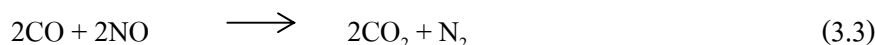
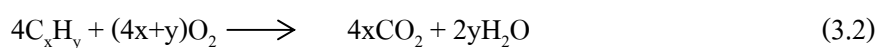


บทที่ 3

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

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

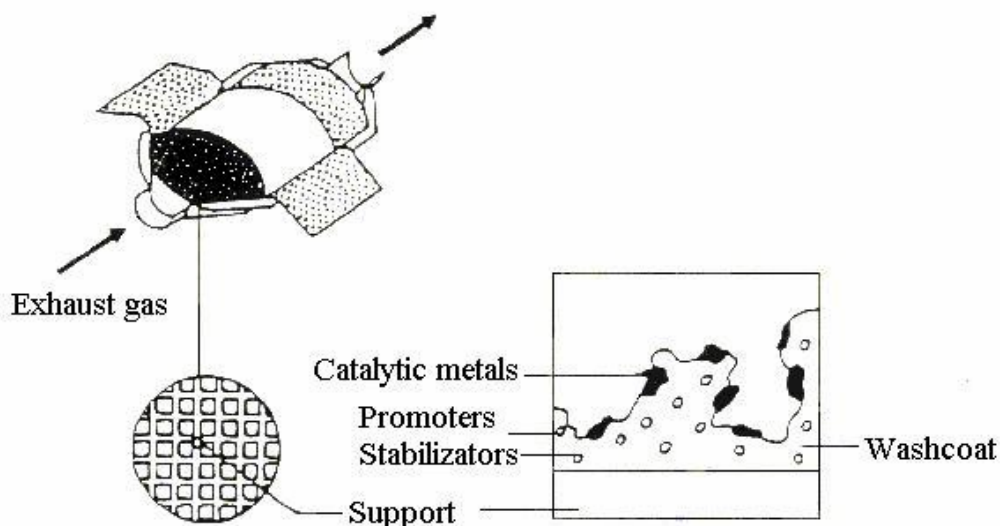


ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทางมีโครงสร้างแบบรังผึ้ง (monolith) ซึ่งมีข้อดี คือ ทำให้เกิดความดันลดต่ำและมีความทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงกว้าง (ตั้งแต่อุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิที่ใช้งาน) ได้ดี ภายในโมนอลิธประกอบด้วยช่องเปิดเล็กๆ หลายพันช่อง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1 มิลลิเมตร ความยาว 10 เซนติเมตรเคลือบด้วยชั้นบางๆ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

1. ยืดเวลาการเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการสะสมของออกซิเจนที่เกิดจากการแตกตัวของไนตริกออกไซด์
2. กักเก็บออกซิเจนไว้เพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับคาร์บอนมอนอกไซด์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เมื่ออัตราส่วนระหว่างอากาศต่อเชื้อเพลิง (A/F) ลดลงต่ำกว่าค่าที่ Stoichiometric point

3. เพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยไปลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์

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



รูปที่ 3.1 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง

โลหะมีตระกูล ได้แก่ โรเดียม พลาตินัม 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 ในกรณีของการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนนิกเกิล (Ni) และพาเลเดียม (Pd) พบว่าความถี่ของสเปกตรัม (spectra) ที่ได้เป็นการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ 2 รูปแบบ คือ การดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์แบบเชิงเส้น (linear CO) หรือการสร้างพันธะระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับอะตอมของโลหะ 1 อะตอม (ความถี่ของสเปกตรัมประมาณ 2050 cm^{-1}) และการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เป็นแบบบริดจ์ (bridge CO) หรือการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนอะตอมของโลหะ 2 อะตอมที่อยู่ติดกัน (ความถี่ของสเปกตรัมประมาณ 1900 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] ได้ทำการศึกษาการดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์บนโลหะโรเดียมที่มีอะลูมินาเป็นตัวรองรับ พบว่าสปีชีส์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวดังกล่าวสามารถเกิดได้เป็น 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 ($\text{Rh}-\text{NO}$)

