บทที่ 2
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์

2.1.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา [1]

การเกิดปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์ประกอบด้วย 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากเฟสของไหลผ่านชั้นฟิล์มรอบนอกตัวเร่งปฏิกิริยา (External diffusion) ไปยังผิวนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal pore diffusion)
3. การถูกดูดซับ (Adsorption) ของสารตั้งต้นบนตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. การทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface reaction) กลายเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลไกที่สำคัญ คือ

   4.1 กลไกแบบ Langmuir-Hinshellwood เป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ในกรณีที่มีสารตั้งต้น 2 ชนิด สามารถแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$A+s \rightleftharpoons A\text{-}s \quad (2.1)$$

$$B+s \rightleftharpoons B\text{-}s \quad (2.2)$$

$$A\text{-}s + B\text{-}s \rightleftharpoons C\text{-}s + s \quad (2.3)$$

$$C\text{-}s \rightleftharpoons C+s \quad (2.4)$$

   4.2 กลไกแบบ Eley-Rideal เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นสองชนิดซึ่งสารตั้งต้นชนิดหนึ่งถูกดูดซับอยู่บนตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่โมเลกุลของสารตั้งต้นอีกชนิดหนึ่งอยู่ในสภาวะแก๊ส เช่น ในกรณีที่มีสารตั้งต้นสองชนิดอาจแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$A+s \rightleftharpoons A\text{-}s \quad (2.5)$$

$$A\text{-}s + B \rightleftharpoons C\text{-}s + s \quad (2.6)$$

$$C\text{-}s \rightleftharpoons C+s \quad (2.7)$$

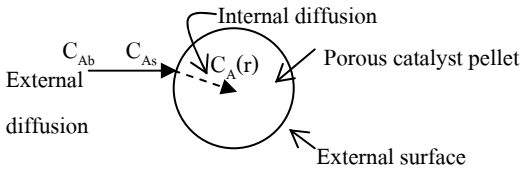
5. การคายซับ (Desorption) ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากตำแหน่งว่องไว
6. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนภายในของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ผ่านชั้นฟิล์มรอบนอกตัวเร่งปฏิกิริยาออกไปยังเฟสของไหล

2.1.2 ผลของการถ่ายโอนมวลและความร้อนที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา [1-3]

2.1.2.1 การถ่ายโอนมวลสาร

การถ่ายโอนมวลสารที่เกิดขึ้นในระบบปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

1. การถ่ายโอนมวลสารโดยการแพร่ของสารตั้งต้นจากเฟสของไหลมายังพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External diffusion mass transfer)
2. การถ่ายโอนมวลสารโดยการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปยังรูพรุนภายในตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal diffusion mass transfer)



รูปที่ 2.1 แสดงการถ่ายโอนมวลสารสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา

การเคลื่อนที่ของสารตั้งต้นจากเฟสของไหลเข้าไปทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งว่องไวในรูพรุนภายในของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สารตั้งต้นมีความเข้มข้นลดลงตามระยะทางที่เคลื่อนที่ผ่าน 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 อัตราเร็ว

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

2.1.2.2 ผลของการถ่ายโอนความร้อน (Effect of heat transfer)

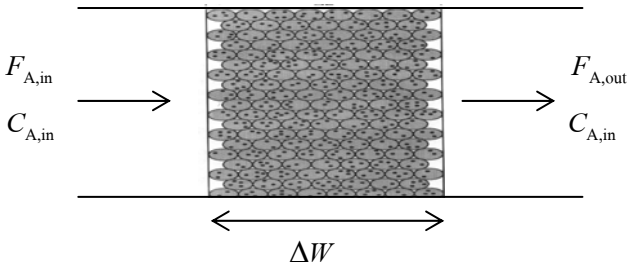
ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วยตัวรองรับ เช่น Al_2O_3, SiO_2 ซึ่งโดยทั่วไปตัวรองรับมักมีเป็นสารที่มีคุณสมบัติด้านการนำความร้อนไม่ดี ในกรณีที่มีปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างรุนแรงเกิดขึ้น (เอนทาลปีของปฏิกิริยามีค่ามากเมื่อเทียบกับค่าความจุความร้อนของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์) ภายในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติการนำความร้อนไม่ดีเหล่านี้ 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%) ซึ่งทำให้อนุมาณได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันตลอดชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเราสามารถวัดอัตราการไหลเชิงปริมาตรที่ผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ณ ปากทางเข้าและปากออกของเครื่องปฏิกรณ์ได้ ดังนั้นเมื่อทราบปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ก็จะสามารถคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อหน่วยมวลของตัวเร่งปฏิกิริยาได้
สมการสมดุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์ในรูปที่ 2.2 เป็นดังนี้

