที)
 $k^*_{A,est}$ = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไร้มิติที่คำนวณได้
 $k^*_{A,real}$ = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไร้มิติจริง

วิธีหา Δ_{k_A} ทำโดยวิธีต่อไปนี้

1. วิธีวิเคราะห์โดยใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออก

สำหรับกระบวนการที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง การแปลงผันก๊าซกรณีที่เป็นฟังก์ชันโคแรกเคลตา (X_{ideal}) แสดงโดย

$$X_{ideal} = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{k_A^*}} = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k'_A \varepsilon_b L^2}{D_{eA}}}} \quad (42)$$

การแปลงผันของก๊าซกรณีที่เป็นฟังก์ชันเคลตามีค่าเท่ากับการแปลงผันของก๊าซกรณีที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเคลตา (X_{nd}) ดังนั้นเขียนได้ว่า

$$X_{ideal} = X_{nd} = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{k_{A,est}^*}} = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k'_{A,est} \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}} \quad (43)$$

$D_{eA,est}$ เป็นค่าที่หาได้มาก่อนแล้วจากการทดลองที่มีเพียงการแพร่เท่านั้น พิจารณาสมการที่ (43) และ (44) จะเห็นได้ว่าค่า $k'_{A,est}$ จะเบี่ยงเบนจาก k'_{real} มากหรือน้อยขึ้นกับความถูกต้องของ $D_{eA,est}$ จากสมการที่ (43) และ (44) เขียนได้ว่า

$$\frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k'_{A,real} \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} = \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k'_{A,est} \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}} \quad (44)$$

$$\frac{k'_{A,real}}{D_{eA,real}} = \frac{k'_{A,est}}{D_{eA,est}} \quad (45)$$

$$\frac{k'_{A,est}}{k'_{A,real}} = \frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} \quad (46)$$

สมการที่ (47) แสดงว่า เมื่อใช้นิพจน์การแปลงผัน

$$\Delta_{k_A} = \Delta_{D_{eA}} \quad (47)$$

ถ้ากำหนดให้

$$r_D = \frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} \quad (48)$$

แทน r_D ลงในสมการที่ (44) การแปลงผันของก๊าซเมื่ออัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรก
เคลตา แสดงในพจน์ของ r_D ดังนี้

$$X = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{r_D}}} \quad (49)$$

เมื่อ

$$k_{A,est}^* \equiv k'_{A,est} \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}} \quad (50)$$

สมการที่ (49) จะถูกใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งจะแสดงรายละเอียดในหัวข้อวิธีการ

2. วิเคราะห์โดยใช้เวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์

เวลาเฉลี่ยไร้มิติที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ (Tantake *et al.*, 2007) แสดงโดย

$$\tau_{res,nd} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k'_{A,est} \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}}{2 \sqrt{\frac{k'_{A,est} \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}} \quad (51)$$

เมื่อ $\tau_{res,nd}$ คือ เวลาเฉลี่ยไร้มิติที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์

แทนค่า r_D (สมการที่ 48) ลงในสมการที่ (51) ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาสามารถหาได้จาก
(Tantake *et al.*, 2007)

$$\tau_{res,nd} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{r_D}}}{2\sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{r_D}}} \quad (52)$$

กรณีที่แทนฟังก์ชันขาเข้าด้วยฟังก์ชันแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยม เวลาเฉลี่ย (Tantake *et al.*, 2007) แสดงโดย

$$\tau_{res,nd} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,real}^*}{r_D}}}{2\sqrt{\frac{k_{A,real}^*}{r_D}}} + \frac{\tau_{open}}{3} \quad (53)$$

Tantake *et al.* (2007) แสดงผลการวิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาที่ขึ้นกับเวลาเปิดของวาล์วพัลส์ นอกจากนี้ผลการคำนวณยังแสดงให้เห็นว่าวิธีวิเคราะห์โดยใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออกทำให้ Δ_{k_A} น้อยกว่าวิธีวิเคราะห์โดยใช้เวลาเฉลี่ยในการประมาณค่าพารามิเตอร์

สัญญาณรบกวนและขนาดพัลส์ที่ไม่คงที่เป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้การแปลผลโค้งตอบสนองเกิดความคลาดเคลื่อน การวิเคราะห์สัญญาณรบกวนในโค้งตอบสนองของแทปได้ถูกรายงานโดย Roelant (2007) การวิเคราะห์โดยการทดลองแทปที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี พื้นที่ใต้โค้งตอบสนองที่ได้จากการทดลองพัลส์ก๊าซจำนวน 1,000 พัลส์ แสดงว่ามีการเบี่ยงเบนประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังแสดงถึงแนวโน้มที่มีการลดลงเล็กน้อย รูปแบบของนิพจน์ที่แสดงการเบี่ยงเบนจากค่าเฉลี่ย (mean) ที่แต่ละเวลาของสัญญาณไฟฟ้าได้ถูกนำเสนอ อย่างไรก็ตามนิพจน์ที่นำเสนอยังไม่สามารถใช้ในเชิงปฏิบัติ

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. ไมโครคอมพิวเตอร์ Intel® Pentium® 4 ระดับความถี่สัญญาณนาฬิกา 2.80-2.81 กิกะเฮิร์ตซ์ พร้อมหน่วยความจำหลักขนาด 256 เมกกะไบต์
2. ระบบปฏิบัติการแทป-2
3. ทรายซิลิกา (ขนาดอนุภาค 60 เมช)

ก๊าซที่ใช้ในการทดลอง

ก๊าซอาร์กอน (Linde; 99.995 vol. %)

วิธีการ

ระดับของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของความเข้มพัลส์ถูกวิเคราะห์จากชุดของโค้งตอบสนองที่ได้จากการทดลอง ก๊าซอาร์กอนถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ที่ภายในเบดบรรจุด้วยทรายซิลิกาขนาดอนุภาค 60 เมช ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความเข้มพัลส์จะถูกบันทึกค่าทุกๆ 1 มิลลิวินาที เป็นจำนวน 1,000 ค่า ต่อ 1 พัลส์ ชุดข้อมูลก็นำมาวิเคราะห์ระดับสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของความเข้มพัลส์ได้จากการทดลองที่ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วอิเล็กโทรดเท่ากับ 25 โวลต์และความเข้ม (intensity) ของแมสสเปกโตรมิเตอร์เท่ากับ 9

ในการวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ค่าการแปลงผันที่ใช้ในการคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาสำหรับวิธีการใช้นิพจน์ของการแปลงผัน สามารถหาได้จากโค้งตอบสนองดังนี้

$$\text{จากสมการที่ (33) เมื่อแทน } \frac{\int_0^\infty E_A dt}{\int_0^\infty E_{ing} dt} \text{ ด้วย } r_a \text{ และแทน } \frac{\int_0^\infty E_{ing} dt}{\int_0^\infty E_A dt} \text{ ด้วย } r_{a,no} \text{ สามารถเขียน}$$

ได้เป็น

$$X = 1 - \frac{\int_0^\infty F_A dt}{N_{pA}} = 1 - r_a \times r_{a,no} \quad (54)$$

r_a นี้ถูกกำหนดขึ้นให้เป็นตัวแปรที่แทนอัตราส่วนของพื้นที่ได้ไค้ตบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยาต่อพื้นที่ได้ไค้ตบสนองของก๊าซเฉื่อย และ $r_{a,no}$ แทนอัตราส่วนของพื้นที่ได้ไค้ตบสนองของก๊าซเฉื่อยต่อพื้นที่ได้ไค้ตบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองแบบไม่เกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไปการทดลองแบบไม่เกิดปฏิกิริยาสามารถกระทำต่อเนื่องเป็นจำนวนพัลส์หลายๆ ได้ ฉะนั้นความไม่แน่นอนของ $r_{a,no}$ จึงไม่นับสำคัญ ในขณะที่ r_a เบี่ยงเบนเพราะการจำกัดจำนวนพัลส์ในการทดลอง ทำให้การเบี่ยงเบนของค่าการแปลงผันตามสมการที่ (54) ขึ้นอยู่กับ r_a

โดยปกติในการทดลองแบบ ก่อนที่จะหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ จะถูกหาก่อนจากการทดลองที่ไม่มีปฏิกิริยา และเนื่องจากการทดลองแบบนี้สามารถใช้ไค้ตบสนองที่เฉลี่ยมาจากจำนวนพัลส์มาก ดังนั้นจึงถือว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไม่มีความคลาดเคลื่อนเนื่องจากสัญญาณรบกวน

ในงานวิจัยนี้ ค่า r_a ได้มาจากการสมมติให้ไค้ตบสนองจากการทดลองลำดับพัลส์เลขคี่เป็นไค้ตบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยา ส่วนไค้ตบสนองที่ลำดับพัลส์เลขคู่เป็นไค้ตบสนองของก๊าซเฉื่อย r_a ค่าแรกจึงเป็นอัตราส่วนของพื้นที่ได้ไค้ตบสนองของพัลส์ที่หนึ่งต่อพื้นที่ได้ไค้ตบสนองของพัลส์ที่สอง r_a ค่าที่สองเป็นอัตราส่วนของพื้นที่ได้ไค้ตบสนองของพัลส์ที่สามต่อพื้นที่ได้ไค้ตบสนองของพัลส์ที่สี่ เป็นต้น ด้วยวิธีการเช่นนี้ ค่า r_a ที่แท้จริงจะสามารถทราบได้ว่าเท่ากับหนึ่ง ร้อยละการเบี่ยงเบนของ r_a ที่เบี่ยงเบนไปจากหนึ่งเท่ากับร้อยละการเบี่ยงเบนของ $r_a \times r_{a,no}$ ในสมการที่ (54)

ค่า $r_a \times r_{a,no}$ สามารถหาได้จากการกำหนดค่าการแปลงผันแทนในสมการที่ (54) จะได้ค่า $r_a \times r_{a,no}$ $r_a \times r_{a,no}$ ที่เบี่ยงเบนคำนวณได้เมื่อทราบค่าร้อยละการเบี่ยงเบนของ r_a แทนค่า $r_a \times r_{a,no}$ ด้วยค่า $r_a \times r_{a,no}$ ที่เบี่ยงเบนในสมการที่ (54) ค่าการแปลงผันที่คำนวณได้คือค่าการแปลงผันที่เบี่ยงเบน (X_{dev}) ซึ่งจะนำไปใช้ในการคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาต่อไป

วิธีวิเคราะห์โดยใช้นิพจน์การแปลงผันสามารถหาค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาได้จากสมการที่ (32) เมื่อแทนค่าการแปลงผันของก๊าซที่เบี่ยงเบน ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่คำนวณได้ ($\kappa_{A,est}$) สามารถหาได้จาก

$$X_{dev} = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\kappa_{A,est}}} \quad (55)$$