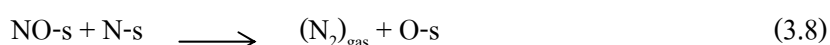
Campbell และ White [11] ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และไนตริกออกไซด์บนโรเดียมที่เป็นผลึกผสม (Polycrystalline) โดยใช้เทคนิคต่างๆ ได้แก่ Temperature program desorption, Titration และการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัว รายงานว่า

1. สเปกตรัมที่ได้จากการศึกษาโดยใช้วิธี Temperature program desorption หลังจากไนตริกออกไซด์ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงให้เห็นถึงการเกิดขึ้นของสปีชีส์ต่าง ๆ ได้แก่ ไนตริกออกไซด์ ไนโตรเจน และออกซิเจน โดยสเปกตรัมของไนตริกออกไซด์ที่พบมีปริมาณค่อนข้างต่ำแสดงว่าไนตริกออกไซด์สามารถแตกตัวได้ระหว่างการให้ความร้อน นอกจากนี้ยังพบสเปกตรัมของไนโตรเจนสองตำแหน่งโดยเป็นสเปกตรัมของไนโตรเจนที่เกิดจากการคายซับ และการทำปฏิกิริยาต่อระหว่างโมเลกุลของไนตริกออกไซด์และอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ

2. การทดลองโดยวิธีไทเทรชัน (Titration) ที่อุณหภูมิเท่ากับ 330 เคลวิน พบว่ามีคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นแสดงว่าไนตริกออกไซด์สามารถแตกตัวได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำ

3. การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัว พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 415 เคลวินแล้วการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิต่ำ ปฏิกิริยาจะถูกยับยั้งเนื่องจากการดูดซับของสารตั้งต้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาถูกปกคลุมไปด้วยออกซิเจนทำให้ไม่มีพื้นผิวว่างสำหรับการดูดซับของสารตั้งต้น

กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ Campbell และ White เสนอขึ้นเป็นดังนี้



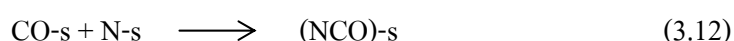
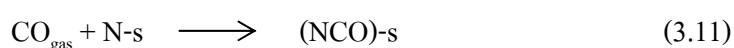
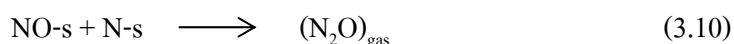
แบบจำลองดังกล่าวเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามมีความเป็นไปได้ว่าการเกิดของไนโตรเจนนั้นเกิดตามสมการ (3.7) เท่านั้น โดยสามารถอธิบายการปรากฏขึ้นของสเปกตรัมของไนโตรเจนสองตำแหน่งนั้นว่าเป็นผลเนื่องมาจากมีพื้นผิวสำหรับการดูดซับและสลายตัวของไนตริกออกไซด์มากกว่า 1 ชนิด

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

Bell, Chin และ Hecker [12] ศึกษาการสลายตัวของไนโตรไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับซิลิกา โดยทำการศึกษาทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัว

การศึกษาดุลยภาพภายใต้สภาวะไม่คงตัว ใช้เทคนิค Temperature program desorption โดยศึกษาภายใต้สภาวะ UHV ในส่วนของการศึกษาภายใต้สภาวะคงตัวใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี โดยไนโตรไดออกไซด์ถูกตรวจพบปริมาณเล็กน้อยภายใต้สภาวะไม่คงตัว ในขณะที่ภายใต้สภาวะคงตัวพบไนโตรไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยไนโตรไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับอีกครั้งและทำปฏิกิริยาต่อไปเป็นไนโตรเจน นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกโตรสโคปียังแสดงให้เห็นอีกว่ามีคาร์บอนมอนอกไซด์และไอโซไซยานาตเกิดขึ้นเล็กน้อยที่พื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไอโซไซยานาตสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งบนซิลิกาและโลหะโรเดียม โดยจะเสถียรบนซิลิกาแต่จะมีการสลายตัวอย่างรวดเร็วบนโลหะโรเดียม

