บทที่ 5 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

5.1 ผลการทดลองที่สภาวะคงตัว

5.1.1 ผลของตัวแปรของระบบต่อการเกิดปฏิกิริยา

5.1.1.1 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

กราฟรูปที่ 5.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับเวลาที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยา จากรูปแสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีก่าลดลงอย่างชัดเจนในช่วง 50 นาทีแรก ของการทำปฏิกิริยา หลังจากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะก่อยๆ ลดงลงตามเวลา จนกระทั่งเมื่อ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 120 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากจน ถือว่าคงที่ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงถือว่าระบบเข้าสู่สภาวะคงตัวเมื่อปฏิกิริยาคำเนินไป 120 นาที และนำข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ เวลานี้ มาใช้ในการวิเคราะห์ผลต่อไป

5.1.1.2 ผลของจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองเพื่อวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ต้องมีความว่องไวคงที่ หรือมีการเสื่อมสภาพน้อยมากตลอดระยะเวลาที่ใช้งาน เพื่อให้การเปลี่ยนแปลงอัตราการ เกิดปฏิกิริยาเป็นผลเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่านั้น ดังนั้นใน งานวิจัยนี้จึงทำการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเริ่มทำการทดลองทุกครั้ง รูปที่ 5.2 แสดงให้ เห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นในระหว่างที่ ทำการศึกษา โดยมีค่าความผิดพลาดไม่เกิน ±4.35% ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าวิธีการและสภาวะที่ เลือกใช้ในการฟื้นฟูสภาพในการทดลองนี้มีความเหมาะสมและผลการทดลองที่ได้เหมาะที่จะนำมา วิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ต่อไป

5.1.1.3 ผลของอัตราการใหลรวมของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

รูปที่ 5.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอัตราการไหลรวมของสาร ตั้งต้น พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างคงที่แม้ว่าอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้น เปลี่ยนแปลงไปก็ตาม ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าในช่วงสภาวะที่ทำการทคลอง การถ่ายเทมวลสารผ่าน ชั้นฟิล์มรอบนอกตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้น้อยมาก ในงานวิจัยนี้จึง เลือกใช้อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นเท่ากับ 8.33 × 10⁻⁷m³ · s⁻¹ สำหรับการทคลองเพื่อหาอัตรา การเกิดปฏิกิริยา

5.1.2 ผลของเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

กราฟรูปที่ 5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันของในตริกออกไซด์กับเวลา ที่สารตั้งด้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำการทดลองโดยเปลี่ยนอัตราการใหลรวมของสารตั้งต้น และกำหนดให้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าคงที่ พบว่าค่าการแปลงผันทางเกมีของในตริกออกไซด์ เพิ่มขึ้นในลักษณะที่เป็นเชิงเส้นตามอัตราส่วนของ W/V ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา มีค่าคงที่ทุกๆ ตำแหน่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นจึงสามารถอนุมานได้ว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุพันธ์ภายใต้ สภาวะในช่วงที่ทำการทดลอง

5.1.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

รูปที่ 5.5 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตรา การเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของในตริกออกไซด์มีค่ากงที่ พบว่าในช่วงที่ทำการทดลอง อัตรา การเกิดปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างกงที่ แม้ว่าความเข้มข้นของการ์บอนมอนอกไซด์จะเปลี่ยนแปลง

รูปที่ 5.6 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซด์ต่ออัตราการ เกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของการ์บอนมอนอกไซด์กงที่ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตาม กวามเข้มข้นของในตริกออกไซด์

รูปที่ 5.7 และ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln (-r_{NO}) กับ ln C_{CO} และ ln C_{NO} ตามลำดับ จากความชันของกราฟทำให้ได้อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นดังนี้ คือ อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของการ์บอนมอนอกไซด์มีก่าเท่ากับ 0.03 (รูปที่ 5.7) และ อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของในตริกออกไซด์มีก่าเท่ากับ 0.42 (รูปที่ 5.8)

