

บทที่ 4

วิธีดำเนินงานวิจัย

4.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

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

4.2 อุปกรณ์

1. เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้ คือ
 - 1.1 ตู้อบ (Oven) พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) และเทอร์โมคัปเปิลชนิด K (Thermocouple type K)
 - 1.2 อุปกรณ์ตรวจวัดแบบนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector, TCD)
 - 1.3 อุปกรณ์ขยายสัญญาณและเครื่องบันทึกผล
 - 1.4 คอลัมน์แยกสาร ประกอบด้วย
 - 1.4.1 Porapak Q ความยาว 2 m สำหรับแยก CO₂ และ N₂O
 - 1.4.2 Molecular Sieve 5A ความยาว 2.5 m สำหรับแยก CO, NO และ N₂
2. เครื่องให้ความร้อน (Heater) พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิและเทอร์โมคัปเปิลชนิด K
3. เครื่องปฏิกรณ์ท่อแก้วคอร์ทซรูปตัวยู เส้นผ่านศูนย์กลาง 10^{-2} m
4. วาล์วควบคุมอัตราการไหล
 - 4.1 metering valve
 - 4.2 needle valve
5. วาล์วควบคุมทิศทางการไหล
 - 5.1 วาล์วเปิด-ปิด (On-Off valve)
 - 5.2 วาล์ว 3 ทาง (Three ways valve)
 - 5.3 วาล์ว 6 ทาง (Six ways valve)
6. ท่อสแตนเลส (Stainless tube) ขนาด 1/4", 1/18" และ 1/16"
7. ข้อต่อและข้อต่อลด (Union and Reducer)

4.3 สารเคมี

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

4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

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

4.5 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งานครั้งแรก ทำการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

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

4.6 การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนทำปฏิกิริยาทุกครั้ง ทำการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

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

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

4.7 การทดลองภายใต้สภาวะคงตัว

1. ปรับอัตราการไหลของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และไนตริกออกไซด์ให้ได้ความเข้มข้นตามต้องการและปิดวาล์วไว้
2. ฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาตามข้อ 4.6
3. ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้เท่ากับ 150°C ในแก๊สฮีเลียม
4. เปิดวาล์วให้สารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เริ่มจับเวลา
5. เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 5 นาที ทำการเก็บแก๊สตัวอย่างที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ เข้าสู่เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ ทำการวิเคราะห์แก๊สตัวอย่างที่ได้เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาผ่านไปทุกๆ 40 นาที จนกระทั่งอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าคงที่
6. ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงให้เท่ากับอุณหภูมิห้องในแก๊สฮีเลียมก่อนทำการปิดเครื่องให้ความร้อน

แผนภาพแสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวเป็นดังรูปที่ 4.1

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

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

สภาวะเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ

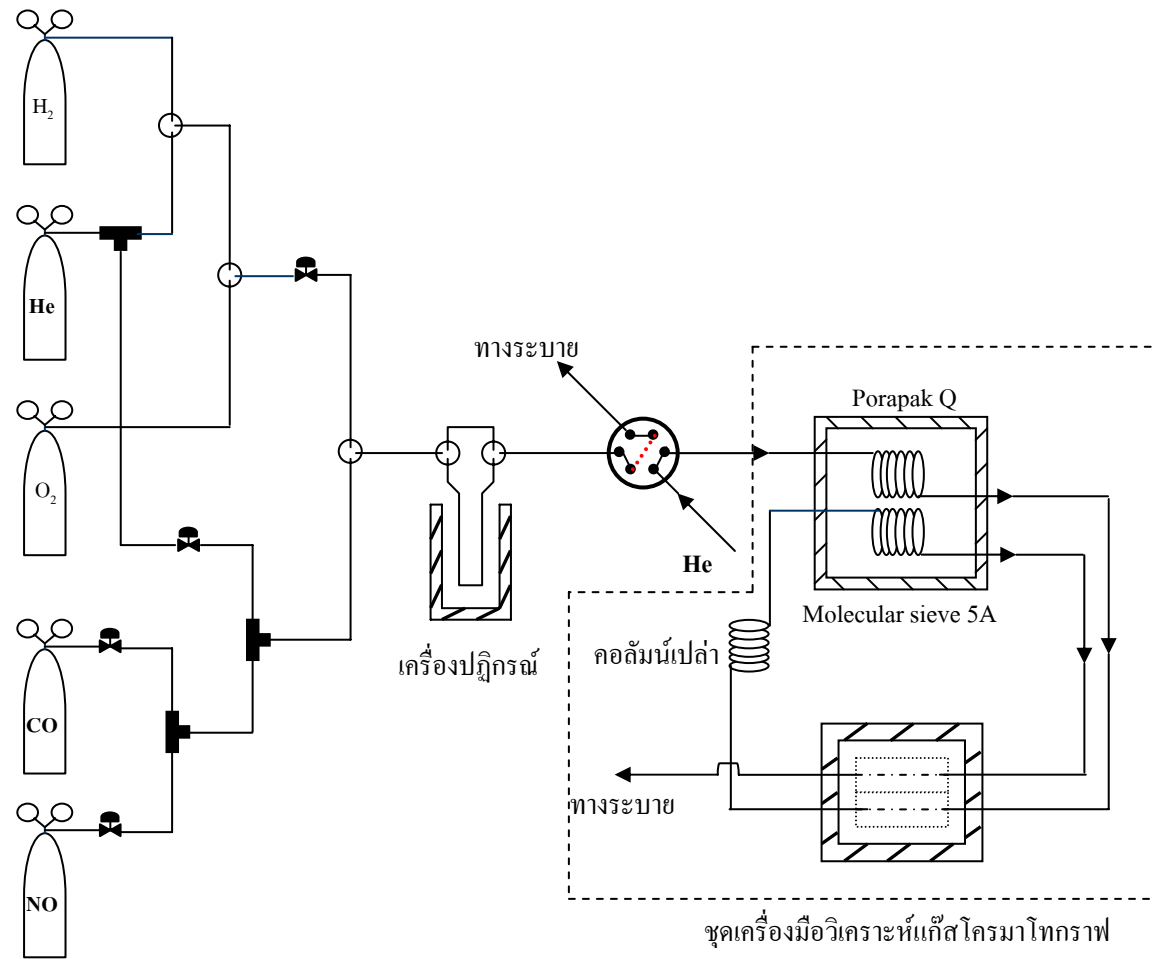
อุณหภูมิของคอลัมน์แยกสาร	50°C
อุณหภูมิของคอลัมน์เปล่า	25°C
อุณหภูมิของเครื่องตรวจวัด	100°C
อัตราการไหลของแก๊สพา (He)	$3.83 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
ปริมาตรสารตัวอย่าง	$2.55 \times 10^{-8} \text{ m}^3$