จากข้อมูลที่ได้นี้ Bell ได้เสนอกลไกการเกิดของไนโตรไดออกไซด์ว่าเกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุลของไนโตรไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับกับอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับดังปฏิกิริยา (3.10) และการเกิดขึ้นของไอโซไซยานาตบนโลหะโรเดียมเป็นดังปฏิกิริยา (3.11) หรือ (3.12) ซึ่งไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดไนโตรเจนและไนโตรไดออกไซด์โดยตรง

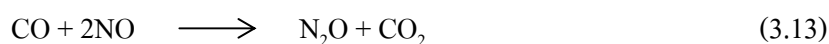


อย่างไรก็ดี แบบจำลองที่ Hecker และ Bell เสนอขึ้น ได้ละทิ้งความน่าจะเป็นที่ว่าไนโตรไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นอาจถูกดูดซับอีกครั้งและทำปฏิกิริยาต่อไปเป็นไนโตรเจน ซึ่งต่อมาปัญหานี้ถูกศึกษาโดย Cho [11]

Cho ได้ศึกษาการแตกตัวของไนโตรไดออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินาและโรเดียมบนตัวรองรับซีเรีย พบว่าไนโตรไดออกไซด์เกิดขึ้นมากที่อุณหภูมิ 450 – 600 เคลวิน และได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมโดยแยกทำการทดลองสำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไนโตรไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินามีความว่องไวที่ดีสำหรับปฏิกิริยาดังกล่าว แต่จากผลการทดลองยังไม่ชัดเจนว่า การดูดซับอีกครั้ง

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 จากนั้นทำการเปรียบเทียบอัตราการเกิดไนโตรเจนของทั้งสองปฏิกิริยา โดยอัตราส่วนระหว่างการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองนี้เรียกว่า Enhancement factor (η)

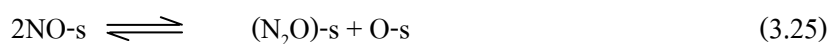
ค่า η ที่คำนวณได้อยู่ในช่วง 10^2 - 10^3 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง Cho จึงสรุปว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ เร็วกว่าปฏิกิริยาหลักระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ 100-1000 เท่า

อย่างไรก็ตามข้อเสนอนี้ยังไม่ถูกต้องนักเนื่องจาก Cho เปรียบเทียบโดยใช้อัตราเร็วรวมของการเกิดไนโตรเจนในปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งอัตราเร็วรวมของการเกิดไนโตรเจนนี้ เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์และ

เกิดจากการทำปฏิกิริยาต่อของไนตรัสออกไซด์ที่ดูดซับอีกครั้ง จากเหตุผลดังกล่าวข้อเสนอที่ว่า “อัตราการเกิดไนโตรเจนในปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์สูงกว่าอัตราการเกิดไนโตรเจนในปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์” จึงไม่สามารถใช้พิสูจน์ได้ว่า ปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยาระหว่างไนตรัสออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์เร็วกว่าในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาหลัก

Hendershot และ Hansen [11] ศึกษาการสลายตัวของไนตรัสออกไซด์บนโรเดียม (100) จากการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวที่อุณหภูมิ 688 เคลวิน พบว่าปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตรัสออกไซด์บนโรเดียม (100) มีแนวโน้มเกิดเป็นไนโตรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ (ไม่พบการเกิดไนตรัสออกไซด์ภายใต้สภาวะที่ทำการทดลอง) อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วง (+1) – (-1) เมื่อความดันของคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่ในช่วง 10^{-5} ถึง 2.5×10^{-3} บาร์ และความเข้มข้นของไนตรัสออกไซด์เท่ากับ 2.5×10^{-3} บาร์ อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตรัสออกไซด์อยู่ในช่วง (3/2) – (-1) ความเข้มข้นของไนตรัสออกไซด์อยู่ในช่วง 10^{-5} ถึง 2×10^{-2} บาร์ และความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ 4.4×10^{-4} บาร์

กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ Hendershot และ Hansen ได้เสนอขึ้นเป็นดังนี้



เนื่องจากมีรายงานว่ามีการพบไนตรัสออกไซด์บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับ หลังจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตรัสออกไซด์ ดังนั้นจึงน่าจะเป็นไปได้ที่สปีชีส์นี้จะมีผลเกี่ยวข้องในการเกิดขึ้นของไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

อย่างไรก็ตามยังไม่มีข้อมูลชัดเจนว่าปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตรัสออกไซด์ที่เกิดขึ้นบน 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 ผลการศึกษาคือเป็นดังนี้

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

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

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

4. Fisher และคณะ ได้จำลองผลการทดลองที่สภาวะคงตัวบนโรเดียม (111) ที่ความดันปานกลางโดยการใช้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ศึกษาภายใต้สภาวะ UHV โดยสมมติกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนโรเดียม (111) ว่าเป็นไปตามปฏิกิริยา (3.4) – (3.9) ผลการคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากแบบจำลองที่เสนอขึ้นสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการทดลอง ข้อมูลสำคัญซึ่ง

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) ไนตรัสออกไซด์จะเกิดขึ้นหลังจากการเกิดขึ้นของไนโตรเจน
5. ไม่มีความชัดเจนว่าการดูดซับอีกครั้งของไนตรัสออกไซด์มีบทบาทสำคัญต่อปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์หรือไม่

กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ซึ่งสอดคล้องกับข้อสรุปของ Belton เป็นดังนี้



Permana และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนโรเดียม (111) ที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ โดยใช้อินฟราเรด พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำ (<673 เคลวิน) ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นคือ ไนตรัสออกไซด์และเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นคือ ไนโตรเจน และข้อมูลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีนี้ สรุปได้ว่าไนตรัสออกไซด์เกิดจาก อะตอมของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ

ไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาและไนโตรเจนเกิดจากการทำปฏิกิริยากันเองระหว่างอะตอมไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

P. Granger และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแพลทินัม (Pt) เป็นสปีชีส์ที่ว่องไวที่อยู่บนตัวรองรับชนิดต่างๆ คือ Si_3N_4 , Cr_3C_2 , และ Al_2O_3 โดยได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัม บนตัวรองรับทั้ง 3 ชนิด ดังนี้ คือ



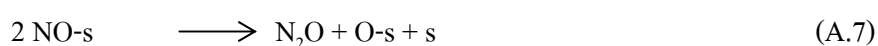
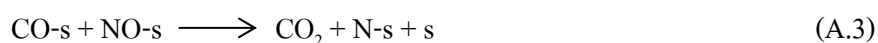
Granger กำหนดให้การแตกตัวของไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับโดยอาศัยพื้นผิวว่องไวที่อยู่ติดกัน เป็นขั้นกำหนดอัตรา สำหรับวิธีการที่ใช้ในการหาค่าค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ ทำโดยเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้โดยอาศัยจากข้อมูลที่มีผู้รายงานไว้และเขียนสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากกลไกแต่ละแบบที่ถูกเสนอขึ้น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

Kruse [15] ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนโลหะโรเดียมโดยใช้เทคนิค Pulse Field Desorption Mass Spectrometry (PFDMS) โดยวิธีนี้มีความไวสูง และสามารถตรวจวัดสปีชีส์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะที่วิธีการอื่นไม่สามารถตรวจวัดได้ โดยวิธีการนี้เป็นการผลิตสนามไฟฟ้าแรงสูง (high electric field strengths) ในรูปของ short negative field pulse ที่บริเวณด้านหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพัลส์นี้จะทำให้เกิดการคายซับของสปีชีส์ที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวและถูกตรวจวัดโดยตัวตรวจวัด การดูดซับจะเกิดขึ้นในสภาวะที่ไม่มีสนามไฟฟ้าโดยเกิดจากการชนกันระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับอนุภาคของโลหะ และเมื่อป้อน field pulse เข้าไปจะไปหยุดกระบวนการดูดซับและเกิดการคายซับขึ้นโดยจาก Mass spectrum ที่ได้เมื่อป้อนไนตริกออกไซด์อย่างเดียวพบว่าพีค NO^- มีความเข้มสูงที่สุดแสดงว่าที่พื้นผิวของตัวเร่ง

