



ใบรับรองวิทยานิพนธ์  
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี
สาขา	ภาควิชา
เรื่อง	การวิเคราะห์ทางคณิตศาสตร์สำหรับระบบที่เกิดการแพร่และการดูดซับแบบไม่ผันกลับ: กรณีแทปและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก  Mathematical Analysis for Diffusion-Irreversible Adsorption Systems: TAP and Wet Impregnation Cases
นามผู้วิจัย	นายณัฐพงษ์ พงษ์บุตร
ได้พิจารณาเห็นชอบโดย	
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	( รองศาสตราจารย์ผ่องผาย พรรณวดี, D.Sc. )
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	( รองศาสตราจารย์เมตตา เจริญพานิช, D.Eng. )
หัวหน้าภาควิชา	( รองศาสตราจารย์อภิญา ดวงจันทร์, Ph.D. )

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

( รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr. )

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ ..... เดือน ..... พ.ศ. ....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การวิเคราะห์ทางคณิตศาสตร์สำหรับระบบที่เกิดการแพร่และการดูดซับแบบไม่ผันกลับ:  
กรณีแทปและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

Mathematical Analysis for Diffusion-Irreversible Adsorption Systems:  
TAP and Wet Impregnation Cases

โดย

นายณัฐพงษ์ พงษ์บุตร

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์  
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2555

ฉัฐพงษ์ พงษ์บุตร 2555: การวิเคราะห์ทางคณิตศาสตร์สำหรับระบบที่เกิดการแพร่และการดูดซับแบบไม่ผันกลับ: กรณีแทปและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รองศาสตราจารย์ผึ่งผาย พรรณวดี, D.Sc. 91 หน้า

งานวิจัยนี้ได้จำลองแบบเชิงตัวเลขของกระบวนการดูดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่งสำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนและไม่มีรูพรุนในการทดลองแบบหลายพัลส์ เพื่อวิเคราะห์ลักษณะการลดลงของค่าคงที่ของการดูดซับที่ได้จากการประมาณและผ่านการนอร์มัลไลซ์แล้ว ( $\bar{\psi}_{est}$ ) ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เทียบกับค่าเฉลี่ยของเศษส่วนปกคลุมผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\bar{\theta}_{avg}$ ) เมื่ออัตราส่วนความยาวเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวปฏิกรณ์ ( $L_{cat}/L$ ) มีค่าเท่ากับ 1/100 1/30 1/3 และ 1 ผลการคำนวณแสดงว่า สำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนและแฟกเตอร์ประสิทธิภาพ ( $\eta$ ) มีค่าเท่ากับ 0.1 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีลักษณะที่มีการลดลงโดยมีความชันเป็นสองช่วง ซึ่งแตกต่างไปจากกรณีที่  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.3 และกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุนที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีลักษณะที่มีการลดลงอย่างใกล้เคียงกับเส้นตรง นอกจากนี้ในการศึกษาเพิ่มเติมยังพบว่ารูปแบบการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\theta$ ) ที่พบในการทดลองแบบยังตรงกับที่คำนวณได้สำหรับกรณีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

ลายมือชื่อนิติ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Nattapong Pongbotr 2012: Mathematical Analysis for Diffusion-Irreversible Adsorption Systems: TAP and Wet Impregnation Cases. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Associate Professor Phungphai Phanawadee, D.Sc. 91 pages.

TAP multi-pulse experiments with irreversible adsorption were simulated to investigate the characteristics of the curve describing the relation between normalized estimated adsorption rate constant ( $\bar{\psi}_{est}$ ) and average surface coverage of catalyst bed ( $\bar{\theta}_{avg}$ ) for different length ratios of the catalyst bed to the reactor for both porous and nonporous catalyst cases. It was found that when the effectiveness factor ( $\eta$ ) is 0.1, the  $\bar{\psi}_{est} - \bar{\theta}_{avg}$  curves decrease with two distinctive regions of slope while the plots for the cases when  $\eta$  is 0.3 and nonporous catalyst are close to linear. In addition, the patterns of intraparticle distribution previously found in TAP experiment were also numerically proven to be able to describe metal precursor profile of the catalyst prepared using wet impregnation method.

---

Student's signature

---

Thesis Advisor's signature

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลที่มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ผึ้งผาย พรรณวดี ประธานกรรมการที่ปรึกษา ที่ได้ช่วยเหลือในการวางแผนงานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตลอดจนการให้คำปรึกษาแนะนำและตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เมตตา เจริญพานิช และอาจารย์ผู้แทนบัณฑิตวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำและช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณคุณวัชรินทร์ ศรี้อยคำและดร.เคนิส คอนสแตเลสสำหรับผลงานอันเป็นแรงจูงใจให้เกิดวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณศูนย์วิทยาการขั้นสูงด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่ออุตสาหกรรมเคมี อาหารและการเกษตร สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ (โครงการมหาวิทยาลัยแห่งชาติ) ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูงที่ให้การสนับสนุนการวิจัยครั้งนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณนางศิริลักษณ์ พงษ์บุตรมารดาผู้ให้กำเนิดและเป็นกำลังใจในการดำเนินชีวิตของข้าพเจ้า

ณัฐพงษ์ พงษ์บุตร

มีนาคม 2555

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(11)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการ	32
อุปกรณ์	32
วิธีการ	32
ผลและวิจารณ์	35
สรุปและข้อเสนอแนะ	64
สรุป	64
ข้อเสนอแนะ	65
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	66
ภาคผนวก	71
ภาคผนวก ก รายละเอียดการคำนวณสำหรับกรณีต่างๆ	72
ภาคผนวก ข ผลการคำนวณสำหรับกรณีต่างๆ	79
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	91

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา ต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.1 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 และ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/100	45
2	รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา ต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.1 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 และ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/3	52
3	รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ ต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.1 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 เมื่อ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1	55
<b>ตารางผนวกที่</b>		
ก1	รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.1 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 1.5 และ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/100	73
ก2	รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.1 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 และ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/30	73
ก3	รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.1 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 1.5 และ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/30	74
ก4	รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.1 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 1.5 และ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/3	74
ก5	รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ ต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.1 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 1.5 เมื่อ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1	75

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่	หน้า
ก6 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่ง ปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.3 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 และ $L_{cat} / L$ มี ค่าเท่ากับ 1/100	75
ก7 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่ง ปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.3 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 1.5 และ $L_{cat} / L$ มี ค่าเท่ากับ 1/100	76
ก8 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่ง ปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.3 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 และ $L_{cat} / L$ มี ค่าเท่ากับ 1/3	76
ก9 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่ง ปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.3 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 1.5 และ $L_{cat} / L$ มี ค่าเท่ากับ 1/30	77
ก10 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่ง ปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.3 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 และ $L_{cat} / L$ มี ค่าเท่ากับ 1/3	77
ก11 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ และตำแหน่งของเบดตัวเร่ง ปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.3 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 1.5 และ $L_{cat} / L$ มี ค่าเท่ากับ 1/3	78
ก12 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า $X_0$ ต่างๆ สำหรับกรณีที่มี $\eta$ เท่ากับ 0.3 $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 และ 1.5 เมื่อ $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1	78

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ปริมาณของก๊าซชนิดต่างๆที่ตรวจจับได้กับหมายเลขพัลส์	6
2	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยากับสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ	7
3	การดูดซับแบบไม่ผันกลับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	9
4	การเกิดปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	9
5	ปฏิกรณ์แทปชนิดสามโซน	16
6	ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกรณีต่างๆที่เอกทีฟไซต์กระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอ โดยตำแหน่งของเอกทีฟไซต์นั้นแสดงไว้ด้วยแถบสีดำ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเปลือกไข่ (eggshell) (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไข่ขาว (egg-white) (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไข่แดง (egg-yolk) (ค)	28
7	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ ในกรณีที่มีการกระจายตัวของ $\theta$ มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา	35
8	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $X$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน, $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/100 ที่ค่า $X_0$ ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1 (ก) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9 (ค)	36
9	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน, $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/100, ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9 $X_0$ มีค่า 0.99 (เส้นประ) และในกรณีที่มีการกระจายตัวของ $\theta$ มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นทึบหนา)	38
10	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน, $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/30 ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9 $X_0$ มีค่า 0.99 (เส้นประ) และในกรณีที่มีการกระจายตัวของ $\theta$ มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นตรง)	38

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
11	<p>โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน <math>L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ 1/3 ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ 0.1 (ก) เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ 0.9 (ค)</p>	40
12	<p>โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรงทึบหนา (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน <math>L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ 1 (ปฏิกรณ์แบบหนึ่งโซน) ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ</p>	41
13	<p>โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>X</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน <math>\eta</math> เท่ากับ 0.1 <math>L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ 1/100 ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ 0.1 (ก) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ 0.9 (ค)</p>	46
14	<p>โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้ <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{true}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ 0.1 <math>L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ 1/100 สำหรับกรณีที่ <math>X_0</math> มีค่าเท่ากับ 0.99 และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ 0.9 (.....) และกรณีอื่นๆ (—)</p>	47
15	<p>โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้ <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{app}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ 0.1 <math>L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ 1/100 ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ 0.1 และชุดค่าคงที่ของระบบที่ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ 0.75</p>	48

### สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
16	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน โดย $\eta$ เท่ากับ 0.1 $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/100 $X_0$ มีค่าเท่ากับ 0.1 และ 0.5 สำหรับทุกตำแหน่ง ของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ขึ้นกับชนิดของค่า $\alpha$ (เส้นประ) เมื่อเทียบกับกรณีที่มีการกระจายตัวของ $\theta$ มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเขต (เส้นตรง)	51
17	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้ $\alpha$ เป็นค่า $\alpha_{true}$ โดย $\eta$ เท่ากับ 0.1 $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/3 ที่ค่า $X_0$ ต่างๆ สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1 และชุดค่าคงที่ของระบบที่ $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75	53
18	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ กรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่ $\eta$ เท่ากับ 0.1 $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับค่า $X_0$ ต่างๆ	55
19	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้ $\alpha$ เป็นค่า $\alpha_{app}$ โดย $\eta$ เท่ากับ 0.3 $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/100 ที่ค่า $X_0$ ต่างๆ สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1 และชุดค่าคงที่ของระบบที่ $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75	57
20	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ กรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่ $\eta$ เท่ากับ 0.3 $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับค่า $X_0$ ต่างๆ	58