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

ภายใต้สภาวะคงตัวไม่มีการสะสมของสาร A ในระบบ สามารถเขียนสมการสมดุลโมลได้ดังนี้

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

และสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$-r_A = (F_{A0} - F_{Ae})/\Delta W \qquad (2.10)$$

สมการที่ (2.10) สามารถเขียนสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปของค่าการแปลงผันและอัตราการไหลได้ดังสมการที่ (2.11)

$$-r_A = (F_{A0}X)/\Delta W = (C_{A0}v_{A0}X)/\Delta W \qquad (2.11)$$

สำหรับปฏิกิริยาไม่ผันกลับสามารถหาอันดับปฏิกิริยาโดยใช้ข้อมูลที่ได้จากอนุพันธ์ของความเข้มข้นเทียบกับเวลา ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยา (2.12)

$$A + B \longrightarrow \text{ผลิตภัณฑ์} \qquad (2.12)$$

ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด และสามารถเขียนสมการอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามกฎอัตราได้ดังนี้

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

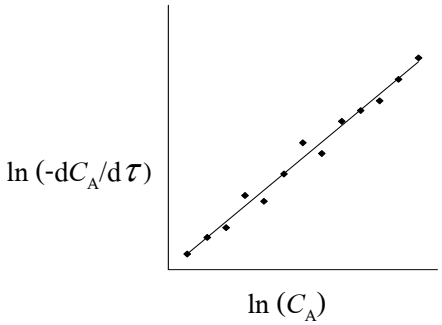
การหาอันดับปฏิกิริยาสามารถทำได้โดย กำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งคงที่ จากนั้นหาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวที่เหลือ ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการหาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสาร A โดยให้ความเข้มข้นของสาร B คงที่ สามารถเขียนสมการรวมระหว่างสมการแสดงอัตราเร็วและสมการสมดุลโมล ได้ดังนี้

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

โดย k' คือ kC_B^b

เมื่อใส่ลอการิทึมในสมการ (2.14) สามารถเขียนสมการให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้ดังนี้

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



รูปที่ 2.3 แสดงการหาอันดับปฏิกิริยาโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล

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

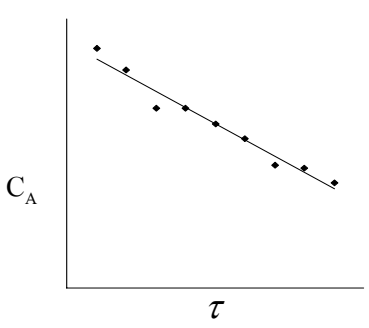
2.2.1.2 วิธีอินทิกรัล (Integral method)

การหาอันดับปฏิกิริยาโดยวิธีอินทิกรัลทำได้โดยสมมติอันดับปฏิกิริยาและเขียนสมการสมดุลโมลซึ่งสอดคล้องกับอันดับปฏิกิริยาที่สมมติขึ้น จากนั้นทำการอินทิเกรตสมการอนุพันธ์ ถ้า

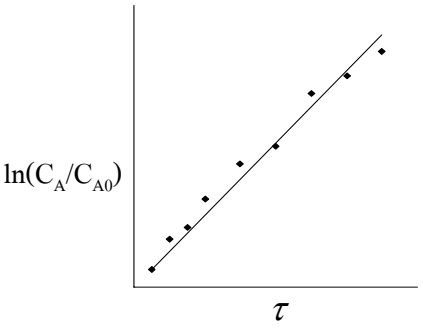
อันดับปฏิกิริยาที่สมมติขึ้นถูกต้องจะได้กราฟที่ให้ผลสอดคล้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลอง เนื่องจากต้องมีการสมมุติอันดับของปฏิกิริยาก่อนทำการอินทิเกรตสมการอนุพันธ์ทำให้วิธีนี้ค่อนข้างยุ่งยาก ดังนั้นโดยทั่วไปวิธีอินทิกรัลจะถูกนำมาใช้เมื่อรู้อันดับปฏิกิริยาอยู่ก่อนแล้วและต้องการหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจำเพาะ (Specific reaction rate constant) ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อหาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา ตัวอย่างการวิเคราะห์ เช่น ปฏิกิริยา

$$A \longrightarrow \text{ผลิตภัณฑ์} \qquad (2.16)$$

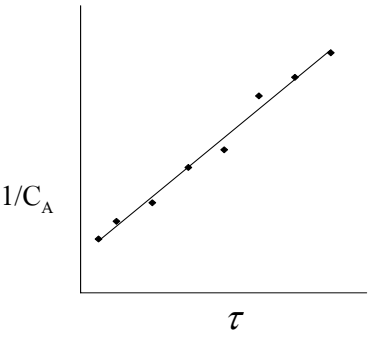
จากสมการสมดุลโมลและสมการอัตราเร็ว จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลาในรูปแบบต่างๆ ขึ้นอยู่กับอันดับปฏิกิริยาที่สมมติขึ้นดังรูปที่ 2.4