ค่าคงที่อัตราและอันดับปฏิกิริยาที่ได้นี้ ถูกนำไปใช้เป็นค่าเริ่มต้น (Initial guess) เพื่อ คำนวณหาค่าที่ถูกต้องมากขึ้นโดยวิธีนอนลินเนียรีเกรสชัน (Nonlinear regression) ทำให้ได้สมการ แสดงอัตราเร็วที่สอดคล้องกับ Power rate law ดังนี้

$$-r_{\rm NO} = 2.146 \times 10^{-4} C {}_{\rm NO}^{0.45} C {}_{\rm CO}^{0.03}$$
(5.1)

โดยมีค่า \mathbf{R}^2 เท่ากับ 0.87 และความแปรปรวนเท่ากับ 3.67 × 10⁻¹¹



รูปที่ 5.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตามเวลา $(C_{
m co}=0.0204~{
m mol}\cdot{
m m}^{-3}$ และ $C_{
m NO}=0.0409~{
m mol}\cdot{
m m}^{-3})$



รูปที่ 5.2 แสดงผลของจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา $(C_{\rm co} = 0.0204 \ {\rm mol} \cdot {
m m}^{-3}$ และ $C_{\rm No} = 0.0409 \ {\rm mol} \cdot {
m m}^{-3})$



ร**ูปที่ 5.3** แสดงผลของอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา $(C_{\rm CO} = 0.0204 \ {
m mol} \cdot {
m m}^{-3}, C_{
m NO} = 0.0409 \ {
m mol} \cdot {
m m}^{-3}$ และ $W = 1.5 imes 10^{-4} \ {
m kg})$



ร**ูปที่ 5.4** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันกับระยะเวลาที่สารตั้งตื้นสัมผัสกับ ตัวเร่งปฏิกิริยา ($C_{\rm co}$ = 0.223 mol·m⁻³, $C_{
m NO}$ = 0.0446 mol·m⁻³ และ W= 5 × 10⁻⁴ kg)



ร**ูปที่ 5.5** ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซค์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้น ของในตริกออกไซค์มีก่าคงที่:C_{NO} (mol·m⁻³): 0.0204 (■); 0.0409 (♠); 0.0613 (▲); 0.0818 (●); 0.1431 (⊏)



ร**ูปที่ 5.6** ผลของความเข้มข้นของในตริกออกไซค์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของ การ์บอนมอนอกไซค์มีค่าคงที่: C_{co} (mol·m⁻³): 0.0409 (●); 0.0613 (♦); 0.1022 (▲); 0.1431 (**a**); 0.2045 (**c**); 0.2454 (**c**)



ร**ูปที่ 5.7** อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของการ์บอนมอนอกไซด์เมื่อความเข้มข้นของ ในตริกออกไซด์มีก่ากงที่:C_{NO} (mol·m⁻³): 0.0204 (■ ,----); 0.0409 (♠, ---); 0.0613 (▲ ,----); 0.0818 (♠ , ----); 0.1431 (□ ,----).



5.2 ลักษณะเฉพาะของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัว

รูปที่ 5.9 แสดงผลการทคลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวที่ได้จากงานวิจัยของ Aida และคณะ [26] ที่เป็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซค์ตามเวลา ณ ปากทางออกของเครื่อง ปฏิกรณ์ เมื่อมีการป้อนสารตั้งต้นทั้งสองชนิคสลับกัน โดยจะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงนี้จะมีรูปแบบ ซ้ำกันเมื่อเวลาผ่านไปทุกหนึ่งคาบ (180 วินาที)

ในหนึ่งคาบของการเปลี่ยนแปลงสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ช่วง โดยช่วงที่ 1 จะเป็น ช่วงเวลาที่ตรงกับช่วงเวลาที่ป้อนในตริกออกไซด์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ และช่วงที่ 2 จะเป็นช่วงเวลา ที่ตรงกับช่วงเวลาที่ป้อนคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ในช่วงที่ 1 ในตริกออกไซด์จะ ถูกตรวจพบเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 40 วินาที หลังจากเริ่มป้อนในตริกออกไซด์ และความเข้มข้น จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามเวลาในตอนท้ายของช่วงที่ 1 ในช่วงที่ 2 หลังจากสลับการป้อนสารตั้ง ด้นเป็นการ์บอนมอนอกไซด์ ความเข้มข้นของในตริกออกไซด์ที่ตรวจวัดได้จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนถึงจุดสูงสุดในระยะเวลาไม่กี่วินาทีหลังจากการสลับการป้อนสาร จากนั้นความเข้มข้นจะลดลง อย่างรวดเร็วจนมีค่าเข้าใกล้สูนย์ในช่วงท้ายของช่วงที่ 2 การเปลี่ยนแปลงนี้เป็นลักษณะเฉพาะของ ปฏิกิริยาระหว่างการ์บอนมอนอกไซด์กับในตริกออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัว รองรับอะลูมินา ดังนั้นรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงนี้จะถูกจำลองโดยการคำนวณจากสมการดุล โมลสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบอินทิกรัล (Integral reactor) เพื่อใช้ประกอบการพิจารณาการเลือก กลใกการเกิดปฏิกิริยาต่อไป