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
21	รูปแบบการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะ ( $\theta$ ) ภายในเม็ดตัว ร่องรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก สำหรับค่า $\eta$ ที่แตกต่างกัน โดยเส้นทึบแสดงการกระจายตัวของ $\theta$ ที่ค่า $\theta_{avg}$ ตั้งแต่ 0.1 ถึง 0.9 (เพิ่ม 0.1 ตามลำดับ โดยทิศทางของลูกศรแสดงทิศทางการเพิ่มของค่า $\theta_{avg}$ )	60
22	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $F(t)$ กับ $t$ ในลักษณะต่างๆ ณ ตำแหน่งผิวนอกของตัวร่องรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก แบบสี่เหลี่ยม ก) แบบสามเหลี่ยม ข) แบบครึ่งวงกลม ค)	61
<b>ภาพผนวกที่</b>		
ข1	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่ใช้ $\alpha$ เป็นค่า $\alpha_{app}$ โดย $\eta$ เท่ากับ 0.1, $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/100 ที่ค่า $X_0$ ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันได้แก่ทางเข้าของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1 เมื่อ $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 (ก) และ 1.5 (ข) เบคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 (ค) และ 1.5 (ง) ทางออกของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9 เมื่อ $\beta$ มีค่าเท่ากับ 0.75 (จ) และ 1.5 (ฉ)	80
ข2	โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง $\bar{\psi}_{est}$ กับ $\bar{\theta}_{avg}$ สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่ใช้ $\alpha$ เป็นค่า $\alpha_{true}$ โดย $\eta$ เท่ากับ 0.1 $L_{cat} / L$ มีค่าเท่ากับ 1/30 สำหรับกรณีที่ $X_0$ มีค่าเท่ากับ 0.99 และทางเข้าของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9 (.....) และกรณีอื่นๆ (———)	81

### สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
<p>ข3 โคลงความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณี <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{app}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ <math>0.1 L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ <math>1/30</math> ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ <math>0.1</math> เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (ก) และ <math>1.5</math> (ข) เขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (ค) และ <math>1.5</math> (ง) ทางออกของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ <math>0.9</math> เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (จ) และ <math>1.5</math> (ฉ)</p>	82
<p>ข4 โคลงความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณี <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{true}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ <math>0.1 L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ <math>1/3</math> ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ <math>0.1</math> (ก) เขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ <math>0.9</math> (ค)</p>	83
<p>ข5 โคลงความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณี <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{app}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ <math>0.1 L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ <math>1/3</math> ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ <math>0.1</math> เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (ก) และ <math>1.5</math> (ข) เขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (ค) และ <math>1.5</math> (ง) ทางออกของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ <math>0.9</math> เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (จ) และ <math>1.5</math> (ฉ)</p>	84
<p>ข6 โคลงความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง ( — ) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้ <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{true}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ <math>0.3 L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ <math>1/100</math> สำหรับกรณีที่ <math>X_0</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.99</math> และทางเข้าของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\xi</math> เท่ากับ <math>0.9</math> (.....) และกรณีอื่นๆ ( — )</p>	85

### สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
<p>ข7 โคล้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่ใช้ <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{app}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ <math>0.3 L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ <math>1/100</math> ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\zeta</math> เท่ากับ <math>0.1</math> เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (ก) และ <math>1.5</math> (ข) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (ค) และ <math>1.5</math> (ง) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\zeta</math> เท่ากับ <math>0.9</math> เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (จ) และ <math>1.5</math> (ฉ)</p>	86
<p>ข8 โคล้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับ เส้นตรง ( — ) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่ใช้ <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{true}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ <math>0.3 L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ <math>1/30</math> สำหรับกรณีที่มี <math>X_0</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.99</math> และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\zeta</math> เท่ากับ <math>0.9</math> (.....) และกรณีอื่นๆ ( — )</p>	87
<p>ข9 โคล้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่ใช้ <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{app}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ <math>0.3 L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ <math>1/30</math> ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\zeta</math> เท่ากับ <math>0.1</math> เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (ก) และ <math>1.5</math> (ข) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (ค) และ <math>1.5</math> (ง) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\zeta</math> เท่ากับ <math>0.9</math> เมื่อ <math>\beta</math> มีค่าเท่ากับ <math>0.75</math> (จ) และ <math>1.5</math> (ฉ)</p>	88
<p>ข10 โคล้งความสัมพันธ์ระหว่าง <math>\bar{\psi}_{est}</math> กับ <math>\bar{\theta}_{avg}</math> เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่ใช้ <math>\alpha</math> เป็นค่า <math>\alpha_{true}</math> โดย <math>\eta</math> เท่ากับ <math>0.3 L_{cat} / L</math> มีค่าเท่ากับ <math>1/3</math> ที่ค่า <math>X_0</math> ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\zeta</math> เท่ากับ <math>0.1</math> (ก) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง <math>\zeta</math> เท่ากับ <math>0.9</math> (ค)</p>	89

### สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่

หน้า

- ข11 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3 ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ก) และ 1.5 (ข) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ค) และ 1.5 (ง) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (จ) และ 1.5 (ฉ)

90

### คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

- $a_s$  = ความเข้มข้นของแอคทีฟไซต์ (mol/m<sup>2</sup> of catalyst)  
 $A$  = พื้นที่หน้าตัดของเบด (m<sup>2</sup>)  
 $C_b$  = ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาหรือความเข้มข้นของสารประกอบโลหะในสารละลาย (mol/m<sup>3</sup>)  
 $C_{b,0}$  = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารประกอบโลหะในสารละลายภายนอกเม็ดตัวรองรับ (mol/m<sup>3</sup>)  
 $C_b^*$  = ตัวแปรไร้มิติความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาระหว่างเม็ด ตัวเร่งปฏิกิริยา  
 $C_p$  = ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือความเข้มข้นของสารประกอบภายในช่องว่างของตัวรองรับ (mol/m<sup>3</sup>)  
 $C_p^*$  = ตัวแปรไร้มิติความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา  
 $C_{AS}$  = ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (mol/m<sup>2</sup> of catalyst)  
 $C_s$  = ความเข้มข้นของแอคทีฟไซต์ที่ไม่มีการดูดซับก๊าซทำปฏิกิริยา (mol/m<sup>2</sup>)  
 $D_b$  = สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูนเซนของก๊าซทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (m<sup>2</sup>/s)  
 $D_p$  = สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูนเซนของก๊าซทำปฏิกิริยาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในตัวรองรับของสารประกอบโลหะ (m<sup>2</sup>/s)  
 $F$  = อัตราการไหลขาออก (mol/s)  
 $F^*$  = อัตราการไหลขาออกไร้มิติ  
 $k$  = ค่าคงที่ของการดูดซับของก๊าซหรือสารประกอบโลหะลงบนผิวของตัวรองรับ (m<sup>3</sup>/mol.s)  
 $L$  = ความยาวของปฏิกรณ์ (m)  
 $L_{cat}$  = ความยาวของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา (m)  
 $m_0$  = โมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการไหลขาออกไร้มิติ  
 $m_j$  = โมเมนต์อันดับที่  $j$  ของอัตราการไหลที่ทางออก  
 $M_T$  = โมดูลัสทิวล์ (Thiele modulus)  
 $n$  = เลขพัลซ์ ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )

### คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

$N_{cat}$	=	เลขตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ อัตราส่วนระหว่างจำนวนแอกทิฟไซต์ต่อจำนวน โมเลกุลของ แก๊สเข้า
$N_p$	=	จำนวน โมลของ ก๊าซที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ (mol)
$r$	=	พิกัดตามแนวรัศมีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ (m)
$R_p$	=	ความยาวรัศมีของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ (m)
$S_v$	=	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $m^{-1}$ )
$t$	=	เวลา (s)
$V_b$	=	ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ( $m^3$ )
$X$	=	การแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยา (Gas conversion)
$X_0$	=	การแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยาเมื่อเศษส่วนปกคลุมผิวมีค่าใกล้ศูนย์
$z$	=	พิกัดตามแนวแกนปฏิกรณ์ (m)
$z_1$	=	พิกัดของขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 1 กับโซนที่ 2 (m)
$z_2$	=	พิกัดของขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 2 กับโซนที่ 3 (m)

### สัญลักษณ์อักษรกรีก

$\alpha$	=	พารามิเตอร์ปฏิกรณ์ (Reactor parameter)
$\varepsilon_b$	=	สัดส่วนช่องว่าง (fractional voidage) ระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
$\varepsilon_p$	=	สัดส่วนช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ
$\beta$	=	ตัวแปรไร้มิติของอัตราส่วนปริมาตรช่องว่างภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
$ \Delta\% $	=	ร้อยละความแตกต่างสัมบูรณ์ระหว่าง $\psi(1-\theta_{avg})$ และ $\psi_{est}$
$\delta(t-0^+)$	=	ฟังก์ชันไคแรกเคลตา (Dirac delta function) ที่พิกัด $t=0^+$
$\delta(\tau-0^+)$	=	ฟังก์ชันไคแรกเคลตา (Dirac delta function) ที่พิกัดไร้มิติ $\tau=0^+$
$\gamma$	=	ตัวแปรไร้มิติของอัตราส่วนระหว่างเวลาเฉพาะในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาเฉพาะในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
$K$	=	ตัวแปรไร้มิติของอัตราการดูดซับ
$\psi$	=	พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์เคมี (kinetic parameter)

### คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

- $\psi_{est}$  = พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์เคมีที่ได้จากการประมาณค่า  
 $\psi_{est,0}$  = พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์เคมีที่ได้จากการประมาณค่าเมื่อเศษส่วนปกคลุมผิวเข้าใกล้ศูนย์  
 $\overline{\psi}_{est}$  = พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์เคมีที่ได้จากการประมาณค่าและผ่านการนอร์มัลไลซ์ (normalized) แล้ว  
 $\rho$  = ตัวแปรไร้มิติของระยะทางตามรัศมีของตัวเร่งปฏิกิริยา  
 $\rho_s$  = อัตราส่วนความเข้มข้นของแอกทีฟไซต์ต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือจำนวนตำแหน่งบนผิวตัวรองรับที่สามารถดูดซับสารประกอบโลหะได้ต่อ ปริมาตรของเม็ดตัวรองรับ (mol/m<sup>3</sup> of pellet)  
 $\eta$  = แฟกเตอร์ประสิทธิภาพ (effectiveness factor)  
 $\theta$  = เศษส่วนปกคลุมผิวของแอกทีฟไซต์หรือเศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะบนผิวตัวรองรับ  
 $\theta_{avg}$  = ค่าเฉลี่ยของเศษส่วนปกคลุมผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา  
 $\overline{\theta}_{avg}$  = ค่าเฉลี่ยของเศษส่วนปกคลุมผิวของทั้งเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา  
 $(1-\theta)$  = เศษส่วนปกคลุมผิวของแอกทีฟไซต์ที่ว่าง  
 $\theta_n(z)$  = occupied fractional surface coverage after n<sup>th</sup> pulses ( $\theta_0(z)=0$ )  
 $\theta_n(\xi)$  = occupied fractional surface coverage after n<sup>th</sup> pulses ( $\theta_0(\xi)=0$ )  
 $\tau$  = ตัวแปรไร้มิติของเวลา (t)  
 $\xi$  = ตัวแปรไร้มิติของระยะทางตามความยาวปฏิกรณ์  
 $\xi_1$  = ตัวแปรไร้มิติของพิกัดขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 1 กับโซนที่ 2  
 $\xi_2$  = ตัวแปรไร้มิติของพิกัดขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 2 กับโซนที่ 3