เมื่อ X_{dev} = การแปลงผันที่เบี่ยงเบน
 $\kappa_{A,est}$ = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไร้มิติที่คำนวณได้

ในทำนองเดียวกัน เวลาเฉลี่ยของก๊าซหาได้จากโค้งตอบสนองชุดเดียวกันกับการหา r_a โดยใช้สมการที่ (35) การเบี่ยงเบนของ t_{res} เป็นการเบี่ยงเบนจากค่าเฉลี่ย (mean) ของการทดลอง 100 พัลส์ เมื่อทราบร้อยละการเบี่ยงเบนของ t_{res} เวลาเฉลี่ยที่เบี่ยงเบน ($t_{res,dev}$) จะสามารถหาได้เมื่อแทน t_{res} ด้วย $t_{res,dev}$ ในนิพจน์ของเวลาเฉลี่ย สมการที่ (36) สามารถเขียนได้เป็น

$$\tau_{res,dev} = \frac{\tanh \sqrt{\kappa_{A,est}}}{2\sqrt{\kappa_{A,est}}} \quad (56)$$

เมื่อ $\kappa_{A,est}$ = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไร้มิติที่คำนวณได้
 $\tau_{res,dev}$ = เวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ไร้มิติที่เบี่ยงเบน

ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากทั้งวิธีวิเคราะห์โดยใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออกและวิธีวิเคราะห์โดยใช้เวลาเฉลี่ยจะถูกเปรียบเทียบกับค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจริง (κ_{real}) โดย κ_{real} สามารถหาได้โดยการกำหนดค่า งานวิจัยนี้กำหนดค่า κ_{real} ในช่วงที่ทำให้การแปลงผันของก๊าซมีค่าอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 0.99

ระดับเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจริงและค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่คำนวณจากโค้งตอบสนอง แสดงโดย Δ_{k_A} ซึ่งนิยามโดย

$$\Delta_{k_A} = \frac{k'_{A,est} - k'_{A,real}}{k'_{A,real}} \times 100\% = \frac{\kappa_{A,est} - \kappa_{A,real}}{\kappa_{A,real}} \times 100\% \quad (57)$$

$$\begin{aligned}
\text{เมื่อ } k'_{A,est} &= \text{ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่คำนวณได้ (1/วินาที)} \\
k'_{A,real} &= \text{ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจริง (1/วินาที)} \\
K_{A,est} &= \text{ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไร้มิติที่คำนวณได้} \\
K_{A,real} &= \text{ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจริงไร้มิติ}
\end{aligned}$$

การวิเคราะห์ในส่วนแรกของงานวิจัยเป็นการวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อ r_a และ t_{res} มีการเบี่ยงเบนเท่ากัน เพื่อเปรียบเทียบการใช้นิพจน์ของการแปลงผันและการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย ว่าการใช้นิพจน์แบบใดสามารถรองรับความไม่แน่นอนได้ดีกว่า โดยกำหนดให้ร้อยละของการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} มีค่าเท่ากัน Δ_{k_A} กรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผันจะถูกเปรียบเทียบกับ Δ_{k_A} กรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย เมื่อการแปลงผันจริงมีค่าอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 0.99

ลำดับต่อมาเป็นการวิเคราะห์ร้อยละการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} จากโคงตอบสนองที่ได้จากการทดลอง ค่าร้อยละของการเบี่ยงเบนที่ได้จะถูกนำไปใช้เพื่อหา r_a ที่เบี่ยงเบนและ t_{res} ที่เบี่ยงเบน เมื่อการแปลงผันจริงมีค่าอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 0.99 การคำนวณหา Δ_{k_A} โดยใช้ r_a ที่เบี่ยงเบนและ t_{res} ที่เบี่ยงเบนนี้ จะทำให้ทราบถึงขอบเขตของความคลาดเคลื่อนในการประมาณค่าพารามิเตอร์ที่อาจเป็นไปได้เมื่อผู้ทดลองสามารถทำการทดลองได้เพียงหนึ่งพัลส์

การวิเคราะห์ในส่วนถัดไปคือการวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยใช้ค่า r_a และ t_{res} ที่เบี่ยงเบนจากการทดลองในการคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะทำให้ทราบถึงผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ที่มีต่อการแปลผลโคงตอบสนองจากการทดลอง

ส่วนสุดท้ายเป็นการวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาร่วมกับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเดลตา ในกรณีนี้สัมประสิทธิ์การแพร่มีการเบี่ยงเบนเนื่องจากอัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเดลตา สำหรับวิธีวิเคราะห์โดยใช้นิพจน์การแปลงผัน ค่า X_{dev} จากการทดลองจะถูกนำไปแทนที่ X ในสมการที่ (50) เพื่อหาค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา สมการที่ (50) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$X_{dev} = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{r_D}}} \quad (58)$$

r_D หาได้จากการแทนค่า $\Delta_{D_{eA}}$ โดยใช้สมการที่ (38) และ (48) โดย $\Delta_{D_{eA}}$ คำนวณได้จากสมการที่ (40)

ในทำนองเดียวกัน สำหรับวิธีวิเคราะห์โดยใช้เวลาเฉลี่ย ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยากรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเคลตาสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (52) ค่า $\tau_{res,nd}$ คำนวณได้โดยใช้สมการที่ (53) $\tau_{res,nd}$ ที่เบี่ยงเบน ($\tau_{nd,dev}$) สามารถหาได้โดยใช้ค่าร้อยละการเบี่ยงเบนของ τ_{res} ที่ได้จากการทดลอง เมื่อแทน $\tau_{res,nd}$ ในสมการที่ (52) ด้วย $\tau_{nd,dev}$ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาสามารถแสดงโดย

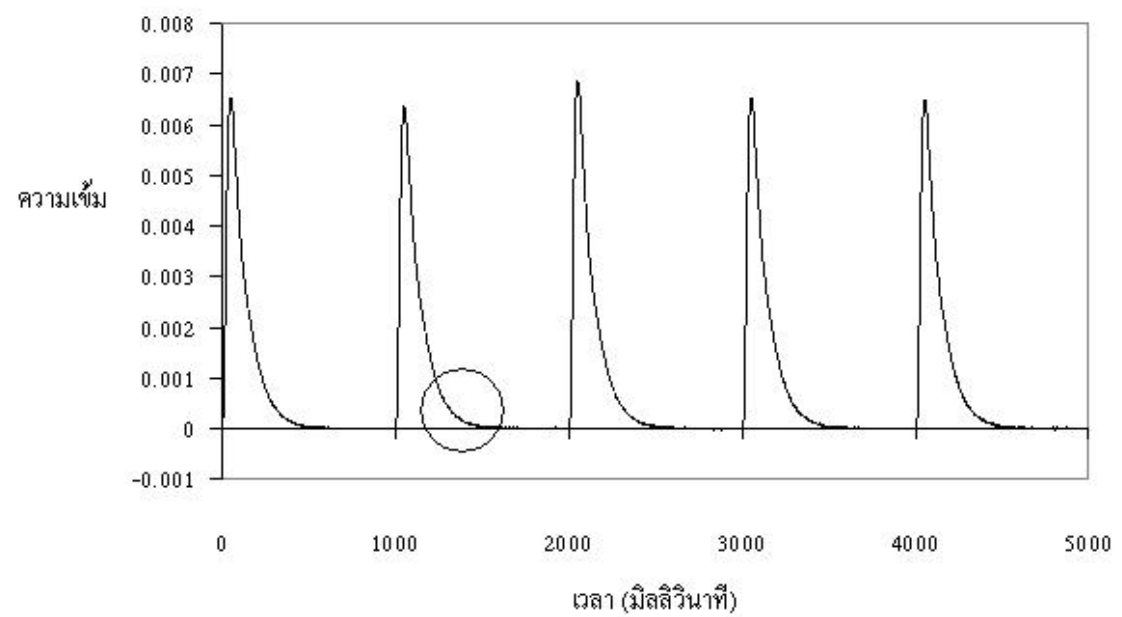
$$\tau_{nd,dev} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{r_D}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{r_D}}} \quad (59)$$

ค่า r_D ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เท่ากับ 0.9903 ซึ่งได้มาจากกรณีของก๊าซมีเทนที่ทำการทดลองที่ 1,000 องศาเซลเซียสผ่านเบดที่บรรจุด้วยเม็ดอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 325 ไมโครเมตร ความยาวปฏิกรณ์เท่ากับ 2.54 เซนติเมตร เศษส่วนช่องว่างสำหรับเม็ดอนุภาคทรงกลมของเบดเท่ากับ 0.36 และสัมประสิทธิ์การแพร่เป็น 68.4 ตารางเซนติเมตร/วินาที เมื่อ $t_{open} = 500$ ไมโครวินาที ($\tau_{open} = 0.0147$) ซึ่งเป็นค่าที่วาล์วพัลส์ใช้ในการเปิด-ปิดของระบบปฏิกรณ์แบบทั่วไป (Tantake *et al.*, 2007) การใช้กรณีที่เป็นก๊าซมีเทน เนื่องจากก๊าซมีเทนมีมวลโมเลกุลต่ำและเวลาเฉลี่ยมีค่าน้อย ทำให้การใช้งานได้ของฟังก์ชันใดแรกเคลตาที่มีผลกระทบสูงมากกว่ากรณีที่มีเวลาเฉลี่ยมาก

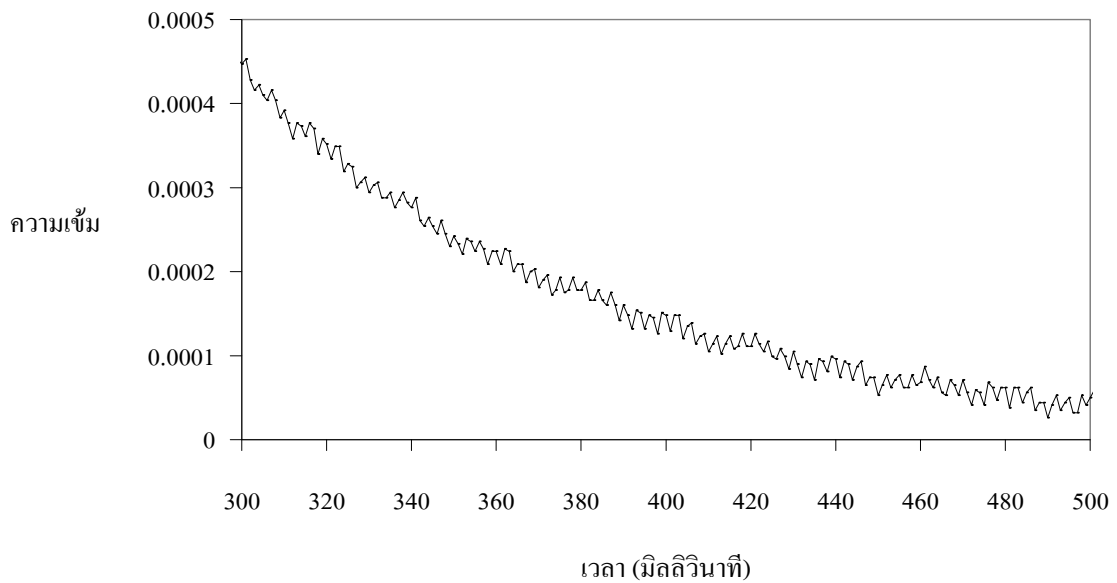
การวิเคราะห์ในหัวข้อสุดท้ายนี้จะทำให้ทราบถึงความคลาดเคลื่อนในการแปลผลโค้งตอบสนองที่มาจากทั้งผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์และการใช้แบบจำลองที่ไม่ได้อธิบายปรากฏการณ์จริงภายในปฏิกรณ์ได้ ซึ่งในที่นี้จำกัดขอบเขตเพียงการอธิบายรูปแบบของอัตราการไหลขาเข้า