้รูปที่ 5.9 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกใซค์ตามเวลาที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์

5.3 การเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยา

กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการ์บอนมอนอกไซด์กับในตริกออกไซด์บนตัวเร่ง ปฏิกิริยา Rh/Al₂O₃ ถูกเสนอขึ้นโดยใช้ข้อมูลเกี่ยวกับอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีที่ได้กล่าวในบทที่ 3 โดยมีสมมติฐานที่ว่า การดูดซับและการกายซับของสารตั้งต้นเกิดขึ้นเร็วมาก ดังนั้นการดูดซับของ สารตั้งต้นที่เกิดขึ้นในระหว่างที่ทำปฏิกิริยากันจึงอยู่ที่สมดุลของการดูดซับ ดังปฏิกิริยา

$$CO + s \iff CO - s$$
 (A.1)

$$NO + s \implies NO-s$$
 (A.2)

ในตรัสออกไซค์เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างโมเลกุลของในตริกออกไซค์ที่ถูก ดูดซับกับอะตอมของในโตรเจนที่ถูกดูดซับ ดังปฏิกิริยาที่ (A.9) และในโตรเจนเกิดจากการรวมตัว กันของอะตอมในโตรเจนที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ดังปฏิกิริยาที่ (A.11)

$$NO-s + N-s \longrightarrow N_2O + 2s$$
 (A.9)

$$2 \text{ N-s} \longrightarrow N_2 + 2s \tag{A.11}$$

สำหรับขั้นการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างสารตั้งด้นทั้งสองชนิดอาจเกิดได้ 3 รูปแบบ ดังนี้ คือ แบบที่ 1 สารตั้งต้นทั้งสองชนิดถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจึงทำปฏิกิริยากันตามกลไก แบบ Langmuir-Hinshelwood

$$CO-s + NO-s \longrightarrow CO_2 + N-s + s$$
 (A.3)

แบบที่ 2สารตั้งต้นหนึ่งชนิดถูกดูดซับก่อนแล้วทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอีกชนิดที่อยู่ในวัฏภาคก๊าซ ตามกลไกแบบ Eley-Rideal

$$CO + NO-s \longrightarrow CO_2 + N-s$$
 (A.4)

$$CO-s + NO \longrightarrow CO_2 + N-s$$
 (A.5)

แบบที่ 3 สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาตามกล ใกแบบที่ 1 และแบบที่ 2 พร้อมกัน

$$CO-s + NO-s \longrightarrow CO_2 + N-s + s$$
 (A.3)

- $CO + NO-s \longrightarrow CO_2 + N-s$ (A.4)
- $CO-s + NO \longrightarrow CO_2 + N-s$ (A.5)

กลไกแบบ 1

$$CO+s$$
 (A.1)

$$NO + s \longrightarrow NO - s$$
 (A.2)

$$CO-s + NO-s \longrightarrow CO_2 + N-s + s$$
 (A.3)

$$NO-s+N-s \longrightarrow N_2O+2s$$
 (A.9)

$$2 \text{ N-s} \longrightarrow N_2 + 2s$$
 (A.11)