## การวิเคราะห์ทางคณิตศาสตร์สำหรับระบบที่เกิดการแพร่และการดูดซับแบบไม่ผันกลับ: กรณีแทปและการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

### Mathematical Analysis for Diffusion-Irreversible Adsorption Systems: TAP and Wet Impregnation Cases

#### คำนำ

แทป (TAP, Temporal Analysis of Products) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาจลนพลศาสตร์เคมี ของ การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Gleaves *et al.*, 1988; Gleaves *et al.*, 1997; Gleaves *et al.*, 2010) การ ทดลองแทปทำโดยการฉีดก๊าซปริมาณน้อยในลักษณะพัลส์ (pulse) เล็กๆเข้าไปภายในปฏิกรณ์แท ปซึ่งภายในมีอนุภาคของแข็ง(อนุภาคเนื้อหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา) โมเลกุลก๊าซที่เคลื่อนออก จากปฏิกรณ์ถูกตรวจวัดด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งรายงานผลเป็นความเข้ม (intensity) ที่ เปลี่ยนแปลงตามเวลา และเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์ ขนาด และรูปร่างของโค้งผลตอบสนอง (response curve) ขึ้นกับลักษณะเฉพาะของการถ่ายโอน และ จลนพลศาสตร์เคมีของระบบ การทดลองแทปสามารถทำได้โดยการฉีดก๊าซเพียงครั้งเดียวเรียกว่า การทดลองพัลส์เดี่ยว(single pulse experiments) และอีกลักษณะหนึ่ง คือการฉีดก๊าซทำปฏิกิริยา หลายครั้งอย่างต่อเนื่อง เรียกว่า การทดลองหลายพัลส์ (multi-pulse experiments) การทดลอง หลายพัลส์ทำเพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกรณ์แทปที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ ปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซน (one-zone TAP reactor) ซึ่ง ภายในมีอนุภาคเนื้อหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างใดอย่างหนึ่งตลอดทั้งปฏิกรณ์ และปฏิกรณ์ แทปชนิดสามโซนซึ่งภายในแบ่งเป็นสามโซน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในโซนที่สองระหว่างโซน ของอนุภาคเนื้อที่ทางเข้า (โซนที่หนึ่ง) และที่ทางออก(โซนที่สาม)ของปฏิกรณ์ ปฏิกรณ์สามโซน ที่มีโซนของตัวเร่งปฏิกิริยาบางมากจนสามารถสมมติว่าความเข้มข้นของก๊าซในโซนนี้สม่ำเสมอทั่ว ทั้งโซน และมีผลให้การเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการทดลองหลายพัลส์มีความสม่ำเสมอเรียกว่า ปฏิกรณ์แทปชนิดโซนบาง (Thin-Zone TAP Reactor) (Shekhtman *et al.*,1999; Yablonsky *et al.*,1999)

แบบจำลองปฏิกรณ์โชนบางถูกทดสอบโดยการจำลองแบบกระบวนการดูดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบ่งชี้โดยการเปลี่ยนแปลงของเศษส่วนปกคลุมผิว (fractional surface coverage) โดเมนของพารามิเตอร์ที่แบบจำลองปฏิกรณ์โชนบางสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนได้ถูกรายงาน (Phanawadee *et al.*, 2003)

ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน ความสม่ำเสมอหรือไม่สม่ำเสมอเกิดขึ้นระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ระดับความไม่สม่ำเสมอของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการทดลองหลายพัลส์ขึ้นกับแฟกเตอร์ประสิทธิผล (effectiveness factor) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในพัลส์แรกเท่านั้น (Wongnuch *et al.*, 2008) โดยแฟกเตอร์ประสิทธิผลนั้นมีนิยามแบบเดียวกับการทดลองที่สถานะคงตัว นอกจากนี้ยังพบว่าการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบเดียวกันเสมอ เมื่อปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากันและแฟกเตอร์ประสิทธิผลในพัลส์แรกของการทดลองมีค่าเท่ากัน (วัชรินทร์, 2553)

ข้อมูลที่ได้จากการทดลองแทปเป็นโค้งตอบสนอง โค้งตอบสนองนี้จะถูกนำมาวิเคราะห์และแปลผล การแปลผลการทดลองแทปมีทั้งการแปลผลเชิงคุณภาพและการแปลผลเชิงปริมาณ การแปลผลเชิงคุณภาพมีตัวอย่าง เช่น การอธิบายสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาดของโค้งตอบสนอง การตั้งสมมติฐานเพื่ออธิบายการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ การเสนอขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวเพื่ออธิบายผลการทดลอง เป็นต้น สำหรับการแปลผลเชิงปริมาณจะอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่สร้างขึ้น ข้อมูลที่ได้จากการแปลผลเชิงปริมาณจะเป็นตัวเลข เช่น ค่าคงที่ของการดูดซับหรือการเกิดปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ เป็นต้น ในการแปลผลทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ความสม่ำเสมอของความว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญอย่างมาก เนื่องจากเป็นตัวแปรที่ส่งผลโดยตรงต่อความถูกต้องของผลลัพธ์ที่ได้จากการวิเคราะห์

ในปัจจุบันนักวิจัยส่วนใหญ่มักละเลยความไม่สม่ำเสมอของความว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนซึ่งเกิดจากความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนและสมมุติให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาเป็นแบบไม่มีรูพรุน และใช้แบบจำลองแทปสำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนในการวิเคราะห์ผลการทดลอง (Goguet *et al.*, 2006; Shekhtman *et al.*, 2008; Goguet *et al.*, 2008; Morgan *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2011) การใช้สมมติฐานนี้อาจนำไปสู่ความผิดพลาดในการแปลผลการทดลองได้ การศึกษาผลของรูปแบบของการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน ที่อาจมีผลต่อการแปลผลการทดลองแทปจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ใน

การแยกแยะ โดเมนของตัวแปรของระบบที่สามารถหรือไม่สามารถใช้แบบจำลองสำหรับกรณีไม่มี  
รูพรุนในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

รูปแบบการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนในการ  
ทดลองแบบหลายพัลส์นั้นมีรูปแบบที่แน่นอนและขึ้นกับแฟกเตอร์ประสิทธิผลเท่านั้น ซึ่ง  
ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยการแพร่และการดูดซับของก๊าซแบบไม่ผัน  
กลับอันดับหนึ่ง จึงเป็นการน่าสนใจว่ารูปแบบการกระจายตัวนี้จะสามารถพบได้ในระบบอื่นๆที่  
เกิดการแพร่และการดูดซับแบบไม่ผันกลับอันดับหนึ่งหรือไม่ งานวิจัยนี้เลือกศึกษารูปแบบของการ  
กระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะ (metal precursor) ภายในเม็ดตัวรองรับ  
(support) ในกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบ  
เปียก (wet impregnation) และทำการเปรียบเทียบกับกรกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวภายใน  
เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนที่พบในการทดลองแบบ

## วัตถุประสงค์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการแปลผลการทดลองแทป สำหรับกระบวนการดูดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ในการทดลองแทปแบบหลายพัลส์ และจำลองแบบเพื่อศึกษาการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะภายในเม็ดตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

## ขอบเขตการวิจัย

งานวิจัยนี้จะใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซนและสามโซน โดยมุ่งเน้นการวิเคราะห์ผลของความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความผิดพลาดในการหาค่าคงที่ของการดูดซับ ในการทดลองหลายพัลส์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่และสม่ำเสมอตลอดกระบวนการ ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลม ส่วนการศึกษาการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะภายในเม็ดตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียกนั้น จะศึกษาเม็ดตัวรองรับทรงกลมเพียงเม็ดเดียว โดยให้อุณหภูมิระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่และสม่ำเสมอ

## การตรวจเอกสาร

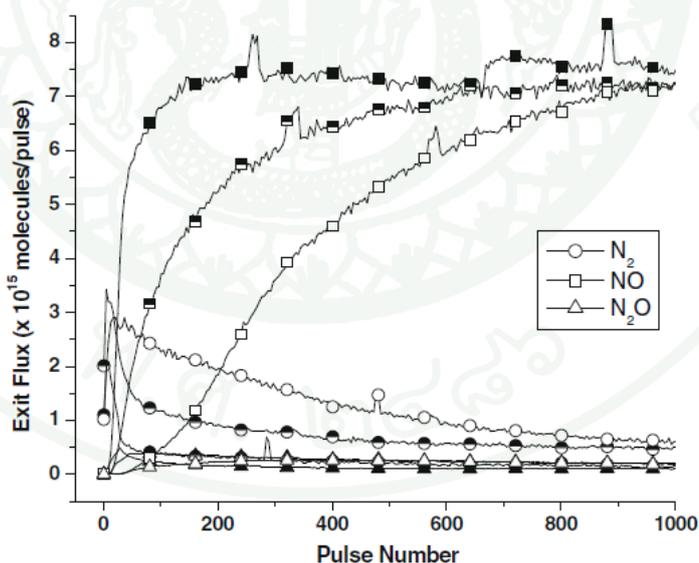
ในการแปลผลโค้งตอบสนองจากการทดลองหลายพัลส์ การเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาควรเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งโซนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ง่ายและถูกต้อง ความไม่สม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากความไม่สม่ำเสมอของความเข้มข้นของก๊าซ การลดระดับความไม่สม่ำเสมอของความเข้มข้นของก๊าซในโซนตัวเร่งปฏิกิริยา ทำได้โดยการลดความยาวโซนตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ชนิดสามโซนให้บางมากเมื่อเทียบกับความยาวของปฏิกรณ์ ปฏิกรณ์ลักษณะนี้ถูกเรียกว่า ปฏิกรณ์แทปชนิดโซนบาง(thin-zone TAP reactor) (Shekhtman et al.,1999; Phanawadee et al., 2003) แบบจำลองปฏิกรณ์โซนบางถูกทดสอบโดยการจำลองแบบกระบวนการดูดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบังคับโดยการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิว (fractional surface coverage,  $\theta$ ) ผลการจำลองสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน แสดงว่าในระหว่างการทดลองหลายพัลส์ เมื่ออัตราส่วนความยาวโซนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวปฏิกรณ์ ( $L_{cat} / L$ ) มีค่าเท่ากับ 1/30 และการแปลงผันของก๊าซ(Gas conversion)ในพัลส์แรกไม่สูงเกินไป การกระจายตัว  $\theta$  ในการทดลองแบบหลายพัลส์จะถือได้ว่าสม่ำเสมอ (Phanawadee et.al.,2003)

ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุน ความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  เกิดขึ้นทั้งภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและในแนวแกนเขต โดยพบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์ประสิทธิผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในพัลส์แรก ( $\eta$ ) เท่านั้น ถ้า  $\eta$  มีค่าต่ำ จะส่งผลให้ระดับของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูง (Wongnuch et al.,2008; วัชรินทร์, 2553) นอกจากนี้ยังพบว่ารูปแบบของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในระหว่างการทดลองแบบหลายพัลส์ นั้นยังขึ้นกับนั้นขึ้นกับค่า  $\eta$  และอัตราส่วนของปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับต่อปริมาณแอกทิฟไซต์ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\theta_{avg}$ ) เท่านั้น (วัชรินทร์, 2553)

การศึกษาปฏิกิริยาดิจิทัลในการทดลองแบบจะมีทั้งการศึกษาเชิงปริมาณ และการศึกษาเชิงคุณภาพ การวิเคราะห์ผลการทดลองจะมีการใช้สมมติฐานของผู้ทดลองและใช้การจำลองแบบเข้าช่วยในการวิเคราะห์ เพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์และแปลผลการทดลอง นักวิจัยมักจะสมมติว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน นิพจน์เชิงวิเคราะห์ที่เกี่ยวข้องกับโมเมนต์ของอัตราการผลิตออกสำหรับปฏิกิริยาดูดซับอย่างง่าย (Gleaves et al., 1997; Yablonsky et al., 2001) และแบบที่มี

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาซับซ้อนยิ่งขึ้น (Shekhtman *et al.*, 2003, Shekhtman *et al.*, 2007) จะถูกใช้เพื่อหาค่าคงที่ของระบบ

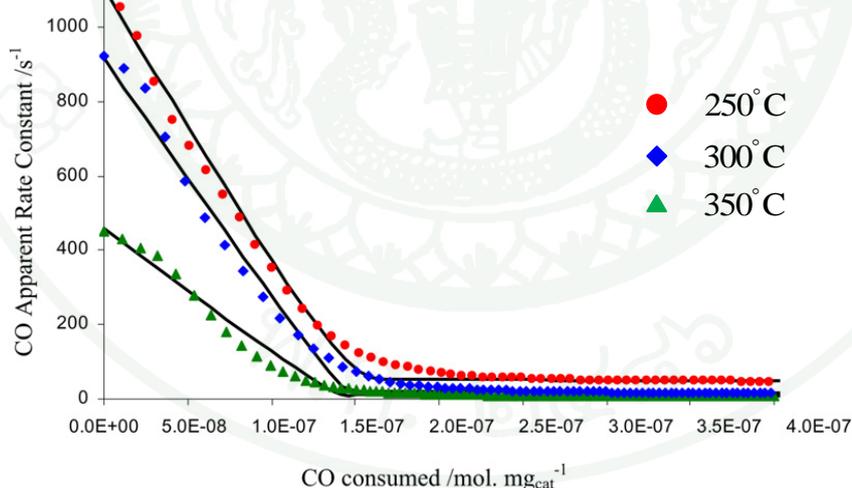
นักวิจัยอาจติดตามการเปลี่ยนแปลงสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst state) ระหว่างการทดลองแบบหลายพัลส์ได้โดยสร้างความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซที่ตรวจจับได้ ณ ทางออกของปฏิกรณ์กับเลขพัลส์ (O'Connor *et al.*, 2006; Medhekar *et al.*, 2007; Pérez-Ramírez *et al.*, 2007; Kumar *et al.*, 2009; Tost *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011) โดยเลขพัลส์ที่เปลี่ยนไปบ่งบอกถึงสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไป ภาพที่ 1 เป็นตัวอย่างของโค้งความสัมพันธ์ในลักษณะนี้ ปริมาณของก๊าซชนิดต่างๆที่ตรวจจับได้ถูกพลอตกับหมายเลขพัลส์ โค้งในลักษณะนี้ จะนำมาใช้ในการแปลผลเพื่อหาความสามารถในการดูดซับของแอคติไฟไซต์ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของแอคติไฟไซต์ เป็นต้น ในบางครั้งรูปร่างและขนาดของโค้งตอบสนองที่เปลี่ยนไปในการทดลองแบบหลายพัลส์ ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ร่วมด้วยเพื่ออธิบายขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาย่อยหรือปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง



ภาพที่ 1 ปริมาณของก๊าซชนิดต่างๆที่ตรวจจับได้กับหมายเลขพัลส์

ที่มา: Kumar *et al.* (2010)

นอกจากนี้การติดตามการเปลี่ยนแปลงสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา อาจทำได้โดยการหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงตามเลขพัลส์ระหว่างการทดลองหลายพัลส์ (Goguet *et al.*, 2006; Goguet *et al.*, 2008; Shekhtman *et al.*, 2008; Morgan *et al.*, 2010) การหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยใช้นิพจน์สำหรับการหาค่าคงที่สำหรับกรณีการเกิดปฏิกิริยาแบบต่างๆ (Yablonsky *et al.*, 2001, Shekhtman *et al.*, 2003) ค่าคงที่ปฏิกิริยาที่ได้สามารถนำมาสร้างโค้งความสัมพันธ์กับเลขพัลส์หรือสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยา Shekhtman *et al.* (2008) ได้ทำการศึกษาดูดซับของคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide, CO) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CeO<sub>2</sub> ซึ่งมีพื้นที่ผิว 180 ตารางเมตรต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองแบบหลายพัลส์ โดยการวิเคราะห์ผลการทดลองนั้นได้ใช้แบบจำลองสำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน ผลการคำนวณได้แสดงโค้งความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของการดูดซับกับสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งในที่นี้ถูกบ่งชี้โดยปริมาณตัวทำปฏิกิริยา (CO) ที่ใช้ไป (ภาพที่ 2) เนื่องจากโค้งความสัมพันธ์ที่ได้มีความชันสองช่วงที่วิจัยจึงสรุปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยแอททิฟไซต์สองชนิดที่มีความว่องไวแตกต่างกัน ซึ่งจะแตกต่างออกไปจากกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีแอททิฟไซต์ชนิดเดียวที่ค่าคงที่ของการดูดซับจะลดลงอย่างเป็นเส้นตรงเนื่องจากแอททิฟไซต์มีการลดลงอย่างสม่ำเสมอระหว่างการทดลอง



ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยากับสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ณ อุณหภูมิที่ต่างกัน

ที่มา: Shekhtman *et al.* (2008)

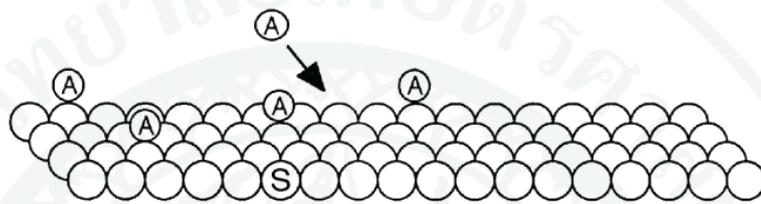
บทความข้างต้นได้รายงานผลการวิเคราะห์โดยใช้สมมติฐานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนในการแปลผลการทดลองและนำไปสู่ข้อสรุปและคำอธิบายที่หลากหลายเพื่อใช้อธิบายผลการทดลอง อย่างไรก็ตามไม่มีการพิจารณาถึงผลของความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อผลการทดลองที่เกิดขึ้น



### แบบจำลองการดูดซับหรือการเกิดปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ

การวิจัยนี้จะสนใจที่กระบวนการดูดซับไม่ผันกลับ หรือปฏิกิริยาไม่ผันกลับที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาแบบ ซึ่งเป็นกรณีสำคัญที่พบทั่วไป แบบจำลองการเร่งปฏิกิริยา 2 แบบนี้ ที่อธิบายได้ ดังนี้

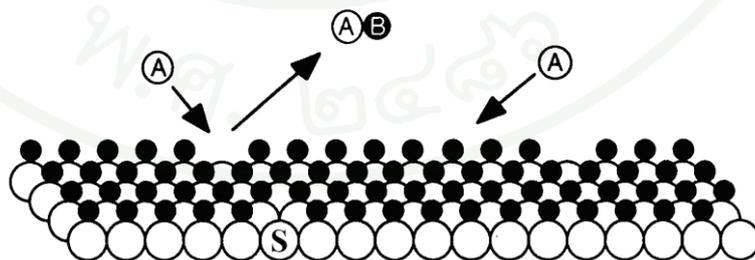
#### แบบที่ 1



ภาพที่ 3 การดูดซับแบบไม่ผันกลับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

พิจารณาภาพที่ 3 เมื่อโมเลกุลของก๊าซ A ถูกดูดซับแบบไม่ผันกลับที่เอกทีฟไซต์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (S) ในกรณีนี้ S คือ ตำแหน่งผิวที่ว่างของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือที่เรียกว่าเอกทีฟไซต์ซึ่งเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังสมการที่ (1) ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาลักษณะนี้ ได้แก่ ปฏิกิริยาการดูดซับของออกซิเจนบนโลหะ

#### แบบที่ 2



ภาพที่ 4 การเกิดปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในภาพที่ 4 เมื่อโมเลกุลของก๊าซ A ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสาร B ที่ถูกดูดซับไว้บนแอคทีฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา S โดยไม่ทำปฏิกิริยากับแอคทีฟไซต์ที่ว่าง (ในที่นี้คือ S ที่ไม่มีสาร B เกาะอยู่) จะทำให้เกิดก๊าซผลิตภัณฑ์ AB โดยในกรณีนี้ BS เป็นสารที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังสมการที่ (2) ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาลักษณะนี้ ได้แก่ การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนหรือคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้บนผิว

แบบจำลองของปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบมีความคล้ายคลึงกัน คือการเพิ่มขึ้นของ AS ที่เกิดจากโมเลกุลของก๊าซ A ดูดซับที่แอคทีฟไซต์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา S (แบบที่ 1) เหมือนกับการเพิ่มขึ้นของ S ที่เกิดจากโมเลกุลของก๊าซ A ไปทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสาร B ที่ดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา S ทำให้สาร B หลุดออกมาจาก S จึงเกิด S ที่ว่างเพิ่มมากขึ้น (แบบที่ 2) ดังนั้นในการวิเคราะห์แบบที่ 1 จึงสามารถประยุกต์ใช้ได้กับแบบที่ 2