ผลและวิจารณ์

ภาพที่ 4 แสดงโค้งตอบสนองจำนวน 5 พัลส์ แต่ละพัลส์ใช้เวลา 1,000 มิลลิวินาที ความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์สามารถเห็นอย่างเด่นชัดจากขนาดของโค้งตอบสนองที่แตกต่างกัน บริเวณที่ล้อมด้วยวงกลมในโค้งที่สองได้ถูกขยายและแสดงในภาพที่ 5 ซึ่งทำให้เห็นการแกว่งของความเข้มอย่างชัดเจน



ภาพที่ 4 โค้งตอบสนองของการทดลองแทป



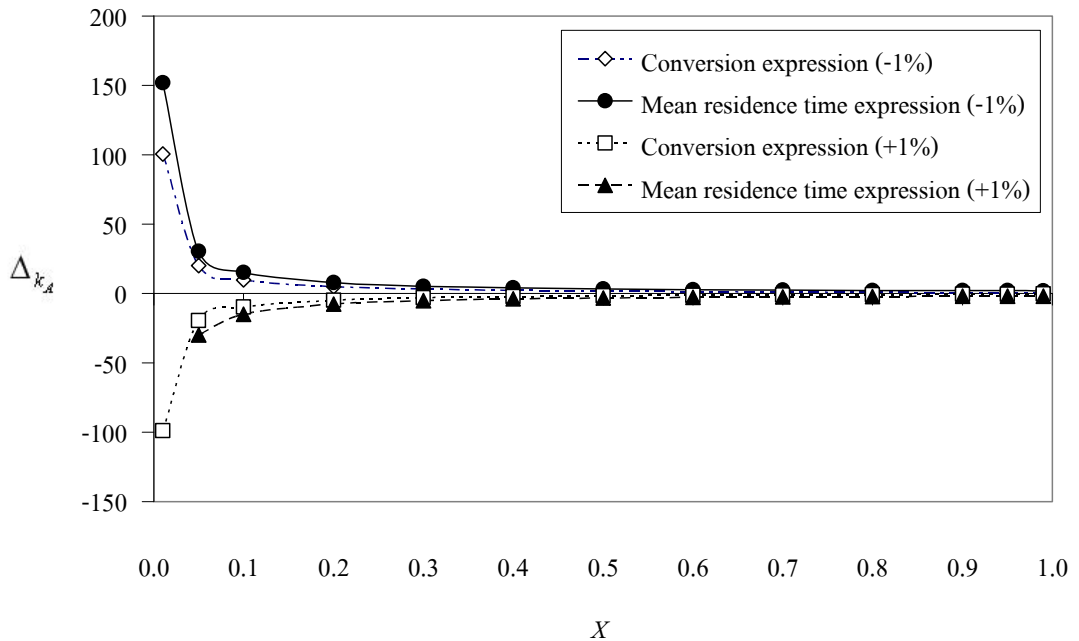
ภาพที่ 5 โค้งตอบสนองในช่วงเวลา 300 ถึง 500 มิลลิวินาที

ผลกระทบของความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์และสัญญาณรบกวนจะถูกรายงานโดยเริ่มจากการเปรียบเทียบความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อร้อยละการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} มีค่าเท่ากัน จากนั้นจึงรายงานการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} ที่คำนวณได้จากโค้งตอบสนองจากการทดลอง การเปรียบเทียบความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อใช้ค่าการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} จากการทดลองจะถูกรายงานเป็นลำดับต่อมา การวิเคราะห์ร่วมกับกรณีที่ไมใช่ฟังก์ชันใดแรกเดสตาจะถูกนำเสนอเป็นลำดับสุดท้าย

1. การวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ r_a และ t_{res} มีร้อยละการเบี่ยงเบนเท่ากัน

ภาพที่ 6 แสดง Δ_{k_A} ที่ขึ้นกับการแปลงผัน เมื่ออัตราส่วนพื้นที่ (r_a) และเวลาเฉลี่ย (t_{res}) มีความเบี่ยงเบน ± 1 เปอร์เซ็นต์ พบว่า การใช้นิพจน์ของการแปลงผันทำให้ $|\Delta_{k_A}|$ น้อยกว่าการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยทุกค่าการแปลงผัน โดย $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าลดลงจาก 5 เปอร์เซ็นต์ไปเป็น 0.35 เปอร์เซ็นต์ เมื่อการแปลงผันมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.2 เป็น 0.99 ในกรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผัน และ $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าลดลงจาก 8 เปอร์เซ็นต์ไปเป็น 2 เปอร์เซ็นต์ เมื่อการแปลงผันมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.2 จนถึง 0.99 ในกรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย อย่างไรก็ตามการแปลผลที่ค่าการแปลงผันต่ำ จะทำให้เกิด Δ_{k_A} สูง แม้ว่าขนาดของ $k'_{est} - k'_{real}$ จะมีค่าน้อย แต่เมื่อหารด้วย k'_{real} ที่มีค่าน้อยเมื่อค่าการแปลงผันต่ำ ทำให้ Δ_{k_A} ที่ได้มีค่าสูง เช่น ที่ $X = 0.01$ กรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย $k'_{est} - k'_{real}$

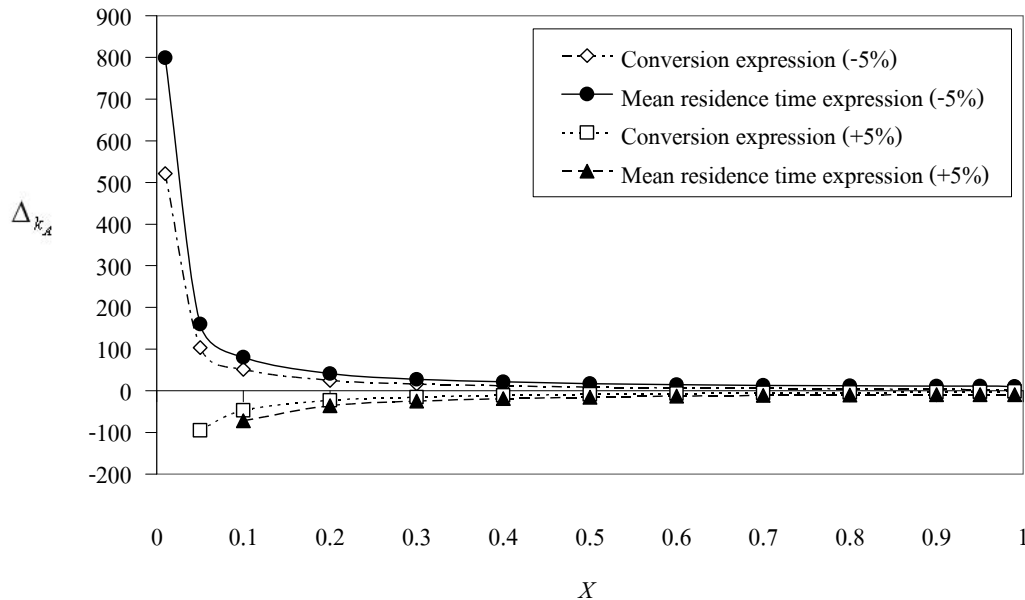
มีค่าเท่ากับ 0.03065 เมื่อ t_{res} เบี่ยงเบนไป -1 เปอร์เซ็นต์ แต่ k'_{real} มีค่าเพียง 0.02017 Δ_{k_A} จึงมีค่าสูงถึง 152 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผัน ค่าของ $|\Delta_{k_A}|$ สูงถึง 101 เปอร์เซ็นต์ ที่ $X=0.01$ ไม่ได้แสดงค่า Δ_{k_A} ในกรณีของการแปลงผลที่ใช้ t_{res} เมื่อ t_{res} เบี่ยงเบนไป +1 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องจากผลการคำนวณโดยใช้ t_{res} ทำให้เวลาเฉลี่ยมีค่าสูงกว่า 0.5 จึงไม่สามารถหา k'_{est} ได้ เพราะเมื่อมีปฏิกิริยา t_{res} ต้องน้อยกว่า 0.5 กรณีที่ $t_{res} = 0.5$ คือกรณีที่เกิดการแพร่เพียงอย่างเดียว



ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง Δ_{k_A} กับการแปลงผัน เมื่อความเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากับ ± 1 เปอร์เซ็นต์