(a) zero order ($\tau = 1/k\,(C_{A0} - C_A)$)



(b) 1st order ($\tau = 1/k \ln C_{A0}/C_A$)



(c) 2nd order ($\tau = 1/k\,(1/C_{A0} - 1/C_A)$)

รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นซึ่งเป็นฟังก์ชันกับสเปซไทม์ที่อันดับปฏิกิริยามีค่าต่างๆ

2.2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัว [1-3]

วิธีการปฏิบัติการภายใต้สภาวะไม่คงตัวสามารถทำได้หลายวิธีโดยเลือกการป้อนสารแบบต่าง ๆ ดังนี้

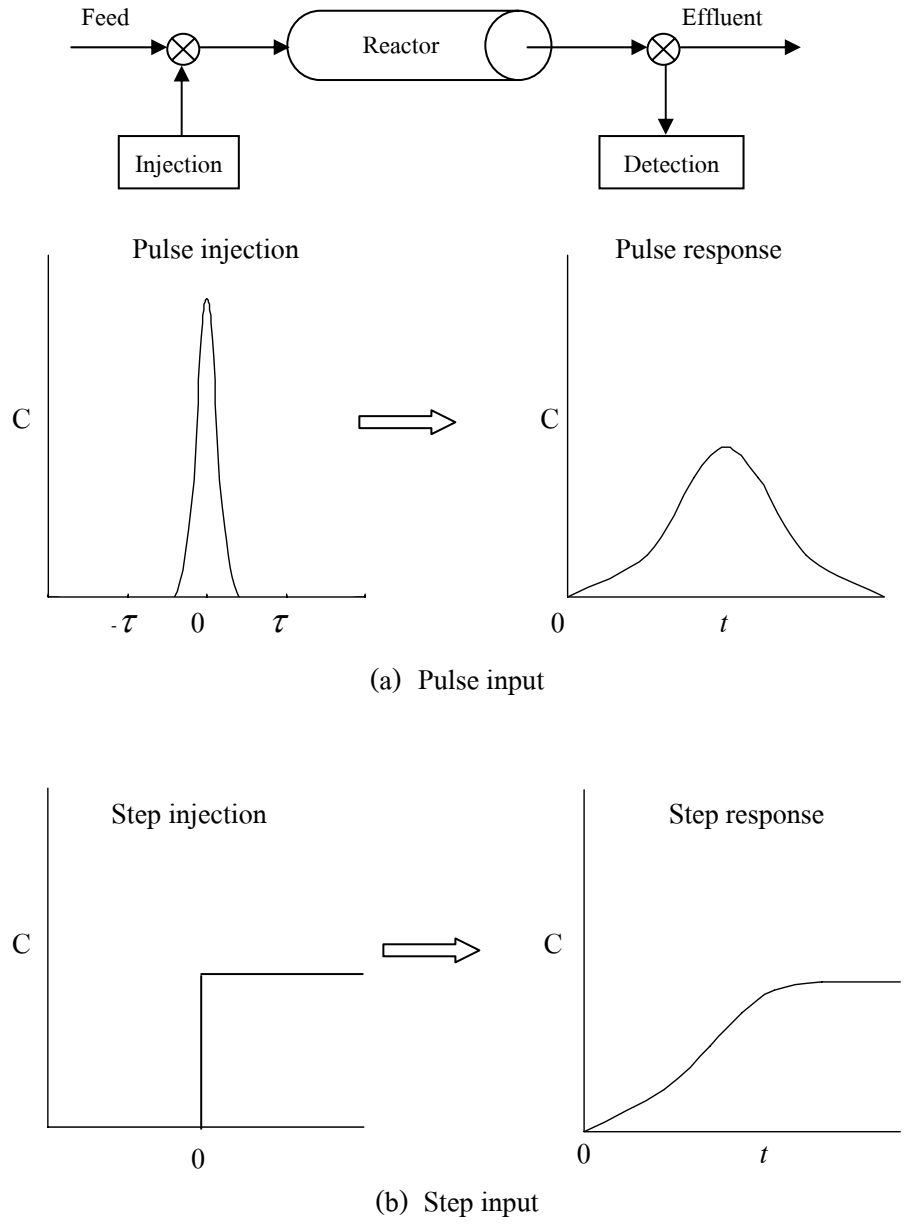
2.2.2.1 การป้อนสารแบบพัลส์ (Pulse input)

การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัวโดยวิธีการป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบพัลส์นี้ จะใช้สารตั้งต้นปริมาณน้อย ซึ่งจะถูกฉีดเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทันทีในระยะเวลาที่สั้นที่สุดเท่าที่จะทำได้ จากนั้นวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลา โดยรูปแบบของความสัมพันธ์ของความเข้มข้นกับเวลาที่ทางเข้าและทางออกของเครื่องปฏิกรณ์แบบง่ายแสดงดังรูปที่ 2.5

Tashiki Mori และคณะได้ศึกษาปฏิกิริยามีเทนเนชัน (Methanation) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al_2O_3 โดยใช้เทคนิคการป้อนสารตั้งต้นแบบพัลส์ เพื่อวิเคราะห์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา (Pulse surface reaction rate analysis) การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนที่เกิดขึ้นที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์จะถูกตรวจวัดในเวลาเดียวกัน โดยใช้เครื่องตรวจวัดอีดีอาร์ (Emissionless infrared diffuse reflectance spectrometer, EDR) และอุปกรณ์ตรวจวัดชนิดเฟลมไอออไนซ์ (Flame ionization detector, FID) ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า หลังจากฉีดพัลส์ของคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าไปในกระแสของไฮโดรเจน จะปรากฏเป็นแถบสเปกตรัม ซึ่งกำหนดเป็นการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบเชิงเส้น ขณะเดียวกับที่สามารถตรวจพบมีเทนได้ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นแถบสเปกตรัมที่ตรวจวัดได้จะลดลงสอดคล้องกับปริมาณของมีเทนที่ลดลงเช่นเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเกิดเป็นมีเทนอย่างรวดเร็วปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$(CO)\text{-}s \xrightarrow{k_{CO}} (CH_x)\text{-}s \xrightarrow{k_{CHx}} CH_4 \qquad (2.17)$$

โดยการทดลองนี้สามารถคำนวณหาค่าคงที่อัตราได้จากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับและมีเทนที่เกิดขึ้นหลังจากฉีดพัลส์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยพบว่า k_{CO} มีค่ามากกว่า k_{CHx} 50 เท่า แสดงให้เห็นว่าสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al_2O_3 การเกิดขึ้นของ (CH_x)-s จากการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์เร็วกว่าปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเพื่อเกิดเป็นมีเทนมาก



รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลาสำหรับวิธีการป้อนสารตั้งต้นแบบ (a) Pulse input (b) Step input

2.2.2.2 การป้อนสารแบบขั้น (Step input)

การนำวิธีการป้อนสารแบบพัลส์มาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยามีข้อจำกัด คือ เป็นการการยากที่จะทำให้ได้พัลส์ที่มีความเหมาะสม เนื่องจากในการฉีดสารตั้งต้นแบบพัลส์ต้องเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่สั้นมากเมื่อเทียบกับเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ และปัญหาอีก

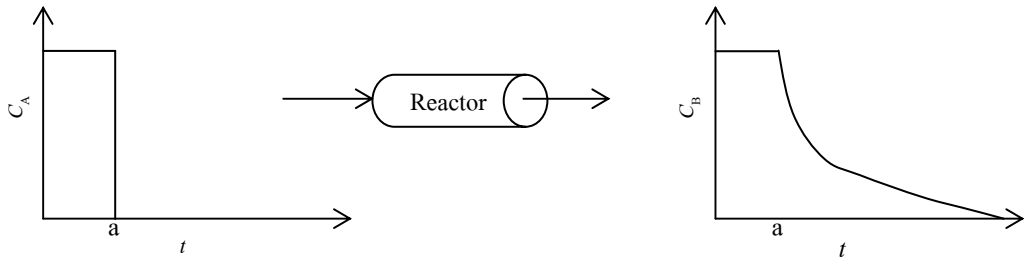
ประการหนึ่งที่พบคือต้องรู้ปริมาณของสารที่ถูกใช้ไปในช่วงเวลา t ถึง Δt ดังนั้นการป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในลักษณะที่เป็นแบบขั้น (Step input) จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ภายใต้สภาวะไม่คงตัว โดยความเข้มข้นที่เป็นฟังก์ชันกับเวลาสามารถแสดงได้ดังนี้