วิทยานิพนธ์นี้มุ่งเน้นศึกษากระบวนการที่มีการแพร่พร้อมกับการดูดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ระบบที่สนใจ ได้แก่ ปฏิกิริยาแบบหนึ่งโซนและสามโซน ทั้งกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนและไม่มีรูพรุน และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก (wet impregnation)

## แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกรณ์แทป

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปรากฏการณ์ในปฏิกรณ์แทปเขียนจากสมการอนุรักษ์มวล ในรูปสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย โดยมีสมมติฐานดังนี้ (1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทรงกลม (2) ไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้นของก๊าซในแนวรัศมีของเบด (3) อุณหภูมิของระบบสม่ำเสมอและคงที่ ตลอดกระบวนการ งานวิจัยนี้สนใจปฏิกิริยาเป็นการดูดซับแบบไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

### 1. แบบจำลองของปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซนที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน

ปฏิกรณ์แทปชนิดหนึ่งโซน บรรจุอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาไว้อย่างสม่ำเสมอ ภายใต้สมมติฐานที่ว่าพื้นที่ผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมากเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเกิดในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียว

สมการอนุรักษ์มวลในลักษณะของสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย (partial differential equation) สำหรับกรณีเกิดการดูดซับแบบไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง แสดงดังนี้

- สมการอนุรักษ์มวลในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} - \frac{3}{R_p} (1 - \varepsilon_b) D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (3)$$

- สมการอนุรักษ์มวลในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \left[ \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] - S_v k C_p C_s \quad (4)$$

- สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = k C_p C_s \quad (5)$$

เมื่อ	$C_p$	คือ ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/ลบ.ม.)
	$\varepsilon_p$	คือ สัดส่วนช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา
	$D_p$	คือ สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุคเซนของก๊าซทำปฏิกิริยาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตร.ม./วินาที)
	$R_p$	คือ ความยาวรัศมีของตัวเร่ง (เมตร)
	$r$	คือ พิกัดตามแนวรัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา (เมตร)
	$z$	คือ พิกัดตามแนวแกนปฏิกรณ์ (เมตร)
	$k$	คือ ค่าคงที่ของการดูดซับ (ลบ.ม.ของก๊าซ / โมล วินาที)
	$C_s$	คือ ความเข้มข้นของแอกทีฟไซต์ที่ไม่มี การดูดซับก๊าซทำปฏิกิริยา (โมล/ตร.ม.)
	$C_{AS}$	คือ ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/ตร.ม.ของตัวเร่งปฏิกิริยา)
	$S_v$	คือ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $m^2$ )
	$C_b$	คือ ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/ลบ.ม.)
	$D_b$	คือ สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุคเซนของก๊าซทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
	$t$	คือ เวลา (วินาที)
	$\varepsilon_b$	คือ สัดส่วนช่องว่าง (fraction voidage) ของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยความสัมพันธ์ของความเข้มข้นผิวและเศษส่วนปกคลุมผิว (fractional surface coverage) เป็นดังนี้

$$C_s = a_s(1-\theta) \quad (6)$$

$$C_{AS} = a_s\theta \quad (7)$$

$$\rho_s = a_s S_v \quad (8)$$

เมื่อ	$a_s$	คือ ความเข้มข้นของแอกทีฟไซต์ (โมล/ตร.ม.ของตัวเร่งปฏิกิริยา)
	$\theta$	คือ เศษส่วนปกคลุมผิวของแอกทีฟไซต์

$(1-\theta)$  คือ เศษส่วนปกคลุมผิวของเอกทิฟไฟซ์ที่ว่าง

$\rho_s$  คือ อัตราส่วนความเข้มข้นของเอกทิฟไฟซ์ต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/ลบ.ม.ของตัวเร่งปฏิกิริยา)

เมื่อนำสมการที่ (6) (7) และ (8) แทนในสมการที่ (4) และ (5) จะได้แบบจำลองของปฏิกิริยาคูดซับแบบไม่ผันกลับ ดังนี้

- สมการอนุรักษ์มวลในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \left[ \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] - \rho_s k C_p (1-\theta) \quad (9)$$

- สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k C_p (1-\theta) \quad (10)$$

เงื่อนไขเริ่มต้น :

$$t = 0 \quad , \quad C_b = 0 \quad (11)$$

$$t = 0 \quad , \quad C_p = 0 \quad (12)$$

$$t = 0 \quad , \quad \theta(z, r) = \theta_{n-1}(z, r) \quad (13)$$

สภาวะขอบ :

ที่ทางเข้าปฏิกรณ์ :

$$z = 0 \quad , \quad t > 0 \quad , \quad -D_b \frac{\partial C_b}{\partial z} = \delta(t-0^+) \frac{N_p}{A} \quad (14)$$

ที่ทางออกปฏิกิริยา :

$$z = L \quad , \quad t > 0 \quad , \quad C_b = 0 \quad (15)$$

ที่ขอบของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$r = R_p \quad , \quad t > 0 \quad , \quad C_p = C_b \quad (16)$$

ที่จุดกึ่งกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$r = 0 \quad , \quad t > 0 \quad , \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (17)$$

$$r = 0 \quad , \quad t > 0 \quad , \quad \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \quad (18)$$

- เมื่อ  $L$  คือ ความยาวของปฏิกิริยา (เมตร)  
 $A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของเม็ดตัว  
 $N_p$  คือ จำนวน โมลของก๊าซที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกิริยา (mol)  
 $s(\xi - 0^+)$  คือ ฟังก์ชันไดเรกต์เดลา ที่พิกัดไร้มิติ  $\xi = 0^+$

สมการที่ (11) กำหนดว่าก๊าซที่เวลาเริ่มต้นมีความเข้มข้นที่แสดงในรูปของฟังก์ชันเดลาที่พิกัด  $z = 0^+$  โดยในแต่ละพัลส์ประกอบด้วย  $N_p$  โมลของก๊าซทำปฏิกิริยา

สมการที่ (12) กำหนดว่าก่อนการทำการทดลองไม่มีก๊าซทำปฏิกิริยาอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยา

สมการที่ (13) กำหนดขึ้นเพื่อให้สอดคล้องกับการทดลองสนองแทนในลักษณะหลายพัลส์ โดยในการฉีดก๊าซทำปฏิกิริยาเข้าสู่ปฏิกิริยาในแต่ละครั้งมีผลให้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับสารไว้ และด้วยเหตุนี้ที่เวลาเริ่มต้นของการฉีดก๊าซครั้งต่อไป เศษส่วนปกคลุมผิวของก๊าซทำปฏิกิริยาจึงมี

ปริมาณเท่ากับเมื่อสิ้นสุดพัลส์ในครั้งที่ผ่านมา งานวิจัยนี้กำหนดให้เมื่อเริ่มการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ดังนั้นจึงไม่มีก๊าซทำปฏิกิริยาใดอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนจะเริ่มพัลส์แรก ( $\theta(z, r) = 0$ )

สมการที่ (14) กำหนดให้ฟลักซ์ที่ทางเข้าปฏิกรณ์เป็นศูนย์เพราะทางเข้าของปฏิกรณ์ปิดอยู่ตลอดเวลา ยกเว้นช่วงเวลาสั้นๆ ที่พัลส์วาล์วเปิดในช่วงเริ่มต้นปล่อยให้ก๊าซเข้ามาที่ทางเข้าซึ่งปริมาณก๊าซที่เข้ามาได้ถูกอธิบายในสมการที่ (11)

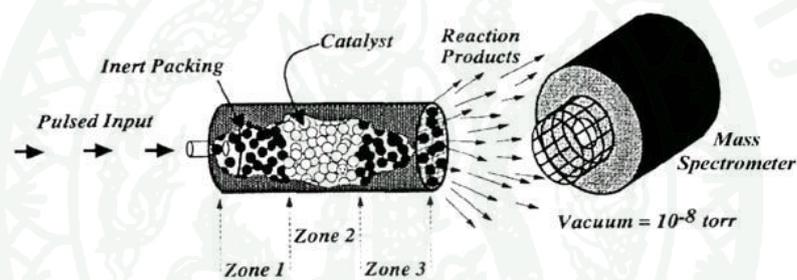
สมการที่ (15) กำหนดให้ความเข้มข้นของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์มีค่าเป็นศูนย์ (Gleaves *et al.*, 1997) เนื่องจากความดันที่ทางออกเป็นสุญญากาศอย่างยิ่ง ( $10^{-8}$  ทอร์)

สมการที่ (16) กำหนดให้ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งขอบนั้น

สมการที่ (17) และ (18) เป็นคุณสมบัติจากรูปร่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นทรงกลมจึงมีความสมมาตร

## 2. แบบจำลองของปฏิกรณ์แท่งสามโซนที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน

ปฏิกรณ์แท่งชนิดสามโซน (แสดงในภาพที่ 5) โดยทั่วไปแล้วภายในปฏิกรณ์ประกอบด้วยอนุภาคของแข็งที่แตกต่างกันสองประเภท คือ (1) อนุภาคของแข็งเฉื่อย (2) อนุภาคของแข็งที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา บรรจุเป็นเบดสลับกัน 3 โซน โดยมีเบดตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ระหว่างเบดอนุภาคของแข็งเฉื่อย เนื่องด้วยลักษณะที่แตกต่างกันของเบดภายในปฏิกรณ์เป็นเหตุให้พฤติกรรมของก๊าซทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแบ่งได้เป็นสองกรณี คือ พฤติกรรมการแพร่แบบนุดเซนในโซนอนุภาคเฉื่อย และพฤติกรรมการแพร่แบบนุดเซนพร้อมทั้งเกิดปฏิกิริยาในโซนของตัวเร่งปฏิกิริยา สมการอนุรักษ์มวลในปฏิกรณ์สามโซนจึงมีสองกรณี ดังนี้



ภาพที่ 5 ปฏิกรณ์แท่งชนิดสามโซน

ที่มา: Shekhtman *et al.* (1999)

เบดอนุภาคเฉื่อยหรือโซนการแพร่ (โซนที่หนึ่งและโซนที่สาม) สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองการแพร่แบบนุดเซน แสดงโดย

$$\text{โซนที่ 1 : } \quad \varepsilon_{b,1} \frac{\partial C_{b,1}}{\partial t} = D_{b,1} \frac{\partial^2 C_{b,1}}{\partial z^2} \quad (19)$$

$$\text{โซนที่ 3 : } \quad \varepsilon_{b,3} \frac{\partial C_{b,3}}{\partial t} = D_{b,3} \frac{\partial^2 C_{b,3}}{\partial z^2} \quad (20)$$

เบคตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไอออนการเร่งปฏิกิริยา (ไอออนที่สอง) อธิบายได้ด้วยแบบจำลองของการทดลองผลตอบสนองแบบชนิดหนึ่งไอออนที่มีการเกิดปฏิกิริยา (สมการที่ (19) และ (20)) สามารถอธิบายด้วยสถานะเริ่มต้นและสถานะขอบเช่นเดียวกับแบบจำลองแบบชนิดหนึ่งไอออนแต่เพิ่มเติมสถานะขอบของไอออนที่อยู่ติดกันภายในปฏิกรณ์ กล่าวคือ สำหรับกรณีปฏิกรณ์แบบชนิดสามไอออน การถ่ายโอนมวลที่ขอบของไอออนที่อยู่ติดกันต้องมีความเข้มข้นและฟลักซ์ต่อเนื่องกัน (Zou *et al.*, 1993) ซึ่งสามารถแสดงด้วยความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ดังต่อไปนี้

สถานะขอบ :

ที่ขอบระหว่างไอออนที่ 1 และ 2 :

$$z = z_1, \quad -D_{b,1} \frac{\partial C_{b,1}}{\partial z} = -D_{b,2} \frac{\partial C_{b,2}}{\partial z} \quad (21)$$

$$z = z_1, \quad C_{b,1} = C_{b,2} \quad (22)$$

ที่ขอบระหว่างไอออนที่ 2 และ 3 :

$$z = z_2, \quad -D_{b,2} \frac{\partial C_{b,2}}{\partial z} = -D_{b,3} \frac{\partial C_{b,3}}{\partial z} \quad (23)$$

$$z = z_2, \quad C_{b,2} = C_{b,3} \quad (24)$$

สมการที่ (21) (22) (23) และ (24) แสดงสถานะขอบภายในปฏิกรณ์ คือ ที่  $z = z_1$  และ  $z = z_2$  โดยที่  $z_1$  และ  $z_2$  คือขอบที่อยู่ติดกันระหว่างไอออนที่ 1 กับไอออนที่ 2 และไอออนที่ 2 กับไอออนที่ 3 ตามลำดับ

### 3. แบบจำลองไรมิตีสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน

ในการจำลองแบบโดยใช้วิธีทางคณิตศาสตร์เพื่อให้ง่ายและสะดวกในหาคำตอบจึงเปลี่ยนสมการอนุรักษ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยาของปฏิกรณ์แท่งหนึ่งโซนและปฏิกรณ์แท่งสามโซนให้อยู่ในรูปไรมิตีซึ่งทำให้สมการมีจำนวนพารามิเตอร์ลดลง

#### 3.1 แบบจำลองไรมิตีของปฏิกรณ์แท่งหนึ่งโซน

- สมการอนุรักษ์มวลในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\frac{\partial C_b^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_b^*}{\partial \xi^2} - 3\gamma \frac{\partial C_p^*}{\partial \rho} \Big|_{\rho=1} \quad (25)$$

- สมการอนุรักษ์มวลในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\frac{\partial C_p^*}{\partial \tau} = \gamma \left[ \frac{\partial^2 C_p^*}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial C_p^*}{\partial \rho} \right] - \kappa C_p^* (1 - \theta) \quad (26)$$

- สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$N_{cat} \frac{L}{L_{cat}} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \kappa C_p^* (1 - \theta) \quad (27)$$

โดยมีสภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบในรูปไรมิตี ดังนี้

เงื่อนไขเริ่มต้น :

$$\tau = 0 \quad , \quad C_b^* = 0 \quad (28)$$

$$\tau = 0 \quad , \quad C_p^* = 0 \quad (29)$$

$$\tau = 0 \quad , \quad \theta(\xi, \rho) = \theta_{n-1}(\xi, \rho) \quad (30)$$

สภาวะขอบ :

ที่ทางเข้าปฏิกรณ์ :

$$\xi = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} = \delta(\tau - 0^+) \quad (31)$$

ที่ทางออกปฏิกรณ์ :

$$\xi = 1 \quad , \quad C_b^* = 0 \quad (32)$$

ที่ขอบตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\rho = 1 \quad , \quad C_p^* = \beta C_b^* \quad (33)$$

ที่จุดกึ่งกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\rho = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_p^*}{\partial \rho} = 0 \quad (34)$$

$$\rho = 0 \quad , \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho} = 0 \quad (35)$$

ตัวแปรไร้มิติทั้งหมดมีนิยามดังนี้ (Gleaves *et al.*, 1997; Phanawadee *et al.*, 2005)

เมื่อ  $\tau$  คือ เวลาไร้มิติ,  $\tau = \frac{tD_b}{\varepsilon_b L^2}$

$C_p^*$  คือ ความเข้มข้นไร้มิติของก๊าซทำปฏิกิริยาภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา,

$$C_p^* \equiv \frac{C_p}{N_p / \varepsilon_p (1 - \varepsilon_b) AL}$$

$C_b^*$  คือ ความเข้มข้น ไร้มิติของก๊าซทำปฏิกิริยาระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา,

$$C_b^* \equiv \frac{C_b}{N_p / \varepsilon_b AL}$$

$\xi$  คือ ระยะทาง ไร้มิติตามแนวความยาวปฏิกรณ์,  $\xi \equiv \frac{z}{L}$

$\rho$  คือ ระยะทาง ไร้มิติตามแนวรัศมีของตัวเร่งปฏิกิริยา,  $\rho = \frac{r}{R_p}$

$\kappa$  คือ อัตราการดูดซับ ไร้มิติ,  $\kappa = \frac{k\rho_s \varepsilon_b L^2}{\varepsilon_p D_b}$

$\gamma$  คือ อัตราส่วนระหว่างเวลาเฉพาะในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาเฉพาะในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ไร้มิติ,  $\gamma \equiv \frac{(L^2 \varepsilon_b / D_b)}{(R_p^2 \varepsilon_p / D_p)}$

$\beta$  คือ อัตราส่วนปริมาตรช่องว่างภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ไร้มิติ,  $\beta \equiv \frac{\varepsilon_p (1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b}$

$N_{cat}$  คือ เลขตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst number),  $N_{cat} = (1 - \varepsilon_b) AL_{cat} \frac{a_s S_v}{N_p}$

$L_{cat}$  คือ ความยาวของเบคตัวเร่งปฏิกิริยา (เมตร)

### 3.2 แบบจำลอง ไร้มิติของปฏิกรณ์แทปสามโซน

เมื่อสมมติว่า  $D_b$  และ  $\varepsilon_b$  ในแต่ละโซนเท่ากัน สมการสมดุลของเบคอนุภาคเหนือหรือโซนการแพร่ (โซนที่หนึ่งและโซนที่สาม) ในรูป ไร้มิติ แสดงโดย

$$\text{โซนที่ 1 : } \frac{\partial C_{b,1}^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{b,1}^*}{\partial \xi^2} \quad (36)$$

$$\text{โซนที่ 3 : } \frac{\partial C_{b,2}^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{b,2}^*}{\partial \xi^2} \quad (37)$$

เบคตัวเร่งปฏิกิริยาหรือโซนการเร่งปฏิกิริยา (โซนที่สอง) อธิบายได้ด้วยแบบจำลองของการทดลองผลตอบสนองแทปชนิดหนึ่ง โซนที่มีการเกิดปฏิกิริยา (สมการที่ (25) และ (26)) สามารถ

อธิบายด้วยสภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบในรูปไร้มิติเช่นเดียวกับแบบจำลองแท่งชนิดหนึ่ง โชนแต่เพิ่มเติมสภาวะขอบของโชนที่อยู่ติดกันภายในปฏิกรณ์ในรูปไร้มิติดังนี้

สภาวะขอบ :

ที่ขอบระหว่างโชนที่ 1 และ 2 :

$$\xi = \xi_1, \quad \frac{\partial C_{b,1}^*}{\partial \xi} = \frac{\partial C_{b,2}^*}{\partial \xi} \quad (38)$$

$$\xi = \xi_1, \quad C_{b,1}^* = C_{b,2}^* \quad (39)$$

ที่ขอบระหว่างโชนที่ 2 และ 3 :

$$\xi = \xi_2, \quad \frac{\partial C_{b,2}^*}{\partial \xi} = \frac{\partial C_{b,3}^*}{\partial \xi} \quad (40)$$

$$\xi = \xi_2, \quad C_{b,2}^* = C_{b,3}^* \quad (41)$$

เมื่อ  $\xi_1, \xi_2$  คือ ตัวแปรไร้มิติของพิกัดขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโชนที่ 1 กับโชนที่ 2 และโชนที่ 2 กับโชนที่ 3 ตามลำดับ

#### 4. แบบจำลองของปฏิกรณ์แบบที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุน

ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนการดูดซับเกิดที่ผิวด้านนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่มีสมการสมดุลในวัฏภาคก๊าซภายในรูพรุน ส่วนสมการสมดุลในวัฏภาคก๊าซระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้

สมการอนุรักษ์มวลในวัฏภาคก๊าซ

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_a C_A (1 - \theta_A) \quad (42)$$

สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเขียนได้ดังนี้

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial t} = k_a C_A (1 - \theta_A) \quad (43)$$

#### 4.2 แบบจำลองไร้มิติของปฏิกรณ์แบบในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน

ในรูปของสมการไร้มิติจะเขียนได้ดังนี้ (Gleaves et al., 1997)

สมการอนุรักษ์มวลในวัฏภาคก๊าซ

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \xi^2} - k_A^* C_A^* (1 - \theta_A) \quad (44)$$

เมื่อ  $C_A^*$  คือ ความเข้มข้นไร้มิติของก๊าซทำปฏิกิริยา

$\tau$  คือ พิกัดเวลาไร้มิติ

$\xi$  คือ พิกัดระยะทางไร้มิติในแนวแกนของปฏิกรณ์

$k_A^*$  คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไร้มิติ,  $k_A^* \equiv k'_A \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA}}$

$$\text{โดยที่ } k'_A \equiv \frac{a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_a}{\varepsilon_b}$$

สมการอนุกรมมวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

$$N_{cat} \frac{L}{L_{cat}} \frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = k_a^* C_A^* (1 - \theta_A) \quad (45)$$

$N_{cat}$  คืออัตราส่วนของจำนวนแอทไฟต์ต่อจำนวนโมเลกุลของก๊าซทำปฏิกิริยาเข้าในแต่ละพัลส์ เรียกว่า “เลขตัวเร่งปฏิกิริยา” (catalyst number)

สมการที่แสดงสถานะเริ่มต้นและสถานะขอบเหมือนกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนยกเว้นจะไม่มีสมการที่เกี่ยวข้องกับรูพรุน ดังนั้นสำหรับปฏิกรณ์หนึ่งโซน สถานะเริ่มต้นและสถานะขอบแสดงโดยสมการ (28), (30), (31) และ (32) และสำหรับปฏิกรณ์แบบสามโซน (38), (39), (40) และ (41)