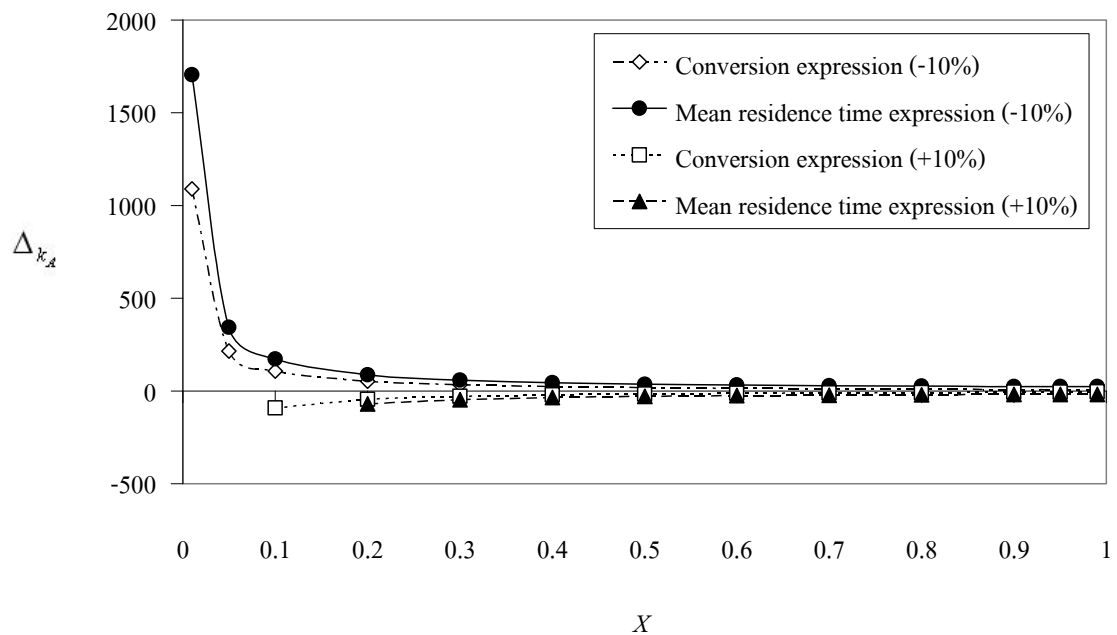
ภาพที่ 7 แสดง Δ_{k_A} เมื่อ r_a และ t_{res} มีความเบี่ยงเบน ± 5 เปอร์เซ็นต์ พบว่า $|\Delta_{k_A}|$ กรณีที่ใช้ นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยมีค่ามากกว่ากรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผันทุกค่าการแปลงผัน ในกรณีที่ ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าลดลงจาก 40 เปอร์เซ็นต์เป็น 9 เปอร์เซ็นต์ เมื่อ X มีค่าเพิ่มขึ้น จาก 0.2 เป็น 0.99 และ $|\Delta_{k_A}|$ ในกรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผัน มีค่าลดลงจาก 25 เปอร์เซ็นต์จนถึง 2 เปอร์เซ็นต์ เมื่อ X มีค่าเพิ่มขึ้น ตั้งแต่ 0.2 ไปจนถึง 0.99 ที่ค่าการแปลงผันต่ำ $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าสูงทั้งกรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผันและกรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย เมื่อค่าการแปลงผันเป็น 0.01 การใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยให้ค่าของ Δ_{k_A} สูงถึง 800 เปอร์เซ็นต์ และการใช้นิพจน์ของการแปลงผันทำให้ $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าถึง 520 เปอร์เซ็นต์ ในกรณีของการแปลงผลที่ใช้ t_{res} ที่ $X = 0.01$ และ 0.05 ไม่ได้แสดงค่า $|\Delta_{k_A}|$ เนื่องจากการคำนวณโดยใช้ t_{res} ทำให้เวลาเฉลี่ยที่เบี่ยงเบนมีค่าสูงกว่า 0.5 Δ_{k_A} ที่การแปลงผันมีค่า 0.01 ไม่ได้แสดงในภาพในกรณีของการแปลงผลที่ใช้ r_a เนื่องจากผลการคำนวณโดยใช้ r_a ทำให้การแปลงผันที่เบี่ยงเบนมีค่าต่ำกว่าศูนย์ Δ_{k_A} มีค่า

มากขึ้น เมื่อคำนวณจาก r_a และ t_{res} ที่มีความเบี่ยงเบนเพิ่มขึ้นโดยการเปรียบเทียบกับ Δ_{k_A} ในภาพที่ 6 ทั้งในกรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผันและกรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย การเพิ่มขึ้นของการเบี่ยงเบนทำให้ Δ_{k_A} เพิ่มขึ้นด้วยจำนวนเท่าเดียวกันโดยประมาณทุกค่าการแปลงผัน



ภาพที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง Δ_{k_A} กับการแปลงผัน เมื่อความเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากับ ± 5 เปอร์เซ็นต์

ภาพที่ 8 แสดง Δ_{k_A} เมื่อ r_a และ t_{res} มีความเบี่ยงเบน ± 10 เปอร์เซ็นต์ พบว่า การแปลงผันโดยใช้นิพจน์ของการแปลงผันทำให้ $|\Delta_{k_A}|$ น้อยกว่าการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยทุกค่าการแปลงผัน เมื่อการแปลงผันจริงมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วง 0.2 ถึง 0.99 $|\Delta_{k_A}|$ กรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผันมีค่าลดลงจาก 52 เปอร์เซ็นต์ไปเป็น 3.5 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ $|\Delta_{k_A}|$ กรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยมีค่าลดลงจาก 87 เปอร์เซ็นต์ไปเป็น 17 เปอร์เซ็นต์ $|\Delta_{k_A}|$ ที่การแปลงผันต่ำมีค่าสูง Δ_{k_A} มีค่าสูงถึง 1,700 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่การแปลงผันมีค่าเท่ากับ 0.01 และ $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าถึง 1,100 เปอร์เซ็นต์เมื่อการแปลงผันเป็นวิธีการใช้นิพจน์ของการแปลงผันที่การแปลงผันเดียวกัน ในกรณีที่ใช้ t_{res} $|\Delta_{k_A}|$ ไม่ได้แสดงค่าที่ $X = 0.1$ และต่ำกว่า เนื่องจาก t_{res} ที่เบี่ยงเบนมีค่าสูงกว่า 0.5 ในกรณีที่ใช้ r_a ที่ $X = 0.01$ และ 0.05 $|\Delta_{k_A}|$ ไม่ได้แสดงในภาพ เนื่องจากได้ค่าการแปลงผันที่เบี่ยงเบนต่ำกว่าศูนย์ เมื่อเปรียบเทียบกับ Δ_{k_A} ในภาพที่ 7 Δ_{k_A} มีค่ามากขึ้นประมาณสองเท่าทั้งในกรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผันและกรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย

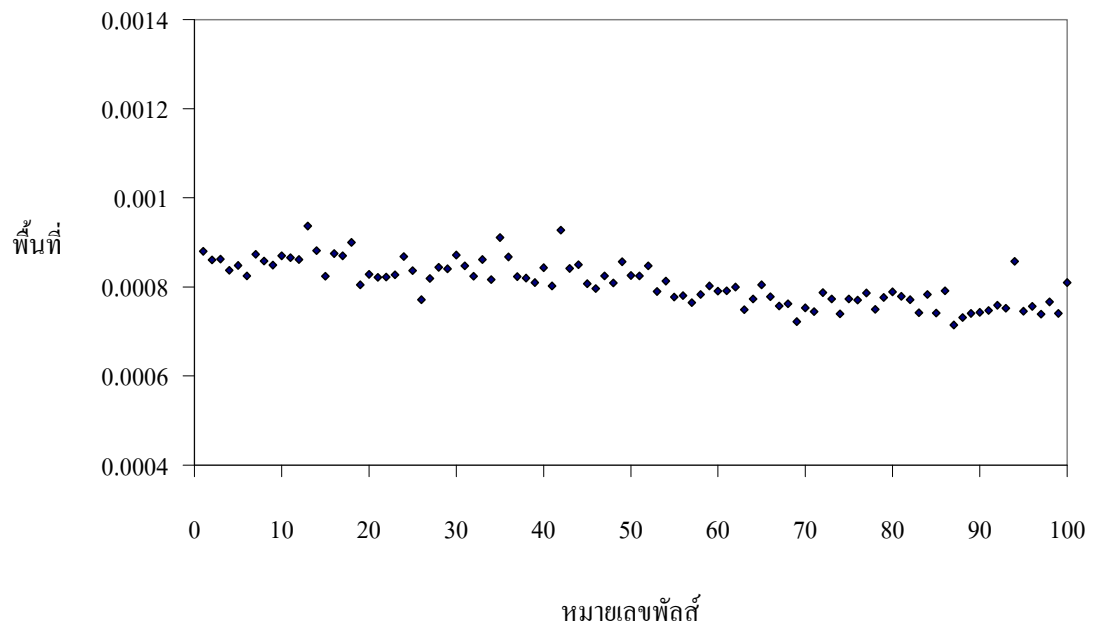


ภาพที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง Δ_{k_A} กับการเปลี่ยนแปลง เมื่อความเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากับ ± 10 เปอร์เซ็นต์

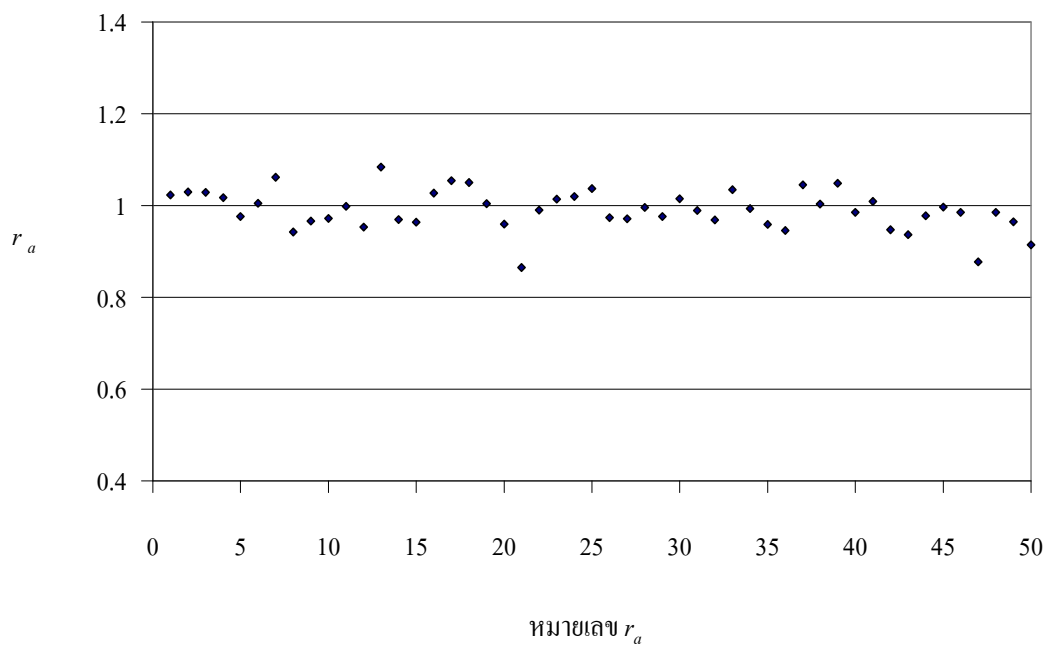
แม้ผลการวิเคราะห์จะแสดงให้เห็นว่า ที่ร้อยละการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากัน การแปลผลโดยใช้นิพจน์ของการเปลี่ยนแปลงทำให้ Δ_{k_A} น้อยกว่าการแปลผลโดยใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย แต่การเปรียบเทียบ Δ_{k_A} ในส่วนนี้ยังไม่พิจารณาถึงค่าการเบี่ยงเบนของอัตราส่วนพื้นที่และเวลาเฉลี่ยของการทดลองจริง ในหัวข้อต่อไปจึงเป็นการวิเคราะห์การเบี่ยงเบนที่เกิดขึ้นจากชุดของโค้งตอบสนองที่ได้จากการทดลอง