กลไกแบบ 2

$$CO + s \quad \overleftarrow{} \quad CO - s \quad (A.1)$$

$$NO + s \implies NO-s$$
 (A.2)

$$CO + NO-s \longrightarrow CO_2 + N-s$$
 (A.4)

$$CO-s + NO \longrightarrow CO_2 + N-s$$
 (A.5)

$$NO-s + N-s \longrightarrow N_2O + 2s \tag{A.9}$$

$$2 \text{ N-s} \longrightarrow N_2 + 2s \tag{A.11}$$

กลไกแบบ 3

$$CO+s \iff CO-s$$
 (A.1)

$$NO + s \implies NO-s$$
 (A.2)

$$CO-s + NO-s \longrightarrow CO_2 + N-s + s$$
 (A.3)

$$CO + NO-s \longrightarrow CO_2 + N-s$$
 (A.4)

$$CO-s + NO \longrightarrow CO_2 + N-s$$
 (A.5)

NO-s + N-s
$$\longrightarrow$$
 N₂O + 2s (A.9)

2N-s
$$\longrightarrow$$
 N₂+2s (A.11)

5.4.1 สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัว

ตารางที่ 5.1 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวสำหรับกลไกแต่ละแบบในหัวข้อ ที่ 5.3

ตารางที่ 5.1 สมการแสดงอัตราเร็วที่ได้จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งสามแบบ

สมการ-	[1]	[2]	[3]
อัตราเร็ว ค่าคงที่	$-r_{\rm NO} = n(k_3\theta_{\rm NO}\theta_{\rm CO} + k_9\theta_{\rm NO}\theta_{\rm N})$	$-r_{\rm NO}=2n(k_{11}\theta_{\rm N}^2+k_9\theta_{\rm NO}\theta_{\rm N})$	$-r_{\rm NO} = 2n(k_{11}\theta_{\rm N}^2 + k_9\theta_{\rm NO}\theta_{\rm N})$
$ heta_{ m NO}$	$K_{\rm NO}C_{\rm NO}\theta_{\rm v}$	$K_{\rm NO}C_{\rm NO}\theta_{\rm v}$	$K_{\rm NO}C_{\rm NO}\theta_{\rm v}$
$\theta_{ m CO}$	$K_{\rm CO}C_{\rm CO}\theta_{\rm v}$	$K_{\rm CO}C_{\rm CO}\theta_{\rm v}$	$K_{\rm CO}C_{\rm CO}\theta_{\rm v}$
$ heta_{ m N}$	$\theta_{ m v} lpha$	$1 - (K_{\rm NO}C_{\rm NO} + K_{\rm CO}C_{\rm CO} + 1)\theta_{\rm v}$	$1 - (K_{\rm NO}C_{\rm NO} + K_{\rm CO}C_{\rm CO} + 1)\theta_{\rm v}$
$ heta_{ m V}$	$\frac{1}{\left(A+\alpha^*\right)^2}$	$\frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$	$\frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$
a	-	$A^2k_{11} - 2Ak_9K_{\rm NO}C_{\rm NO}$	$A^2 k_{11} - 2Ak_9 K_{\rm NO} C_{\rm NO}$ $- 2k_3 K_{\rm NO} K_{\rm CO} C_{\rm NO} C_{\rm CO}$
b	-	$2k_9K_{\rm NO}C_{\rm NO} - 2Ak_{11} - 2k_4K_{\rm CO}C_{\rm CO}C_{\rm NO} - 2k_5K_{\rm NO}C_{\rm NO}C_{\rm CO}$	$2k_9K_{\rm NO}C_{\rm NO} - 2Ak_{11}$ $-2k_4K_{\rm CO}C_{\rm CO}C_{\rm NO} - 2k_5K_{\rm NO}C_{\rm NO}C_{\rm CO}$
С	-	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₂
А	$1 + K_{\rm NO}C_{\rm NO} + K_{\rm CO}C_{\rm CO}$	$1 + K_{\rm NO}C_{\rm NO} + K_{\rm CO}C_{\rm CO}$	$1 + K_{\rm NO}C_{\rm NO} + K_{\rm CO}C_{\rm CO}$
อันดับปฏิกิริยา	(-1) – (+1)	(-2) – (+3)	(-3) – (+3)
เมื่อเทียบกับ C _{co}			
อันดับปฏิกิริยา	(-1) – (+1)	(-1) – (+1)	(-2) – (+3)
เมื่อเทียบกับ C _{NO}			