เนื่องจากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง คือ ความเข้มของสัญญาณไฟฟ้าที่เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลขาออกของก๊าซ ดังนั้นผลเฉลยของแบบจำลองที่ต้องการจึงเป็นอัตราการไหลขาออกของก๊าซ ซึ่งเขียนในพจน์ของตัวแปรไร้มิติ (Gleaves et al., 1997) ได้ดังหัวข้อถัดไป

## 5. อัตราการไหลขาออกของก๊าซและนิพจน์การแปลงผัน

ในการทดลองแท่งผลที่ตรวจวัดออกมา คือ โคน์งผลตอบสนองที่เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา คำตอบของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ต้องการจึงเป็น อัตราการไหลขาออกที่เป็นฟังก์ชันของเวลา โดยมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยา ดังนี้

$$F = -D_b A \frac{\partial C_b}{\partial z} \Big|_{z=L} \quad (46)$$

เขียนในรูปตัวแปรไร้มิติ (Gleaves *et al.*, 1999) ได้ดังนี้

$$F^* = - \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (47)$$

โดย 
$$F^* = \frac{F \varepsilon_b L^2}{N_p D_b}$$

เมื่อ  $F$  คือ อัตราการไหลขาออก (โมล/วินาที)  
 $F^*$  คือ อัตราการไหลขาออกไร้มิติ

ลักษณะเฉพาะของโคน์งอัตราการไหลของก๊าซที่ทางออกสามารถแสดงด้วยโมเมนต์อันดับต่างๆ สมการความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์อันดับที่  $j$  ของอัตราการไหลที่ทางออกเขียนได้เป็น

$$m_j = \int_0^{\infty} F^* \tau^j d\tau \quad (48)$$

เมื่อ  $m_j$  คือโมเมนต์อันดับที่  $j$  ของอัตราการไหลที่ทางออก

ในทางกายภาพพื้นที่ใต้โคน์งของอัตราการไหลที่ทางออก คือ ปริมาณของก๊าซที่ออกจากปฏิกรณ์ โดยพื้นที่ใต้โคน์งนี้ก็คือโมเมนต์อันดับศูนย์ (zeroth moment) สามารถเขียนในรูปไร้มิติ ดังนี้

$$m_0 = \int_0^\infty F^* d\tau \quad (49)$$

เมื่อ  $m_0$  คือ โมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการผลิตออกไรมิติและโมเมนต์อันดับศูนย์ ( $m_0$ ) มีความสัมพันธ์กับการแปลงผัน (conversion,  $X$ ) ของก๊าซทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นปริมาณที่วัดได้ง่ายในการทดลองแสดง ดังนี้

$$X = 1 - \int_0^\infty F^* d\tau = 1 - m_0 \quad (50)$$

เมื่อ  $X$  คือ การแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยา

นิพจน์ของการแปลงผันสำหรับปฏิกรณ์สามโซน ในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคทรงกลมที่มีรูพรุน แสดงดังนี้ (Phanawadee *et al.*, 2005)

$$X = 1 - m_0 \quad (51)$$

$$= 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\psi\eta} + \alpha \sqrt{\psi\eta} \sinh \sqrt{\psi\eta}}$$

โดยที่

$$\psi = \frac{k\rho_s(1 - \varepsilon_{b,cat})L_{cat}^2}{D_{b,cat}} = \beta\kappa \left( \frac{L_{cat}}{L} \right)^2 \quad (52)$$

$$\alpha = \frac{D_{b,cat}L_2}{D_{b,2}L_{cat}} \quad (53)$$

เมื่อ  $\psi$  คือ พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์เคมี (kinetic parameter)

$\alpha$  คือ พารามิเตอร์ปฏิกรณ์ (reactor parameter)

$\eta$  ในสมการที่ (63) คือแฟกเตอร์ประสิทธิผล (effectiveness factor) กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาทรงกลมแฟกเตอร์ประสิทธิผลมีนิยามเหมือนกับกรณีสภาวะคงตัว (steady-state) และสามารถหาได้จากโมดูลัสทิวล์ ( $M_T$ ) ดังนี้

$$\eta = \frac{1}{M_T} \left( \frac{1}{\tanh 3M_T} - \frac{1}{3M_T} \right) \quad (54)$$

เมื่อ  $M_T$  คือโมดูลัสทิวล์ (thiele modulus) ที่ใช้อย่างแพร่หลายที่สถานะคงตัว โดยที่  $M_T$  ของทรงกลมอธิบายได้ดังนี้

$$M_T = \frac{\sqrt{\kappa}}{3} \sqrt{\gamma} = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{k\rho_s}{D_p}} \quad (55)$$

## แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

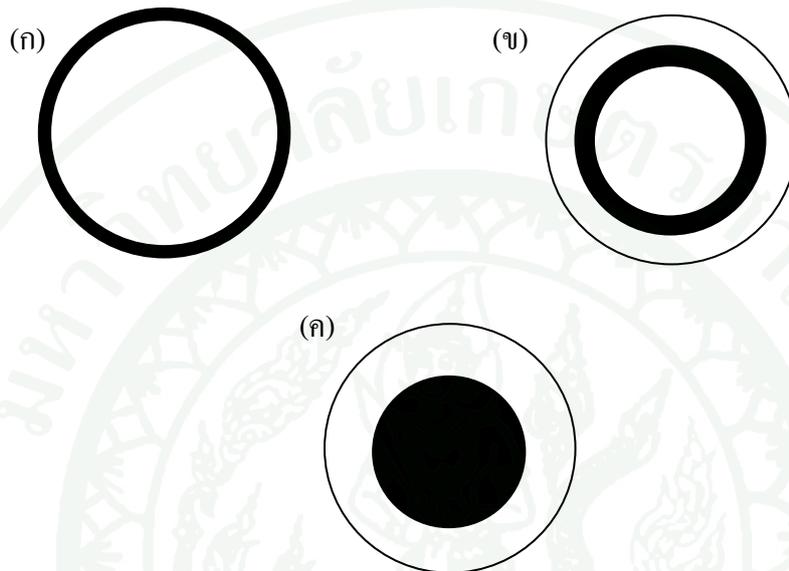
แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกรณ์แบบในส่วนที่อธิบายกระบวนการแพร่และการดูดซับก๊าซภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการที่ 9 และ 10) ยังสามารถอธิบายกระบวนการดูดซับของสารประกอบโลหะ (metal precursor) โดยผิวของตัวรองรับ (support) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก (wet impregnation) ในกรณีที่จลนพลศาสตร์ของการดูดซับสารประกอบโลหะลงไปบนผิวของตัวรองรับเป็นแบบผันกลับไม่ได้อันดับหนึ่งและตัวรองรับมีลักษณะเป็นทรงกลม (Morbidelli *et al.*, 2001)

กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการใช้วิธีการฝังตัวแบบเปียกมีจุดประสงค์เพื่อทำการกระจายแอคทีฟไซต์ (active site) ซึ่งเป็นโลหะที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ลงไปบนผิวของตัวรองรับ ซึ่งโดยมากจะเป็นวัสดุประเภทเซรามิกส์ ประโยชน์ของการกระจายแอคทีฟไซต์ลงบนตัวรองรับคือพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาจะมากขึ้นเนื่องจากพื้นที่ผิวภายในตัวรองรับมีลักษณะเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวที่สูงและยังป้องกันการรวมตัวเนื่องจากความร้อน (sintering) ของโลหะที่เป็นแอคทีฟไซต์ซึ่งส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง (Morbidelli *et al.*, 2001; Regalbuto *et al.*, 2007)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก จะทำโดยการแช่ตัวรองรับลงในตัวทำละลาย (solvent) เพื่อให้ตัวรองรับดูดซับตัวทำละลายเข้าไปจนเต็มมาก่อน หลังจากนั้นจึงนำตัวรองรับที่ดูดซับตัวทำละลายจนเต็มที่แล้วลงไปแช่ในสารละลายที่ประกอบด้วยสารประกอบโลหะที่มีปริมาตรและความเข้มข้นที่แน่นอน โดยจะทำการควบคุมปริมาณของสารประกอบโลหะที่แพร่เข้าไปในตัวรองรับโดยการวัดความเข้มข้นสุดท้ายของสารละลายที่เปลี่ยนไป หลังจากนั้นตัวรองรับที่ดูดซับสารประกอบโลหะไว้จะถูกนำไปอบแห้ง (drying) เพื่อกำจัดตัวทำละลายและเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) เพื่อให้สารประกอบโลหะกลายเป็นโลหะออกไซด์ (metal oxide) ซึ่งตำแหน่งบนผิวของตัวรองรับที่มีโลหะออกไซด์อยู่นั้นจะถือว่าเป็นแอคทีฟไซต์ (active site) (Morbidelli *et al.*, 2001; Regalbuto *et al.*, 2007)

การกระจายตัวของแอคทีฟไซต์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีหลายลักษณะ มีทั้งกรณีที่มีการกระจายตัวของแอคทีฟไซต์มีความสม่ำเสมอทั้งเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและกรณีที่การกระจายตัวของแอคทีฟไซต์ไม่สม่ำเสมอ สำหรับกรณีที่การกระจายตัวของแอคทีฟไซต์ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สม่ำเสมอนั้นมีข้อดีหลายประการ เช่น ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (selectivity)

และค่าแฟกเตอร์ประสิทธิผล (effectiveness factor) มีค่าสูงขึ้น เป็นต้น นอกจากนี้ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่แอกทีฟไซต์มีการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอซึ่งมีจุดประสงค์เพื่อยืดอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเสื่อมสภาพได้ เช่น จากการเป็นพิษ (poisoning) หรือจากการเกิดโค้ก (coking) เป็นต้น (Morbidelli *et al.*, 2001; Regalbuto *et al.*, 2007)



ภาพที่ 6 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกรณีต่างๆที่แอกทีฟไซต์กระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอ โดยตำแหน่งของแอกทีฟไซต์นั้นแสดงไว้ด้วยแถบสีดำ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเปลือกไข่ (eggshell) (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไข่ขาว (egg-white) (ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไข่แดง (egg-yolk) (ค)

ภาพที่ 6 แสดงกรณีต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของแอกทีฟไซต์ที่ไม่สม่ำเสมอ โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของแอกทีฟไซต์ที่ไม่สม่ำเสมอจะแบ่งได้เป็นสามประเภทโดยแบ่งตามตำแหน่งของแอกทีฟไซต์ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเปลือกไข่ (eggshell) ที่แอกทีฟไซต์กระจายตัวอยู่ด้านนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไข่ขาว (egg-white) ที่แอกทีฟไซต์กระจายตัวอยู่ระหว่างพื้นที่ด้านนอกและด้านในของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไข่แดง (egg-yolk) ที่แอกทีฟไซต์กระจายตัวอยู่ตรงกลางของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (Morbidelli *et al.*, 2001; Regalbuto *et al.*, 2007)