2. การวิเคราะห์การเบี่ยงเบนของอัตราส่วนพื้นที่และเวลาเฉลี่ย

ภาพที่ 9 แสดงพื้นที่ใต้โค้งตอบสนองจำนวน 100 พัลส์ พบว่า พื้นที่ใต้โค้งตอบสนองมีการเบี่ยงเบนและมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ผลการทดลองที่มีพื้นที่ของโค้งตอบสนองลดลงเช่นนี้ สอดคล้องกับผลการทดลองของ Roelant *et al.* (2007) ขนาดของโค้งตอบสนองที่ลดลงอาจเป็นไปได้จากหลายสาเหตุ เช่น ความดันในถังผสมก๊าซลดลง เมื่อพัลส์ก๊าซไปเรื่อยๆ หรือการใช้งานจนทำให้วาล์วพัลส์มีอุณหภูมิสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เป็นต้น จากพื้นที่ใต้โค้งตอบสนองจำนวน 100 พัลส์ สามารถหา r_a ได้ 50 ค่า ดังแสดงในภาพที่ 10 ซึ่งเห็นได้ว่า r_a มีการเบี่ยงเบนเป็นลักษณะกระจายตัวรอบค่า 1 ผลการวิเคราะห์แสดงว่า r_a มีความเบี่ยงเบนเท่ากับ ± 8.59 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์



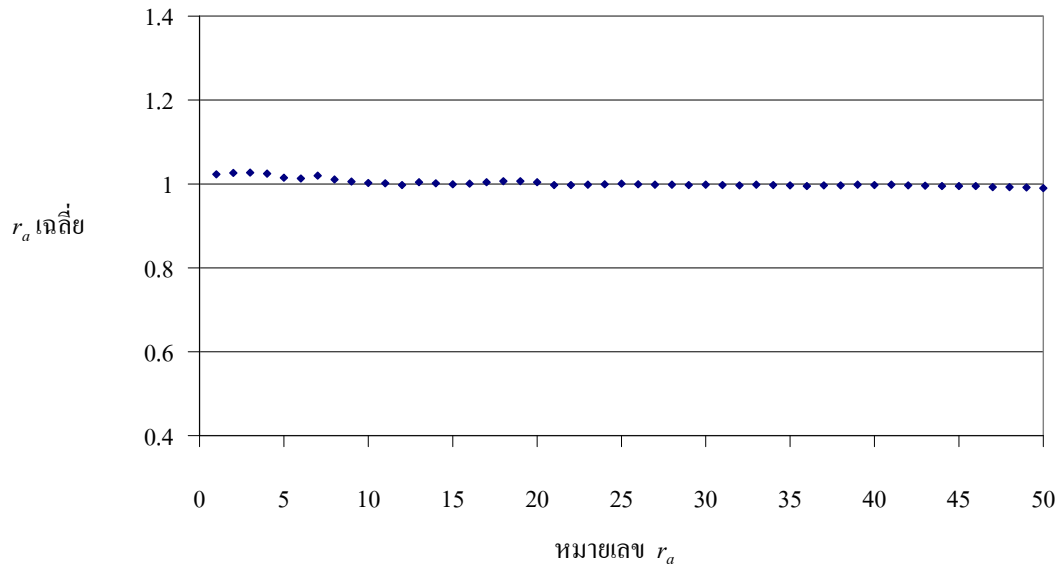
ภาพที่ 9 พื้นที่ใต้โค้งตอบสนองของพัลส์ที่ 1 – 100



ภาพที่ 10 r_a จำนวน 50 ค่า

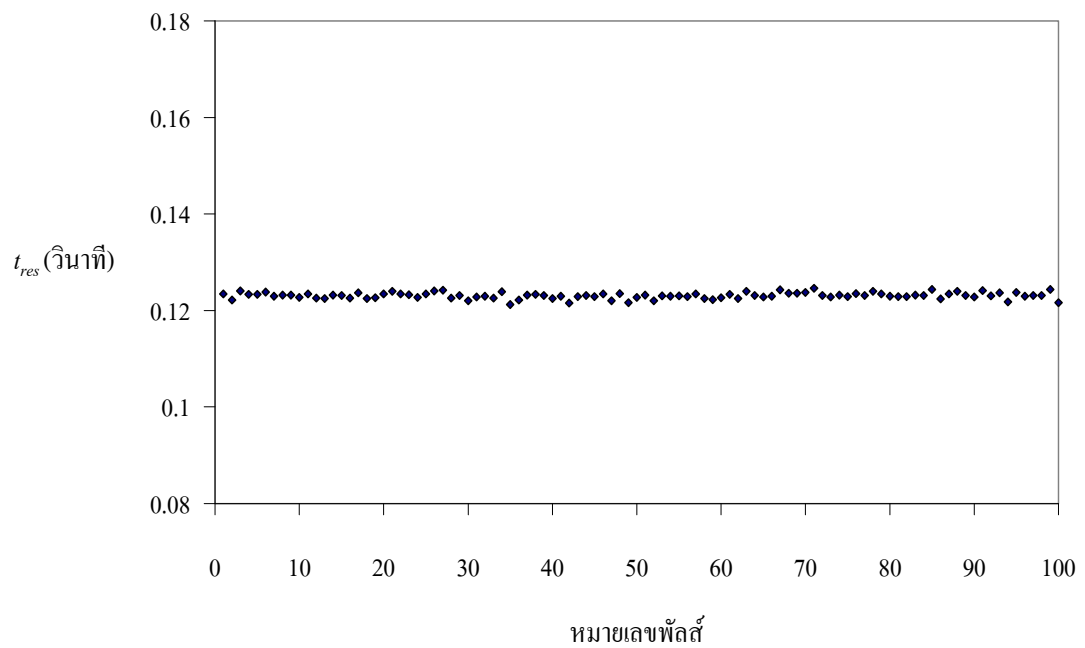
เมื่อนำ r_a ในภาพที่ 10 มาหาค่า r_a เฉลี่ย โดยเพิ่มจำนวนค่า r_a ที่นำมาเฉลี่ยตั้งแต่ 1 ถึง 50 แล้วแสดงค่า r_a เฉลี่ยที่ขึ้นกับหมายเลข r_a ในภาพที่ 11 พบว่า เมื่อจำนวน r_a ที่ใช้เฉลี่ยมากขึ้น r_a

เฉลี่ยจะเข้าใกล้ 1 มากขึ้น โดยเริ่มเข้าใกล้ 1 เมื่อใช้ r_a จำนวน 8 ค่ามาเฉลี่ย การเบี่ยงเบนของ r_a เฉลี่ยเมื่อหมายเลข r_a อยู่ระหว่าง 8 ถึง 50 มีค่าเท่ากับ ± 0.75 เปอร์เซ็นต์



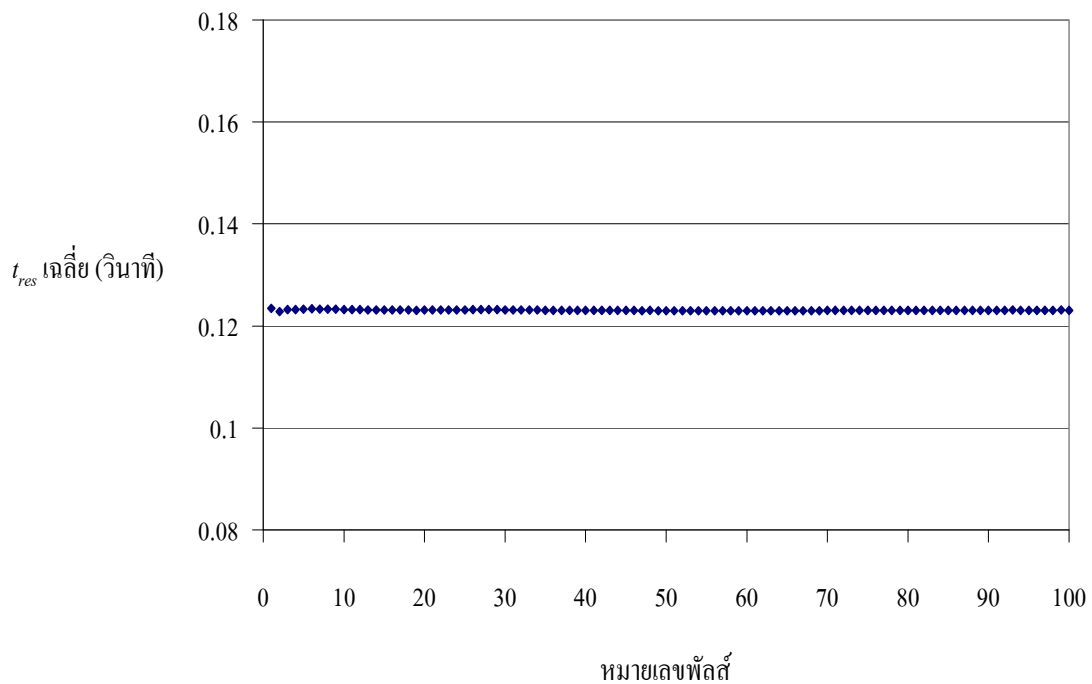
ภาพที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่าง r_a เฉลี่ยกับหมายเลข r_a

ภาพที่ 12 แสดง t_{res} จำนวน 100 พัลส์ พบว่า t_{res} มีการเบี่ยงเบนเล็กน้อย เนื่องจากความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ไม่ทำให้รูปร่างของโค้งตอบสนองเปลี่ยนแปลง (Roelant *et al.*, 2007) t_{res} ที่ต่างกันเกิดจากสัญญาณรบกวน (ดูภาพที่ 2) ภาพนี้แสดงให้เห็นว่า t_{res} มีการเบี่ยงเบน น้อยมากเมื่อเทียบกับ r_a สัญญาณรบกวนซึ่งเกิดขึ้นน้อยกว่าความไม่แน่นอนของวาล์วพัลส์ ทำให้การเบี่ยงเบนของ t_{res} มีค่าน้อย การเบี่ยงเบนของ t_{res} ที่เกิดขึ้นเท่ากับ ± 1.04 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 12_ t_{res} ของพัลส์ที่ 1 - 100

ภาพที่ 13 แสดง t_{res} เฉลี่ยที่ขึ้นกับหมายเลขพัลส์ พบว่า t_{res} เฉลี่ยมีค่าเกือบจะคงที่หรือต่างกันน้อยมากตั้งแต่จำนวน t_{res} ที่นำมาเฉลี่ยเท่ากับ 3 และมีการเบี่ยงเบนของ t_{res} เฉลี่ยน้อยมากเมื่อเทียบกับ r_a เฉลี่ย ค่าการเบี่ยงเบนของ t_{res} เฉลี่ยเท่ากับ ± 0.14 เปอร์เซ็นต์ เมื่อหมายเลขพัลส์อยู่ระหว่าง 3 ถึง 100