*
$$\alpha = \frac{\sqrt{(k_9 K_{\rm NO} C_{\rm NO})^2 + 4k_3 k_{11} K_{\rm NO} K_{\rm CO} C_{\rm NO} C_{\rm CO}} - k_9 K_{\rm NO} C_{\rm NO}}{2k_{11}}$$

5.4.2 สมการดุลโมลสารภายใต้สภาวะไม่คงตัว

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซค์ตามเวลา ณ ปากทางออกของเครื่อง ปฏิกรณ์สามารถคำนวณได้จากสมการคุลโมลสารสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบพลักโฟล (plug flow reactor) ดังสมการที่ (5.2) พร้อมกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (5.3)

$$\frac{\partial C_{\rm i}}{\partial t} = -\frac{\rho_{\rm P}}{\varepsilon} \left(F \frac{\partial C_{\rm i}}{\partial W} + r_{\rm c,i} \right) \tag{5.2}$$

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

โดยกลไกแต่ละแบบจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณการดูดซับของสปีชีส์ต่าง ๆ บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา คำนวณได้จากสมการที่ (5.4) – (5.12)

กลไกแบบ 1

$$\frac{d\theta_{\rm NO}}{dt} = k_{\rm a,NO}C_{\rm NO}\theta_{\rm v} - k_{\rm d,NO}\theta_{\rm NO} - k_4C_{\rm CO}\theta_{\rm NO} - k_9\theta_{\rm NO}\theta_{\rm N}$$
(5.4)

$$\frac{d\theta_{\rm CO}}{dt} = k_{\rm a,CO} C_{\rm CO} \theta_{\rm v} - k_{\rm d,CO} \theta_{\rm CO} - k_5 C_{\rm NO} \theta_{\rm CO}$$
(5.5)

$$\frac{d\theta_{\rm N}}{dt} = k_4 C_{\rm CO} \theta_{\rm NO} + k_5 C_{\rm NO} \theta_{\rm CO} - k_9 \theta_{\rm NO} \theta_{\rm N} - k_{11} \frac{\theta_{\rm N}^2}{2}$$
(5.6)

กลไกแบบ 2

$$\frac{d\theta_{\rm NO}}{dt} = k_{\rm a,NO}C_{\rm NO}\theta_{\rm v} - k_{\rm d,NO}\theta_{\rm NO} - k_3\theta_{\rm CO}\theta_{\rm NO} - k_4C_{\rm CO}\theta_{\rm NO} - k_9\theta_{\rm NO}\theta_{\rm N}$$
(5.7)

$$\frac{d\theta_{\rm CO}}{dt} = k_{\rm a,CO} C_{\rm CO} \theta_{\rm v} - k_{\rm d,CO} \theta_{\rm CO} - k_3 \theta_{\rm CO} C_{\rm NO} - k_5 C_{\rm NO} \theta_{\rm CO}$$
(5.8)

$$\frac{d\theta_{\rm N}}{dt} = k_3 \theta_{\rm NO} \theta_{\rm CO} + k_4 C_{\rm CO} \theta_{\rm NO} + k_5 C_{\rm NO} \theta_{\rm CO} - k_9 \theta_{\rm NO} \theta_{\rm N} - k_{11} \frac{\theta_{\rm N}^2}{2}$$
(5.9)

กลไกแบบ 3

$$\frac{d\theta_{\rm NO}}{dt} = k_{\rm a,NO} C_{\rm NO} \theta_{\rm v} - k_{\rm d,NO} \theta_{\rm NO} - k_3 \theta_{\rm CO} \theta_{\rm NO} - k_9 \theta_{\rm NO} \theta_{\rm N}$$
(5.10)

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

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

5.5 การเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยา

ในหัวข้อ 5.3 ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการ์บอนมอนอกไซด์กับในตริกออก ไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/Al₂O₃ ที่น่าจะเป็นไปได้มาแล้ว และหัวข้อ 5.4 ได้แสดงสมการที่ใช้ใน การกำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะกงตัวและสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงกวามเข้มข้นของ ในตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลาภายใต้สภาวะไม่กงตัวหัวข้อ 5.3