4.8 การทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัว

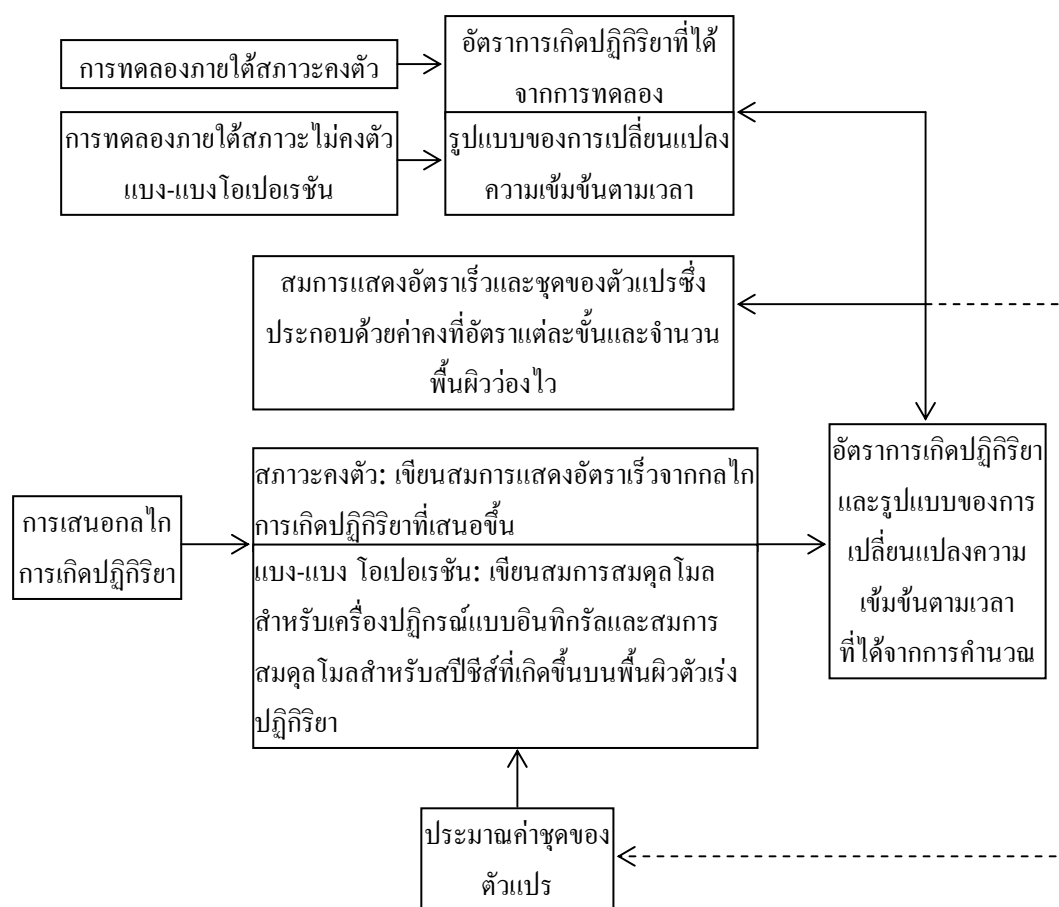
ผลการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ [34] ทำโดยวิธีแบ่ง-แบ่ง พีรี ออกติกโอเปอเรชัน โดยการป้อนสารตั้งต้นทั้งสองชนิด คือ คาร์บอนมอนอกไซด์และไนตริกออกไซด์ สลับกันเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่ความเข้มข้นคงที่ จากนั้นวัดความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาต่างๆ โดยใช้ NOx meter

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

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



รูปที่ 4.1 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองที่สภาวะคงตัว



รูปที่ 4.2 แสดงขั้นตอนการคำนวณเพื่อหาสมการอัตราเร็วที่เหมาะสม

4.9 ขั้นตอนการคำนวณ

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

ลำดับขั้นตอนในการคำนวณนี้แสดงดังรูปที่ 4.2