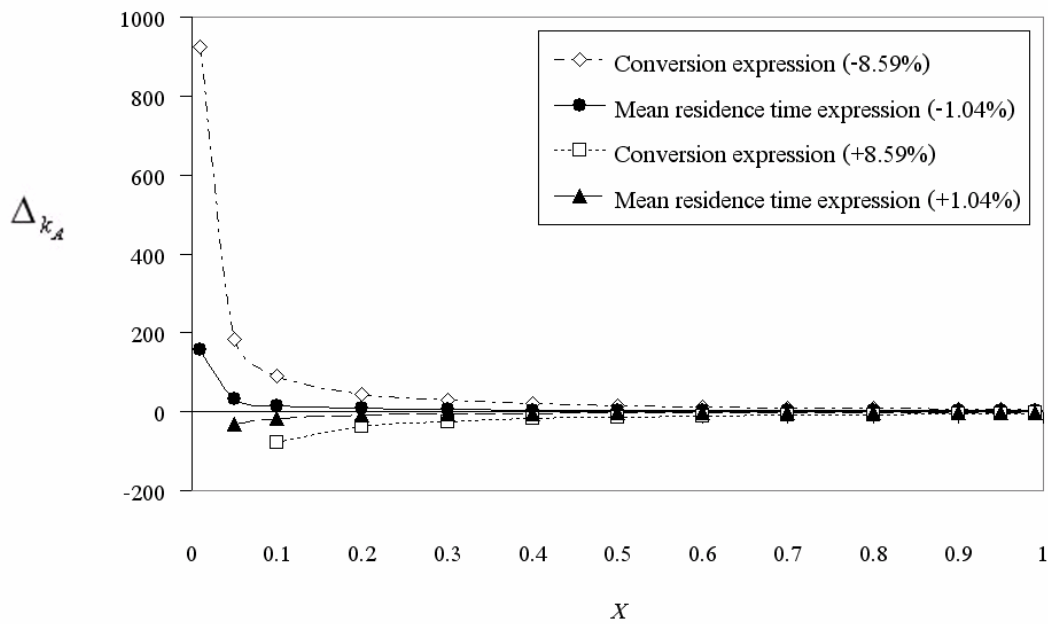


ภาพที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่าง t_{res} เฉลี่ยกับหมายเลขพัลส์

การเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} ที่วิเคราะห์ในส่วนนี้ถูกนำไปใช้ในการประมาณค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา และเปรียบเทียบ Δ_{k_A} ในหัวข้อต่อไป

3. การวิเคราะห์ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อใช้ค่าการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} จากการทดลอง

ภาพที่ 14 แสดง Δ_{k_A} เมื่อ r_a มีการเบี่ยงเบนเท่ากับ ± 8.59 และ t_{res} มีการเบี่ยงเบนเท่ากับ ± 1.04 เปอร์เซ็นต์ พบว่า Δ_{k_A} กรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย มีค่าน้อยกว่ากรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผันทุกการแปลงผัน $|\Delta_{k_A}|$ กรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยมีค่าลดลงจาก 8 เปอร์เซ็นต์ เป็น 2 เปอร์เซ็นต์ เมื่อการแปลงผันมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.20 เป็น 0.99 ในขณะที่กรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผัน $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าลดลงจาก 44 เปอร์เซ็นต์จนถึง 3 เปอร์เซ็นต์ในช่วงการแปลงผันเดียวกัน ภาพที่ 14 แสดงให้เห็นว่าผลกระทบจากความไม่แน่นอนของวาล์วพัลส์มีค่าสูง การแปลผลโค้งตอบสนองที่ใช้เวลาเฉลี่ยจะเป็นการหลีกเลี่ยงผลกระทบจากความไม่แน่นอนของวาล์วพัลส์ได้ กรณีเกิดการเบี่ยงเบนร่วมกับกรณีที่วาล์วพัลส์ทำให้แบบจำลองเบี่ยงเบนจากการอธิบายอัตราการไหลขาเข้าด้วยฟังก์ชันใดแรกเคลตาจะถูกนำมาวิเคราะห์ในหัวข้อถัดไป



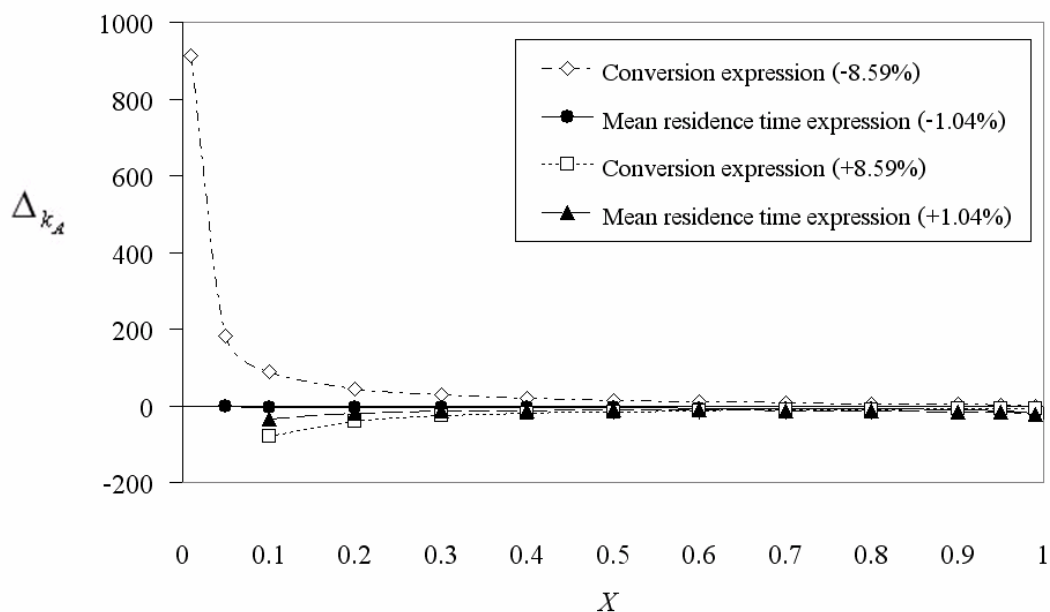
ภาพที่ 14 Δ_{k_A} เมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a เท่ากับ ± 8.59 และการเบี่ยงเบนของ t_{res} เท่ากับ ± 1.04 เปอร์เซ็นต์

4. ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อวิเคราะห์ร่วมกับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันใดแรกเคลตา

ภาพที่ 15 แสดง Δ_{k_A} กรณีเกิดการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} ร่วมกับกรณีที่วาล์วพัลส์ให้แบบจำลองเบี่ยงเบนจากฟังก์ชันใดแรกเคลตา เมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากับ ± 8.59 และ ± 1.04 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ พบว่า เมื่อใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย กรณี t_{res} เบี่ยงเบน $+1.04$ เปอร์เซ็นต์ $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับภาพที่ 14 ที่ไม่ได้วิเคราะห์ร่วมกับกรณีที่แบบจำลองอัตราการไหลขาเข้าเบี่ยงเบนจากฟังก์ชันใดแรกเคลตา ที่การแปลงผันเท่ากับ 0.2 $|\Delta_{k_A}|$ มีค่า 17 เปอร์เซ็นต์ และลดลงจนเป็น 8 เปอร์เซ็นต์ที่การแปลงผันเท่ากับ 0.7 จากนั้นเพิ่มขึ้นไปเป็น 12 เปอร์เซ็นต์ที่การแปลงผันเท่ากับ 0.99 ในขณะที่กรณี t_{res} เบี่ยงเบน -1.04 เปอร์เซ็นต์ $|\Delta_{k_A}|$ ในภาพนี้มีค่าใกล้เคียงกับกรณีเบี่ยงเบน -1.04 เปอร์เซ็นต์ในภาพที่ 14 แต่เครื่องหมายตรงกันข้าม คือ $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าตั้งแต่ 2 จนถึง 8 เปอร์เซ็นต์ที่การแปลงผันมีค่าตั้งแต่ 0.20 จนถึง 0.99

$|\Delta_{k_A}|$ ที่ได้จากการใช้นิพจน์ของการแปลงผัน มีค่าใกล้เคียงกับค่า $|\Delta_{k_A}|$ ในภาพที่ 14 เมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a เท่ากับ $+8.59$ เปอร์เซ็นต์ $|\Delta_{k_A}|$ ในภาพที่ 15 มีค่าลดลงจาก 44 เปอร์เซ็นต์ไปเป็น 2 เปอร์เซ็นต์ ที่ค่าการแปลงผันจริงเพิ่มขึ้นจาก 0.02 ไปเป็น 0.99 โดยที่ $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าเพิ่มขึ้น

จากค่า $|\Delta_{k_A}|$ ในภาพที่ 14 เล็กน้อย และเมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a เท่ากับ -8.59 เปอร์เซ็นต์ $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าลดลงจากค่า $|\Delta_{k_A}|$ ในภาพที่ 14 เล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบ Δ_{k_A} จากการแปลผลด้วยวิธีการใช้นิพจน์ของการแปลงผันกับ Δ_{k_A} จากการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่กักขังอยู่ในปฏิกรณ์ พบว่า Δ_{k_A} จากการแปลผลโดยวิธีการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยมีค่าน้อยกว่า ยกเว้นที่การแปลงผันมีค่าตั้งแต่ 0.90 หรือมากกว่า



ภาพที่ 15 Δ_{k_A} กรณีไม่ใช้ฟังก์ชันใดแรกเคลตา เมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a เท่ากับ ± 8.59 และการเบี่ยงเบนของ t_{res} เท่ากับ ± 1.04 เปอร์เซ็นต์

ผลการคำนวณความคลาดเคลื่อนของการประมาณค่าพารามิเตอร์เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันในกรณีไม่ใช้ฟังก์ชันใดแรกเคลตา แสดงว่าความคลาดเคลื่อนเกิดจากการเบี่ยงเบนของ r_a เป็นหลัก ในขณะที่การเบี่ยงเบนของ t_{res} ไม่ทำให้การประมาณค่าพารามิเตอร์คลาดเคลื่อนมากไปกว่ากรณีไม่ใช้ฟังก์ชันใดแรกเคลตาเมื่อการแปลผลเป็นวิธีการใช้เวลาเฉลี่ย ทั้งนี้เนื่องจากความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ทำให้การเบี่ยงเบนของ r_a มีค่าสูง แต่สัญญาณรบกวนที่ส่งผลกระทบต่อ t_{res} มีค่าต่ำ การแปลผลโค้งตอบสนองโดยวิธีการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยจะทำให้ประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ถูกต้องมากกว่าวิธีการใช้นิพจน์การแปลงผัน อย่างไรก็ตามนักวิจัยควรหลีกเลี่ยงการแปลผลข้อมูลที่ค่าการแปลงผันต่ำ เนื่องจากสภาวะดังกล่าวอาจเกิดความคลาดเคลื่อนของการประมาณค่าพารามิเตอร์สูง