ในหัวข้อนี้จะนำ ผลการคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัว กับการเปลี่ยนแปลง ความเข้มข้นของในตริกออกไซค์ภายใต้สภาวะปฏิบัติงานแบบแบง-แบง มาใช้ในการพิจารณาว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาใดเหมาะสม คือ สามารถอธิบายพฤติกรรมของปฏิกิริยาได้ทั้งที่สภาวะคงตัว และภายใต้สภาวะแบง-แบงได้ โดยขั้นตอนในการพิจารณาเป็นไปตามที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.9

สำหรับกลไกแบบ 1 จากการคำนวณและลองปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรต่าง ๆ พบว่าสามารถ หาตัวแปรบางชุดซึ่งสามารถนำไปใช้อธิบายผลการทคลองที่สภาวะคงตัวได้ และสามารถหาตัวแปร บางชุดซึ่งสามารถนำไปใช้อธิบายผลการทคลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวได้ แต่ไม่สามารถหาตัวแปร ชุดใดชุดหนึ่งซึ่งสามารถนำไปใช้อธิบายผลการทคลองทั้งสองสภาวะได้ รูปที่ (5.10) - (5.12) แสดงผลการคำนวณเมื่อใช้ตัวแปรชุดที่ดีที่สุดสำหรับกลไกแบบ 1 ซึ่งจะเห็นว่าผลการคำนวณมีค่า แตกต่างจากผลการทคลองอย่างเห็นได้ชัด

สำหรับกลไกแบบ 2 สามารถหาชุดของตัวแปรที่ทำให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผล การทดลองทั้งสองสภาวะ ได้ โดยชุดของตัวแปรดังกล่าวจะมีลักษณะเด่น คือ ค่าคงที่การดูดซับของ สารตั้งต้นทั้งสองชนิดมีค่ามากเมื่อเทียบกับค่าคงที่ของการคายซับ (การดูดซับอย่างแข็งแรง) และ ค่าคงที่อัตราของการเกิด ในโตรเจนมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าคงที่อัตราของการเกิด ในตรัส ออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

ส่วนกลไกแบบ 3 นั้น ชุดของตัวแปรที่สามารถอธิบายพฤติกรรมของระบบทั้งที่สภาวะ กงตัวและไม่คงตัวได้ คือ ชุดตัวแปรชุดเดียวกับที่ใช้ในกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 2 และค่าคงที่ อัตราในขั้นที่ 3 (การเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับกับในตริกออกไซด์ที่ถูก ดูดซับ) ต้องมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าคงที่อัตราในขั้นตอนที่เหลือ ซึ่งหมายความว่าปริมาณสาร ตั้งต้นที่ถูกใช้ไปผ่านกลไกแบบ L-H มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไป ผ่านกลไกแบบ E-R จึงไม่มีความจำเป็นที่จะต้องพิจารณาการเกิดขึ้นของคาร์บอนใดออกไซด์ตาม ปฏิกิริยาที่ 3 จึงทำให้กลไกแบบ 3 เหมือนกับกลไกแบบ 2

อัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัวและรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ ในตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลาที่ได้จากการคำนวณด้วยกลไกแบบ 2 ได้ถูก แสดงเปรียบเทียบกับผลการทดลองในรูปที่ (5.13) - (5.15)







ร**ูปที่ 5.12** การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซค์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา (→→ : ผลการทดลอง, ----- : ผลการคำนวณ โดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 1)





ร**ูปที่ 5.14** ผลของความเข้มข้นของในตริกออกไซค์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้น ของคาร์บอนมอนอกไซค์มีค่าคงที่: C_{co} (mol·m⁻³):0.0409 (●, ――); 0.0613 (◆, ――-); 0.1022 (▲ ,----); 0.1431 (■, – –); 0.2045 (_O, – –); 0.2454 (□, ―).คำนวณโดย ใช้กลไกแบบ 2



5.6 ผลของค่าตัวแปรต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซด์ที่ ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ (Sensitivity Analysis)