$C_0(t) = 0$ เมื่อ $t < 0$

$C_0(t) =$ ค่าคงที่ 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) ในสภาวะแก๊สจะลดลงเป็นศูนย์อย่างรวดเร็ว และความเข้มข้นของสาร 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 จึงอาจทำให้ข้อมูลที่ได้ไม่ครบถ้วน เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าวจึงอาจใช้การรบกวนระบบด้วยวิธีพีริออดิกโอเปอเรชัน (periodic operation) ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้เราสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างต่อเนื่อง รายละเอียดของวิธีการปฏิบัติการแบบนี้จะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

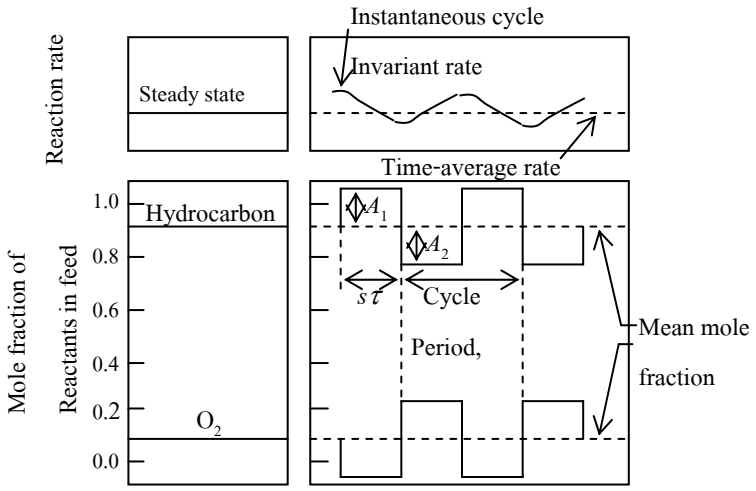
2.2.2.3 พีริออดิกโอเปอเรชัน (Periodic operation) [4]

พีริออดิกโอเปอเรชัน คือ การรบกวนตัวแปรที่ปากทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์ให้มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลา โดยลักษณะการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรดังกล่าวจะมีรูปแบบเหมือนเดิมเมื่อเวลาผ่านไป 1 คาบ

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

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

1. คาบ (τ) คือ เวลาระหว่างการซ้ำกันของการเปลี่ยนแปลงสภาวะของตัวแปรทางเข้า
2. split (s) คือ ระยะเวลาของ 1 วัฏจักรต่อคาบเวลาถ้าค่า s เท่ากับ 0.5 แสดงว่ารูปแบบของการเปลี่ยนแปลงเป็นแบบสมมาตร
3. แอมพลิจูด (Amplitude, A) คือ ความแตกต่างระหว่างค่าสูงสุดและค่าต่ำสุดของตัวแปรที่ทางเข้ากับค่าเฉลี่ยของตัวแปรนั้น



รูปที่ 2.7 รูปแบบการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว (ซ้าย) และเมื่อเลือกใช้วิธีพีริออดิกโอเปอเรชัน (ขวา) ตัวแปรของระบบประกอบด้วย : Cycle period (τ), cycle split (s), แอมพลิจูด (A_1, A_2)

2.2.3 การเลือกสภาวะในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

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

การกำจัดผลของการถ่ายโอนมวลสารภายในตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยการลดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาลง โดยสามารถตรวจสอบผลของการถ่ายโอนมวลสารภายในได้โดยจากการทดลองวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดต่าง ๆ และกำหนดให้ตัวแปรอื่นคงที่ ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้มีค่าเท่ากัน แสดงว่าไม่มีผลของการถ่ายโอนมวลสารภายในรูพรุน ในช่วงของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการทดลอง

สำหรับการหลีกเลี่ยงปัญหาที่มีผลมาจากการถ่ายโอนความร้อน อาจทำได้โดยการติดตั้งอุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิไว้ภายในชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อที่จะทำให้ทราบอุณหภูมิที่แท้จริงของ

ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่โดยทั่วไปมักนิยมทำการทดลองภายใต้สภาวะที่ทำให้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิภายในระบบเกิดขึ้นน้อยมาก เช่น เลือกทำการศึกษาในช่วงที่ให้ค่าการแปลงผันทางเคมีมีค่าต่ำมาก ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณน้อย หรือเจือจางตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวัสดุเฉื่อย (Inert materials)