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

การเปรียบเทียบระดับของผลกระทบที่มีต่อการแปลผลข้อมูลที่ใช้สัญญาณการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ย โดยการเปรียบเทียบ Δ_{k_A} จากการใช้นิพจน์การแปลงผันและ Δ_{k_A} จากการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย เมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} เท่ากัน พบว่า Δ_{k_A} ที่ได้จากการประมาณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาด้วยวิธีการใช้นิพจน์การแปลงผันมีค่าน้อยกว่าการประมาณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาด้วยวิธีการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย และค่าของ Δ_{k_A} เพิ่มขึ้นตามร้อยละของการเบี่ยงเบนที่เพิ่มขึ้นด้วยจำนวนเท่าที่เท่ากันโดยประมาณ เมื่อวิเคราะห์การเบี่ยงเบนของโค้งตอบสนองจากการทดลอง พบว่า r_a มีการเบี่ยงเบน $\pm 8.59\%$ และ t_{res} มีการเบี่ยงเบน $\pm 1.04\%$ ผลการเปรียบเทียบ Δ_{k_A} จากการใช้นิพจน์การแปลงผันและการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย โดยที่การเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} มาจากการวิเคราะห์การเบี่ยงเบนของโค้งตอบสนองจากการทดลอง แสดงให้เห็นว่า Δ_{k_A} ที่ได้จากการประมาณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาด้วยวิธีการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยมีค่าน้อยกว่าการประมาณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาด้วยวิธีการใช้นิพจน์การแปลงผัน เมื่อการแปลงผันมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.20 ไปเป็น 0.99 $|\Delta_{k_A}|$ กรณีที่ใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยมีค่าลดลงจาก 8 เปอร์เซ็นต์ เป็น 2 เปอร์เซ็นต์ และกรณีที่ใช้นิพจน์ของการแปลงผัน $|\Delta_{k_A}|$ มีค่าลดลงจาก 44 เปอร์เซ็นต์ จนถึง 3 เปอร์เซ็นต์

ส่วนการเปรียบเทียบ Δ_{k_A} จากการใช้นิพจน์การแปลงผันและ Δ_{k_A} จากการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย เมื่อการเบี่ยงเบนของ r_a และ t_{res} มาจากการวิเคราะห์การเบี่ยงเบนของโค้งตอบสนอง กรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ได้อธิบายด้วยฟังก์ชันใดแรกเดลตา พบว่า Δ_{k_A} ที่ได้จากการประมาณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาด้วยวิธีการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยมีค่าน้อยกว่า Δ_{k_A} ที่ได้จากการประมาณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาด้วยวิธีการใช้นิพจน์การแปลงผันเช่นเดียวกับกรณีที่พิจารณาการเบี่ยงเบนของโค้งตอบสนองเพียงอย่างเดียว

การวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า ผลกระทบของสัญญาณรบกวนมีค่าต่ำ เมื่อเทียบกับความไม่แน่นอนของวาล์วพัลส์ ดังนั้นการแปลผลข้อมูลจึงควรใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยเพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบของความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์

ข้อเสนอแนะ

ผลการวิเคราะห์ผลกระทบของสัญญาณรบกวนและความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ แสดงให้เห็นว่าการแปลผลโค้งตอบสนองโดยวิธีการใช้นิพจน์การแปลงผันเกิดความคลาดเคลื่อน น้อยกว่าวิธีการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย หากร้อยละการเบี่ยงเบนของ r_d และ t_{res} เท่ากัน ดังนั้น การพัฒนาตัวพัลส์ที่ทำให้ความไม่แน่นอนของขนาดพัลส์ของก๊าซที่ฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ลดลง เมื่อ การเบี่ยงเบนของ r_d ลดลง การประมาณค่าพารามิเตอร์โดยวิธีการใช้นิพจน์การแปลงผันจะ สามารถใช้งานได้

การทดลองในงานวิจัยนี้ตั้งอยู่บนสมมติฐานที่ว่า ผู้วิจัยไม่สามารถทำการทดลองมากกว่า หนึ่งพัลส์ได้ การวิเคราะห์โดยใช้โค้งเฉลี่ยจากหลายพัลส์จะทำให้ได้ผลลัพธ์ที่เป็นประโยชน์ กว้างขวางขึ้น

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- ก่อพงศ์ หงษ์ศรี. 2547. การวิเคราะห์เชิงทฤษฎีของแบบจำลองปฏิกรณ์แบบชนิดโซนบางสำหรับ
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- พิชามาศ ดันเต็ก. 2549. การวิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันไดเรกเตลตาในแบบจำลองแบบ
โดยการจำลองแบบเชิงตัวเลข. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- ยุทธจักร บุญนำพา. 2548. การใช้งานได้ของฟังก์ชันไดเรกเตลตาสำหรับการอธิบายอัตราการไหล
ขาเข้าในแบบจำลองผลตอบสนองแบบ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัย
เกษตรศาสตร์
- Anderssen, A. S. and E. T White 1971. Parameter estimation by the weighted moments method.
Chem. Eng. Sci. 26: 1203-1221.
- Cunningham, R.E. and R.J.J. Williams. 1980. **Diffusion in gas and porous media.** Plenum
Press, New York. *Cited by* Phanawadee, P. 1997. **Theory and methodology of TAP
Knudsen pulse response experiments.** Ph.D. thesis, Washington Univ., Saint Louis,
Missouri.
- Gleaves, J. T., J. R. Ebner and T. C. Kuechler. 1988. Temporal Analysis of Products (TAP) – A
unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution. **Catal. Rew. Sci.
Eng.** 30-(1): 49-116.
- Gleaves, J. T., G. S Yablonskii, P. Phanawadee and Y. Schuurman. 1997. TAP-2: An
interrogative kinetic approach. **Appl. Catal. A: General.** 160: 55-88.
- Keipert, O. P. and M. Baerns. 1998. Determination of the intracrystalline diffusion coefficient of
alkanes in H-ZSM-5 zeolite by a transient technique using the temporal-analysis-of
product (TAP) reactor. **Chem. Eng. Sci.** 53: 3623-3634.

- Phanawadee, P. 1997. **Theory and methodology of TAP Knudsen pulse response experiments.** Ph.D. thesis, Washington Univ., Saint Louis, Missouri.
- Roelant, R., D. Constales, G. S. Yablonsky, R. V. Keer, M. A. Rude and G. B. Marin. 2007. Noise in temporal analysis of products (TAP) pulse responses. **Catal. Today.** 121: 269-281.
- Rothaemel, M. and M. Baerns. 1996. Modeling and simulation of transient adsorption and reaction in vacuum using the temporal analysis of products reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.** 35: 1556-1565.
- Soick, M., D. Wolf and M. Baerns. 2000. Determination of kinetic parameters for complex heterogeneous catalytic reaction by numerical evaluation of TAP experiment. **Chem. Eng. Sci.** 55: 2875-2882.
- Svoboda, G. D., J. T. Gleaves, P. L. Mills. 1992. New method for studying the pyrolysis of VPE/CVD Precursors under vacuum condition. Application to trimethylantimony and tetramethyltin. **Ind. Eng. Chem. Res.** 31: 19-29.
- Tantake P., P. Phanawadee, Y. Boonnumpha and J. Limtrakul. 2007. Comparison between regression analysis and moment analysis for transport and kinetic parameter estimation in TAP experiments under a non-ideal inlet condition. **Catal. Today.** 121: 261-268.
- Yablonsky, G. S., S. O. Shektman, P. Phanawadee and J. T. Gleaves. 2001. General expression for primary characterization of catalyst activity TAP pulse response experiment. **Catal. Today.** 64: 227-231.
- Zou, B., M. P. Dudukovic and P. L. Mills. 1993. Modelling of evacuated pulse microreactor. **Chem. Eng. Sci.** 48: 2345-2355.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตารางแสดงพื้นที่ได้โคงตอบสนอง r_a , r_a เฉลี่ย, t_{res} และ t_{res} เฉลี่ย ที่คำนวณจากโคง
ตอบสนองในการทดลอง 100 พัลส์

ตารางผนวกที่ ก1 พื้นที่ได้โคงตอบสนอง t_{res} และ t_{res} เฉลี่ยที่คำนวณจากโคงตอบสนองใน
การทดลอง 100 พัลส์

หมายเลขพัลส์	พื้นที่ได้โคงตอบสนอง	t_{res} (วินาที)	t_{res} เฉลี่ย (วินาที)
1	0.000880	0.12341	0.12341
2	0.000861	0.12220	0.12280
3	0.000862	0.12402	0.12321
4	0.000838	0.12331	0.12324
5	0.000849	0.12335	0.12326
6	0.000825	0.12380	0.12335
7	0.000873	0.12295	0.12329
8	0.000858	0.12318	0.12328
9	0.000849	0.12317	0.12327
10	0.000870	0.12274	0.12321
11	0.000866	0.12344	0.12323
12	0.000862	0.12258	0.12318
13	0.000936	0.12251	0.12313
14	0.000882	0.12322	0.12313
15	0.000824	0.12310	0.12313
16	0.000875	0.12255	0.12310
17	0.000870	0.12368	0.12313
18	0.000900	0.12251	0.12310
19	0.000805	0.12264	0.12307
20	0.000828	0.12345	0.12309
21	0.000821	0.12394	0.12313
22	0.000823	0.12339	0.12314
23	0.000828	0.12326	0.12315

ตารางผนวกที่ ก1 (ต่อ)

หมายเลขพัลส์	พื้นที่ใต้โค้งตอบสนอง	t_{res} (วินาที)	t_{res} เฉลี่ย (วินาที)
24	0.000869	0.12272	0.12313
25	0.000836	0.12342	0.12314
26	0.000771	0.12402	0.12318
27	0.000819	0.12421	0.12321
28	0.000844	0.12259	0.12319
29	0.000840	0.12310	0.12319
30	0.000872	0.12205	0.12315
31	0.000847	0.12281	0.12314
32	0.000824	0.12292	0.12313
33	0.000862	0.12258	0.12312
34	0.000817	0.12390	0.12314
35	0.000911	0.12121	0.12308
36	0.000867	0.12218	0.12306
37	0.000823	0.12323	0.12306
38	0.000820	0.12337	0.12307
39	0.000809	0.12308	0.12307
40	0.000844	0.12246	0.12306
41	0.000803	0.12299	0.12305
42	0.000928	0.12156	0.12302
43	0.000841	0.12290	0.12302
44	0.000850	0.12313	0.12302
45	0.000808	0.12290	0.12302
46	0.000796	0.12344	0.12303
47	0.000825	0.12202	0.12300

ตารางผนวกที่ ก1 (ต่อ)