ในระหว่างการกำนวณจะเห็นได้ชัดว่าก่าของตัวแปรแต่ละตัวจะทำให้รูปร่างของรูปแบบ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซด์ที่ปากทางออกเปลี่ยนแปลงไป เพื่อแสดงให้เห็น ถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจึงได้เพิ่มก่าตัวแปรแต่ละตัว (ทีละตัว) ให้มีก่าเป็นสองเท่าของ ก่าตัวแปรในชุดที่ให้ผลการกำนวณสอดกล้องกับผลการทดลองมากที่สุด (ก่าในตารางที่ 5.2) และ นำผลที่ได้มาแสดงให้เห็นโดยสรุปในรูปที่ 5.16 จากการพิจารณาผลการกำนวณในรูปที่ 5.16 จะ พบว่าตัวแปรแต่ละตัวมีผลต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงกวามเข้มข้นของในตริกออกไซด์ที่ทางออก ของเกรื่องปฏิกรณ์ตามเวลาดังนี้

 1.
 $k_{a,roo}$, $k_{a,coo}$, $k_{d,coo}$ และ k_o ส่งผลต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริก

 ออกไซค์ในช่วงที่ 1
 โดยถ้า $k_{a,roo}$, และ $k_{d,coo}$ มีค่าเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของในตริกออกไซค์จะ

 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว
 ถ้า $k_{a,roo}$, เพิ่มขึ้นความเข้มข้นของในตริกออกไซค์จะก่อยๆ เพิ่มขึ้นตามเวลา

 ในขณะที่เมื่อ k_o , มีค่าเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของในตริกออกไซค์จะมีค่าลดลง

 k_{aNO} ส่งผลต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงกวามเข้มข้นของในตริกออกไซด์ในช่วงที่ 2 โดย ที่กวามเข้มข้นของในตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อ k_{aNO} มีก่าสูงขึ้น

 3. k₄, k₅ และ n ส่งผลต่อการรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซค์ทั้ง สองช่วง โดยที่ถ้า k₄, และ k₅ มีค่าเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของในตริกออกไซค์จะสูงขึ้นในช่วงแรก ของช่วงที่ 1 และต่ำลงในตอนท้ายของช่วงที่ 1 และช่วงที่ 2 ขณะที่ถ้า n มีค่าเพิ่มขึ้น ความเข้มข้น ของในตริกออกไซค์จะมีค่าลดลงอย่างมากในช่วงที่ 1 และมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยในช่วงที่ 2

 4. k₁₁ ไม่ส่งผลต่อรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซด์ที่ทางออกของ เครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา

k _{a,CO}	95	m ³ ·mol ⁻¹
k _{d,CO}	0.34	s^{-1}
k _{a,NO}	38	m ³ ·mol ⁻¹
k _{d,NO}	0.05	s^{-1}
k_4	0.035	s^{-1}
<i>k</i> ₅	0.035	s^{-1}
<i>k</i> ₉	0.014	s^{-1}
<i>k</i> ₁₁	0.0004	s^{-1}
n	0.0205	mol·kg ⁻¹

ตารางที่ 5.2 ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสม



รูปที่ 5.16 แสดงรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของในตริกออกไซค์ตามเวลาเมื่อตัวแปรมีก่า เป็นสองเท่าของตัวแปรที่เหมาะสม (----- ; ตัวแปรที่เหมาะสม, ——; ตัวแปรมีก่า เป็นสองเท่าของตัวแปรที่เหมาะสม)

5.7 การตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง

ในหัวข้อนี้จะทำการตรวจสอบความน่าเชื่อถือของกลไกการเกิดปฏิกิริยาพร้อมทั้งค่าคงที่ ต่าง ๆ ที่ประมาณได้ โดยจะนำผลการทดลองของ Na-Ranong [35] ซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์ • ใน รูปที่ 5.17 มาใช้เป็นบรรทัดฐานในการตรวจสอบ จะเห็นได้ว่าผลการคำนวณด้วยกลไกและค่าคงที่ ที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถนำมาใช้ทำนายพฤติกรรมของระบบภายใต้สภาวะไม่คงตัวสำหรับคาบ การปฏิบัติงานต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี กล่าวคือ ค่าการแปลงผันเฉลี่ยตามเวลาที่ได้จากการคำนวณ แสดงแนวโน้มเดียวกับผลการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัว



รูปที่ 5.17 แสดงผลของ Cycling period ต่อค่าการแปลงผันของในตริกออกไซค์เฉลี่ยตามเวลา (♦ ;ผลการทดลองของ Na-Ranong, —— ;ผลการคำนวณ)