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

จากงานวิจัยต่างๆ ที่กล่าวข้างต้นจะเห็นว่าปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโรเดียมจะขึ้นอยู่กับสถานะที่ทำการศึกษา รวมถึงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกเสนอขึ้นจึงแตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษปฏิกิริยาดังกล่าวที่อุณหภูมิ 150 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา

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

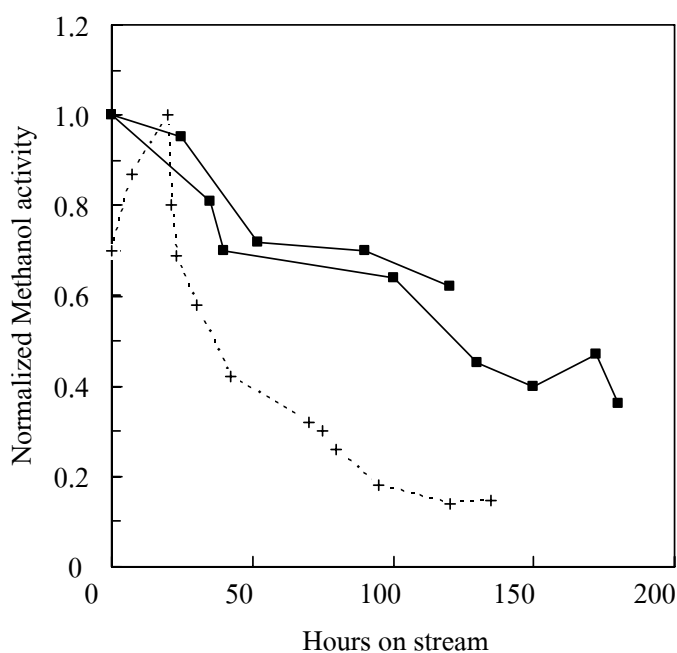


3.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์โดยวิธีฟิรูดิกโอเปอเรชัน

นักวิจัยหลายท่านได้ทำการศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยใช้วิธีการปฏิบัติการแบบคาบโดยมีวัตถุประสงค์ดังนี้ คือ

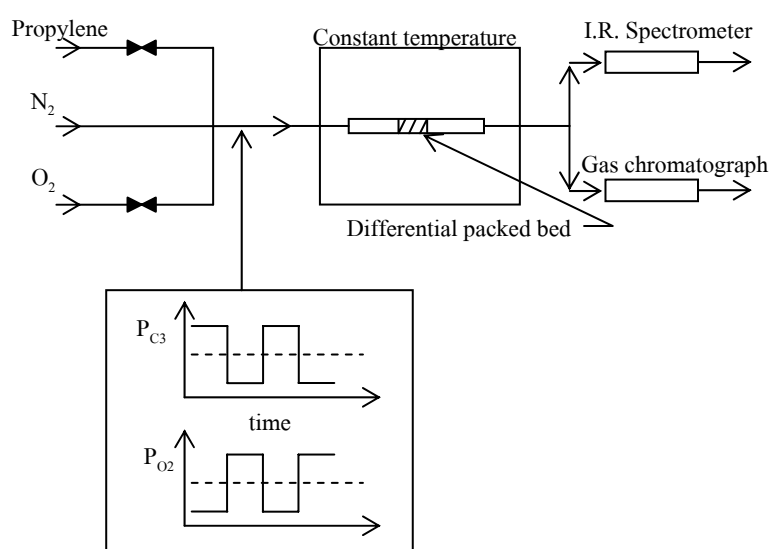
1. เพื่อเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแสดงในเทอมของค่าการแปลงผันหรืออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา
2. เพื่อเพิ่มความสามารถของเครื่องปฏิกรณ์ที่มีอยู่แล้วให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น
3. เหมาะสำหรับปฏิกิริยาที่ค่าการแปลงผันถูกจำกัดด้วยสมดุล เนื่องจากสามารถแยกสารตั้งต้นออกจากระบบแล้วป้อนกลับเข้าไปใหม่เพื่อเพิ่มค่าการแปลงผันได้
4. สามารถลดอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยรูปที่ 3.2 เป็นการเปรียบเทียบอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO/Al₂O₃ เมื่อถูกนำไปใช้ในการทดลองที่มีการปฏิบัติการโดยวิธีฟิรูดิกโอเปอเรชันและการทดลองภายใต้สภาวะคงตัว พบว่าการใช้วิธีฟิรูดิกโอเปอเรชันความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงน้อยกว่าการปฏิบัติงานภายใต้สภาวะคงตัว