หมายเลขพัลส์	พื้นที่ใต้โค้งตอบสนอง	t_{res} (วินาที)	t_{res} เฉลี่ย (วินาที)
48	0.000809	0.12353	0.12302
49	0.000856	0.12161	0.12299
50	0.000826	0.12271	0.12298
51	0.000825	0.12320	0.12299
52	0.000847	0.12200	0.12297
53	0.000790	0.12306	0.12297
54	0.000813	0.12298	0.12297
55	0.000778	0.12303	0.12297
56	0.000781	0.12289	0.12297
57	0.000765	0.12346	0.12298
58	0.000784	0.12247	0.12297
59	0.000803	0.12224	0.12296
60	0.000791	0.12263	0.12295
61	0.000791	0.12338	0.12296
62	0.000800	0.12251	0.12295
63	0.000749	0.12397	0.12297
64	0.000773	0.12309	0.12297
65	0.000805	0.12278	0.12297
66	0.000778	0.12292	0.12296
67	0.000757	0.12432	0.12298
68	0.000762	0.12355	0.12299
69	0.000723	0.12361	0.12300
70	0.000753	0.12376	0.12301
71	0.000745	0.12457	0.12303

ตารางผนวกที่ ก1 (ต่อ)

หมายเลขพัลส์	พื้นที่ใต้โค้งตอบสนอง	t_{res} (วินาที)	t_{res} เฉลี่ย (วินาที)
72	0.000787	0.12309	0.12304
73	0.000773	0.12282	0.12303
74	0.000740	0.12318	0.12303
75	0.000773	0.12286	0.12303
76	0.000771	0.12348	0.12304
77	0.000786	0.12312	0.12304
78	0.000750	0.12394	0.12305
79	0.000777	0.12342	0.12306
80	0.000789	0.12294	0.12305
81	0.000779	0.12290	0.12305
82	0.000772	0.12285	0.12305
83	0.000742	0.12317	0.12305
84	0.000783	0.12313	0.12305
85	0.000741	0.12438	0.12307
86	0.000792	0.12240	0.12306
87	0.000715	0.12343	0.12306
88	0.000731	0.12400	0.12307
89	0.000740	0.12315	0.12308
90	0.000743	0.12281	0.12307
91	0.000748	0.12411	0.12308
92	0.000759	0.12300	0.12308
93	0.000752	0.12365	0.12309
94	0.000857	0.12179	0.12308
95	0.000746	0.12371	0.12308

ตารางผนวกที่ ก1 (ต่อ)

หมายเลขพัลส์	พื้นที่ใต้โค้งตอบสนอง	t_{res} (วินาที)	t_{res} เฉลี่ย (วินาที)
96	0.000757	0.12299	0.12308
97	0.000739	0.12315	0.12308
98	0.000766	0.12309	0.12308
99	0.000741	0.12440	0.12310
100	0.000810	0.12162	0.12308

ตารางผนวกที่ ก2 r_a และ r_a เฉลี่ยที่คำนวณจากโค้งตอบสนองในการทดลอง 100 พัลส์

หมายเลข r_a	r_a	r_a เฉลี่ย
1	1.0227	1.0227
2	1.0292	1.0260
3	1.0288	1.0269
4	1.0176	1.0246
5	0.9762	1.0149
6	1.0047	1.0132
7	1.0617	1.0201
8	0.9422	1.0104
9	0.9660	1.0054
10	0.9720	1.0021
11	0.9982	1.0017
12	0.9527	0.9977
13	1.0842	1.0043
14	0.9697	1.0018
15	0.9637	0.9993

ตารางผนวกที่ ก2 (ต่อ)

หมายเลข r_a	r_a	r_a เฉลี่ย
16	1.0275	1.0011
17	1.0546	1.0042
18	1.0504	1.0068
19	1.0042	1.0066
20	0.9595	1.0043
21	0.8651	0.9977
22	0.9897	0.9973
23	1.0144	0.9980
24	1.0196	0.9989
25	1.0367	1.0004
26	0.9736	0.9994
27	0.9712	0.9984
28	0.9957	0.9983
29	0.9765	0.9975
30	1.0151	0.9981
31	0.9891	0.9978
32	0.9687	0.9969
33	1.0346	0.9981
34	0.9935	0.9979
35	0.9592	0.9968
36	0.9460	0.9954
37	1.0450	0.9967
38	1.0029	0.9969
39	1.0482	0.9982

ตารางผนวกที่ ก2 (ต่อ)

หมายเลข r_a	r_a	r_a เฉลี่ย
40	0.9848	0.9979
41	1.0091	0.9982
42	0.9477	0.9970
43	0.9362	0.9955
44	0.9779	0.9951
45	0.9965	0.9952
46	0.9853	0.9950
47	0.8773	0.9925
48	0.9856	0.9923
49	0.9649	0.9918
50	0.9146	0.9902

ภาคผนวก ข

ตารางแสดง Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันและ
นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ

ตารางผนวกที่ ข1 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 1\%$ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลง
ผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
-1	0.01	100.670	151.972
	0.05	19.994	30.523
	0.1	9.904	15.347
	0.2	4.848	7.769
	0.3	3.152	5.253
	0.4	2.294	4.006
	0.5	1.767	3.269
	0.6	1.403	2.790
	0.7	1.127	2.463
	0.8	0.897	2.238
	0.9	0.676	2.092
	0.95	0.546	2.049
	0.99	0.380	2.031
+1	0.01	-99.008	-
	0.05	-19.665	-29.797
	0.1	-9.742	-14.979
	0.2	-4.770	-7.580
	0.3	-3.102	-5.124
	0.4	-2.258	-3.906
	0.5	-1.740	-3.186
	0.6	-1.382	-2.717
	0.7	-1.111	-2.397
	0.8	-0.884	-2.176

ตารางผนวกที่ ข1 (ต่อ)

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
+1	0.9	-0.667	-2.033
	0.95	-0.540	-1.989
	0.99	-0.375	-1.971

ตารางผนวกที่ ข2 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 5\%$ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
-5	0.01	520.864	798.690
	0.05	103.430	160.447
	0.1	51.223	80.696
	0.2	25.066	40.875
	0.3	16.289	27.662
	0.4	11.845	21.113
	0.5	9.121	17.245
	0.6	7.237	14.736
	0.7	5.807	13.028
	0.8	4.615	11.859
	0.9	3.473	11.112
	0.95	2.804	10.893
	0.99	1.946	10.808
+5	0.01	-	-
	0.05	-95.199	-
	0.1	-47.169	-71.465

ตารางผนวกที่ ข2 (ต่อ)

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
+5	0.2	-23.106	-36.144
	0.3	-15.034	-24.417
	0.4	-10.948	-18.598
	0.5	-8.443	-15.154
	0.6	-6.712	-12.911
	0.7	-5.398	-11.374
	0.8	-4.302	-10.309
	0.9	-3.250	-9.609
	0.95	-2.632	-9.394
	0.99	-1.833	-9.303

ตารางผนวกที่ ข3 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 10\%$ เมื่อใช้นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
-10	0.01	1089.190	1706.129
	0.05	216.241	342.845
	0.1	107.063	172.501
	0.2	52.360	87.456
	0.3	34.004	59.246
	0.4	24.709	45.274
	0.5	19.009	37.031
	0.6	15.068	31.695
	0.7	12.076	28.078

ตารางผนวกที่ ข3 (ต่อ)

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
-10	0.8	9.582	25.619
	0.9	7.197	24.072
	0.95	5.802	23.631
	0.99	4.017	23.465
+10	0.01	-	-
	0.05	-	-
	0.1	-90.758	-
	0.2	-44.481	-68.323
	0.3	-28.956	-46.120
	0.4	-21.099	-35.097
	0.5	-16.284	-28.567
	0.6	-12.956	-24.308
	0.7	-10.431	-21.381
	0.8	-8.324	-19.340
	0.9	-6.301	-17.984
	0.95	-5.108	-17.556
	0.99	-3.566	-17.369

ตารางผนวกที่ ข4 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a ที่เบี่ยงเบน $\pm 8.59\%$ และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 1.04\%$ เมื่อใช้
นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
-8.59 (r_a) หรือ	0.01	923.735	158.132
-1.04 (t_{res})	0.05	183.403	31.759

ตารางผนวกที่ ข4 (ต่อ)

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
-8.59 (r_a) หรือ -1.04 (t_{res})	0.1	90.812	15.969
	0.2	44.420	8.084
	0.3	28.853	5.466
	0.4	20.971	4.169
	0.5	16.137	3.401
	0.6	12.795	2.903
	0.7	10.258	2.563
	0.8	8.143	2.329
	0.9	6.120	2.177
	0.95	4.935	2.132
	0.99	3.419	2.114
+8.59 (r_a) หรือ +1.04 (t_{res})	0.01	-	-
	0.05	-	-30.973
	0.1	-78.804	-15.571
	0.2	-38.617	-7.880
	0.3	-25.135	-5.327
	0.4	-18.312	-4.060
	0.5	-14.130	-3.311
	0.6	-11.240	-2.824
	0.7	-9.046	-2.492
	0.8	-7.216	-2.262
	0.9	-5.460	-2.113
	0.95	-4.425	-2.068
	0.99	-3.087	-2.049

ตารางผนวกที่ ข5 Δ_{k_A} ที่คำนวณจาก r_a ที่เบี่ยงเบน $\pm 8.59\%$ และ t_{res} ที่เบี่ยงเบน $\pm 1.04\%$ เมื่อ
ใช้นิพจน์ของการแปลงผันและนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ค่าการแปลงผันต่างๆ
กรณีไม่ใช่ฟังก์ชันไดเรกเตลตา

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
-8.59 (r_a) หรือ -1.04 (t_{res})	0.01	913.800	-
	0.05	180.653	0.125
	0.1	88.960	-0.961
	0.2	43.018	-1.581
	0.3	27.602	-1.874
	0.4	19.797	-2.109
	0.5	15.010	-2.352
	0.6	11.700	-2.641
	0.7	9.188	-3.027
	0.8	7.093	-3.611
	0.9	5.090	-4.702
	0.95	3.917	-5.866
	0.99	2.416	-8.620
-8.59 (r_a) หรือ -1.04 (t_{res})	0.01	-	-
	0.05	-	-
	0.1	-79.010	-31.733
	0.2	-39.212	-17.132
	0.3	-25.862	-12.369
	0.4	-19.105	-10.093
	0.5	-14.963	-8.846
	0.6	-12.101	-8.161
	0.7	-9.929	-7.872
	0.8	-8.117	-7.976

ตารางผนวกที่ ข5 (ต่อ)

การเบี่ยงเบน (%)	X	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ การแปลงผัน	Δ_{k_A} เมื่อใช้นิพจน์ของ เวลาเฉลี่ย
-8.59 (r_a)	0.9	-6.377	-8.723
หรือ	0.95	-5.352	-9.746
-1.04 (t_{res})	0.99	-4.027	-12.346

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นางสาวศนิ อรรถะพันธุ์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 23 มีนาคม 2520
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
ประวัติการศึกษา	วศ.บ. (วิศวกรรมเคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (พ.ศ. 2545)
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	นิสิตปริญญาโท
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์