นอกจากนั้นยังพบว่าฟิรูดิกโอเปอเรชันมีความไวต่อแอมพลิจูดและรูปร่างของฟังก์ชันที่เราป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นวิธีฟิรูดิกโอเปอเรชันจึงน่าจะเป็นไปได้ที่จะนำมาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ที่แท้จริงของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาและยังสามารถแยกแยะตัวแปรต่างๆ ซึ่งมีเป็นจำนวนมากได้อีกด้วย



รูปที่ 3.2 แสดงการสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Cu/ZnO/Al₂O₃) สำหรับการสังเคราะห์เมทานอลภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว (■ : Cycling, + : Steady state)

ตัวอย่างของการนำวิธีฟิรูดิกโอเปอเรชันมาใช้ในการปรับปรุงกระบวนการต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในสภาวะที่มีอากาศและน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนที่ว่องไว (Activated carbon) พบว่าอัตราการเปลี่ยนซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไปเป็น กรดซัลฟูริก เพิ่มขึ้นประมาณ 50% ถ้าเปิดให้น้ำไหลผ่านเป็นช่วงด้วยเวลาสั้นๆ เมื่อเทียบกับการให้น้ำไหลผ่านชั้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตลอด หรือการเกิดขึ้นของอะโครลีนในปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) ของโพรพิลีน บนตัวเร่งปฏิกิริยา Sb-SnO จะเพิ่มเป็น 2 เท่า ถ้ามีการสลับการป้อนสารตั้งต้นทั้งสอง คือ อากาศและ โพรพิลีน เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงแผนภาพของเครื่องปฏิกรณ์ที่ปฏิบัติการแบบฟิรูดิกโอเปอเรชัน
สำหรับการผลิตอะโครลีน

Shinjoh และคณะ [21] ศึกษาผลของฟิรูดิกโอเปอเรชันสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนและโพรพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล โดยทำการทดลองทั้งที่สภาวะคงตัวและฟิรูดิกโอเปอเรชันโดยค่าการแปลงผันทางเคมีของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งสองชนิดจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปฏิบัติการภายใต้สภาวะไม่คงตัว ผลการทดลองสรุปได้ว่า (1) ลำดับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรพิลีนเป็นดังนี้ $Pd > Pt > Rh$ และสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของโพรเพนเป็นดังนี้ $Pt > Rh > Pd$ (2) ผลกระทบอันเนื่องมาจากฟิรูดิกโอเปอเรชันขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และ (3) คาบเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ค่าการแปลงผันทางเคมีสูงสุด จะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น

Aida [22] ทำการศึกษาถึงการเลือกเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนตริกออกไซด์โดยโพเรนที่เกิดขึ้นบนอะลูมินาพบว่า ค่าการแปลงผันโดยเฉลี่ยตามเวลา (time averaged conversion) ของไนตริกออกไซด์ โดยใช้วิธีฟิรูดิกโอเปอเรชันมีค่าสูงกว่าเมื่อปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว

Chanchlani [23] ทำการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol) ด้วยวิธีฟิรูดิกโอเปอเรชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu/ZnO และ Cu/ZnO/Al₂O₃ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 225 °C และความดัน 2.86 Mpa เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุพันธ์ ทำการทดลองเพื่อหาวิธีที่ใช้ในฟิรูดิกโอเปอเรชันและตัวแปรที่ทำให้ได้อัตราการสังเคราะห์ที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับการปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว 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 เป็นการยืนยันข้อมูลจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ว่าโรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวที่สุดสำหรับปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าการเลือกเกิดของไนตรัสออกไซด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดยกเว้นโรเดียมจะให้ค่าการเลือกเกิดของไนตรัสออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่สำหรับโรเดียมจะให้ค่าการเลือกเกิดของไนตรัสออกไซด์เพิ่มตามอุณหภูมิจนกระทั่งอุณหภูมิเท่ากับ 275 องศาเซลเซียส จากนั้นค่าการเลือกเกิดของไนตรัสออกไซด์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

ในส่วนของการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัว ทำโดยการป้อนสารตั้งต้นในลักษณะที่เป็นไซเคิล (cycle feedstreams) เพื่อศึกษาผลของการปฏิบัติการแบบคาบต่อการเพิ่มขึ้นของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าฟิรูดิกโอเปอเรชันส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมากสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา โรเดียม รูทีเดียม และอิริเดียม และส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความว่องไวของพลาเดียมปานกลาง ในขณะที่พลาทินัมมีความว่องไวเพิ่มขึ้นมากเมื่อใช้วิธีฟิรูดิกโอเปอเรชัน

Duangkamol และ Aida [25-26] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/Al₂O₃ โดยการนำวิธีฟิรูดิกโอ-

เปอเรชันมาประยุกต์ใช้เพื่อหากลไกการเกิดปฏิกิริยาและสมการแสดงอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยารวมทั้งค่าคงที่อัตราแต่ละขั้น ทำการทดลองโดยป้อนสารตั้งต้นสลับกันเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในลักษณะที่เป็นรูปคลื่นเหลี่ยม หรือที่เรียกว่า เบน-เบน ฟิริอดิกโอเปอเรชันเพื่อให้ระบบมีการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องตลอดเวลาที่ทำการทดลอง จากผลการทดลองพบว่า การนำวิธีการปฏิบัติการดังกล่าวมาใช้ร่วมกับการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวสามารถใช้คำนวณหาค่าคงที่อัตราและค่าตัวแปรอื่นๆ สำหรับปฏิกิริยาที่มีความซับซ้อนได้นอกจากนี้ยังพบว่า การใช้วิธีฟิริอดิกโอเปอเรชันทำให้ได้ค่าการแปลงผันทางเคมีสูงกว่ากรณีที่ใช้การปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัวประมาณ 5 เท่า

จากงานวิจัยที่มีการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ โดยใช้วิธีฟิริอดิกโอเปอเรชันที่มีผู้รายงานไว้ [27-33] แสดงให้เห็นว่าการเลือกวิธีการปฏิบัติการที่เหมาะสมสามารถปรับปรุงพฤติกรรมของระบบให้มีประสิทธิภาพในการทำงานสูงขึ้นได้ โดยวิธีฟิริอดิกโอเปอเรชันเป็นวิธีหนึ่งที่ทำให้ค่าการแปลงผันทางเคมีสูงขึ้นในหลายๆ ปฏิกิริยาที่ทำการศึกษา

A ratio of performance ถูกนำมาใช้เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นของเครื่องปฏิกรณ์โดยการใช้วิธีฟิริอดิกโอเปอเรชันเมื่อเทียบกับกรณีที่ใช้ปฏิบัติการภายใต้สภาวะคงตัว 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