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่ประกอบด้วยสารประกอบโลหะ ได้แก่กระบวนการที่สารประกอบโลหะแพร่เข้าไปในช่องว่างของตัวรองรับ

และการที่สารประกอบโลหะถูกดูดซับลงไปบนผิวของตัวรองรับ โดยปกติผู้ที่ทดลองสามารถทำให้ความแข็งแรงของการดูดซับระหว่างสารประกอบโลหะกับผิวของตัวรองรับสูงขึ้นได้โดยการควบคุม pH ของสารละลายที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม และเมื่อการดูดซับมีความแข็งแรงมากพอ จะสามารถสมมติได้ว่าการดูดซับนั้นเป็นแบบไม่ผันกลับ (Regalbuto *et al.*, 2007) และเมื่อจลนพลศาสตร์ของการดูดซับสามารถอธิบายได้ด้วยการดูดซับแบบไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเวทิมเพรกเนชัน จะสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการทดลองแบบในส่วนที่เกิดการแพร่และการดูดซับของก๊าซภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาทรงกลมที่อธิบายโดยสมการที่ (9) และ (10) และเพื่อให้ง่ายต่อการติดตามสองสมการนี้ถูกนำมาเขียนไว้ดังนี้

- สมการอนุรักษ์มวลของสารประกอบโลหะในรูปพอร์นของตัวรองรับ :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \left[ \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] - \rho_s k C_p (1 - \theta) \quad (56)$$

- สมการอนุรักษ์มวลของสารประกอบโลหะบนผิวตัวรองรับ :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k C_p (1 - \theta) \quad (57)$$

เมื่อ	$\varepsilon_p$	คือ สัดส่วนของช่องว่างภายในเม็ดตัวรองรับต่อปริมาตรทั้งหมดของตัวรองรับ (ลบ. ม ช่องว่าง/ลบ. ม ตัวรองรับ)
	$C_p$	คือ ความเข้มข้นของสารประกอบโลหะภายในช่องว่างของตัวรองรับ (โมล/ลบ. ม)
	$D_p$	คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ภายในตัวรองรับของสารประกอบโลหะ (ตร. ม/วินาที)
	$r$	คือ พิกัดตามแนวรัศมีของตัวรองรับทรงกลม (เมตร)
	$t$	คือ เวลา (วินาที)
	$\rho_s$	คือ จำนวนตำแหน่งบนผิวตัวรองรับที่สามารถดูดซับสารประกอบโลหะได้ต่อปริมาตรของเม็ดตัวรองรับ (โมล/ลบ. ม ตัวรองรับ)
	$k$	คือ ค่าคงที่ของการดูดซับสารประกอบโลหะลงบนผิวของตัวรองรับ (ลบ.ม.ของสารละลาย / โมล วินาที)
	$\theta$	คือ เศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะบนผิวตัวรองรับ

นอกจากแบบจำลองสำหรับการแพร่และการดูดซับของสารประกอบโลหะที่แสดงไว้ตั้งสมการที่ (69) และ (70) แล้ว แบบจำลองของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียกยังประกอบด้วยแบบจำลองของการลดลงของความเข้มข้นของสารประกอบโลหะในสารละลายที่ลดลงตามเวลาซึ่งเขียนได้ดังนี้

- สมการอนุรักษ์มวลของสารประกอบโลหะในสารละลายภายนอก :

$$V_b \frac{dC_b}{dt} = -D_p 4\pi R_p^2 \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R_p} \quad (58)$$

เมื่อ  $C_b$  คือ ความเข้มข้นของสารประกอบโลหะในสารละลาย (โมล/ลบ. ม)  
 $V_b$  คือ ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (ลบ. ม)  
 $R_p$  คือ รัศมีของตัวรองรับทรงกลม (เมตร)  
 $t$  คือ เวลา (วินาที)

โดยสภาวะเริ่มต้นของสมการที่ (69), (70) และ (71) แสดงไว้ดังนี้

$$t = 0, C_p = 0 \quad (59)$$

$$t = 0, \theta = 0 \quad (60)$$

$$t = 0, C_b = C_{b,0} \quad (61)$$

เมื่อ  $C_{b,0}$  คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารประกอบโลหะในสารละลายภายนอกเม็ดตัวรองรับ (โมล/ลบ. ม)

กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียกจะเริ่มต้นโดยการนำตัวรองรับทรงกลมที่ผ่านการแช่ตัวทำละลายมาก่อนหน้านี้ไปแช่ในสารละลายของสารประกอบ ความเข้มข้นของสารประกอบโลหะภายในรูพรุนของตัวรองรับ ( $C_p$ ) ที่ตำแหน่งผิวนอกของตัวรองรับจะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของสารประกอบโลหะในสารละลายภายนอกตัวรองรับ ( $C_b$ )

สภาวะขอบที่ผิวนอกของตัวรองรับทรงกลมเขียนได้ดังนี้

$$r = R_p, C_p = C_b \quad (62)$$

สภาวะขอบ ณ จุดกึ่งกลางของตัวรองรับอธิบายได้ด้วยสภาวะขอบ ณ จุดกึ่งกลางของรูปทรงสมมาตรดังแสดงไว้ดังนี้

$$r = 0, \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (63)$$

หลังจากนั้นตัวรองรับจะถูกแยกออกจากสารละลายและปล่อยให้สารประกอบโลหะที่ยังเหลืออยู่ภายในช่องว่างของตัวรองรับทรงกลมถูกดูดซับโดยผิวของตัวรองรับ สุดท้ายแล้วสารประกอบโลหะที่ยังเหลืออยู่ภายในช่องว่างของตัวรองรับทรงกลมจะถูกดูดซับทั้งหมด

สภาวะขอบ ณ ตำแหน่งผิวนอกของตัวรองรับทรงกลมนั้นอธิบายได้ดังนี้

$$r = R_p, \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (64)$$

เนื่องจากสารประกอบโลหะไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าหรือออกจากเม็ดตัวรองรับได้ สำหรับสภาวะขอบ ณ ตำแหน่งกึ่งกลางของตัวรองรับทรงกลมนั้นยังคงสามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ (63)

เมื่อสารประกอบโลหะภายในช่องว่างของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาถูกดูดซับจนหมด ตัวรองรับจะถูกนำไปอบแห้งเพื่อกำจัดตัวทำละลาย หลังจากนั้นจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้สารประกอบโลหะที่ถูกดูดซับกลายเป็นโลหะออกไซด์ ซึ่งตำแหน่งของโลหะออกไซด์บนผิวของตัวรองรับนั้นจะเป็นตำแหน่งของแอททิฟไซต์ การกระจายตัวของแอททิฟไซต์หลังการเผาจะมีความใกล้เคียงกับก่อนการเผ่าถ้าการดูดซับนั้นเกิดขึ้นอย่างแข็งแรง ในกรณีนี้สารประกอบโลหะจึงแทบไม่เกิดการย้ายที่ในระหว่างการอบแห้งและการเผาที่อุณหภูมิสูง (Regalbuto *et al.*, 2007)

## อุปกรณ์และวิธีการ

### อุปกรณ์

เครื่องคอมพิวเตอร์และโปรแกรมแก้สมการเชิงอนุพันธ์ย่อยเชิงตัวเลข

### วิธีการคำนวณ

สมการเชิงอนุพันธ์ที่อธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกรณ์แท่งจะถูกจำลองแบบโดยใช้ระเบียบวิธีเชิงตัวเลข โค้งอัตราการผลิตออกของก๊าซสำหรับการทดลองแต่ละพัลส์จะถูกคำนวณ โค้งอัตราการผลิตออกที่ได้จากการทดลองแต่ละพัลส์จะถูกนำไปคำนวณเพื่อหาพื้นที่ใต้โค้งซึ่งจะถูกนำไปคำนวณหาค่าการแปลงผันของสารตั้งต้น ( $X$ ) ของแต่ละพัลส์

การลดลงของค่าการแปลงผันของสารตั้งต้น ( $X$ ) เมื่อเทียบกับเศษส่วนปกคลุมผิวเฉลี่ยของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\bar{\theta}_{avg}$ ) ในการทดลองแบบหลายพัลส์จะถูกคำนวณโดยใช้แบบจำลองสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูพรุน โดยในการคำนวณนั้นจะใช้ค่า  $N_{cat}$  เป็น 10,000 เพื่อให้สามารถติดตามการลดลงของ  $X$  ได้อย่างละเอียด โดย  $X$  ในแต่ละพัลส์นั้นจะคำนวณจากพื้นที่ใต้โค้งของโค้งตอบสนองของแต่ละพัลส์ดังแสดงไว้ในสมการที่ (50)

สำหรับวิธีการคำนวณ  $\bar{\theta}_{avg}$  ขั้นแรกจะทำการหาค่าเฉลี่ยของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาของแต่ละตำแหน่งในแนวแกนเบดก่อนดังแสดงในสมการที่ (65)

$$\theta_{avg} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^r \theta r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^r r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi} \quad (65)$$

จากนั้นจึงทำการเฉลี่ยค่า  $\theta_{avg}$  ของแต่ละตำแหน่งในแนวแกนเบดอีกครั้งดังแสดงในสมการที่ (66)

$$\bar{\theta}_{avg} = \frac{\int_{\xi_1}^{\xi_2} \theta_{avg} d\xi}{(\xi_2 - \xi_1)} \quad (66)$$

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการลดลงของพารามิเตอร์ปฏิกรณ์ที่ได้จากการประมาณ ( $\psi_{est}$ ) ค่า  $\psi_{est}$  คำนวณจาก  $X$  โดยใช้นิพจน์การแปลงผันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน สำหรับปฏิกรณ์แบบหนึ่งโซนและสามโซน (Yablonsky et al., 2001) ดังนี้

- นิพจน์การแปลงผันสำหรับปฏิกรณ์แบบหนึ่งโซน:

$$X = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\psi_{est}}} \quad (67)$$

- นิพจน์การแปลงผันสำหรับปฏิกรณ์แบบสามโซน:

$$X = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\psi_{est}} + \alpha \sqrt{\psi_{est}} \sinh \sqrt{\psi_{est}}} \quad (68)$$

โดยค่า  $\psi_{est}$  จะถูกคำนวณในระหว่างการจำลองแบบการทดลองแบบหลายพัลส์โดยเริ่มตั้งแต่พัลส์แรกซึ่งค่า  $\bar{\theta}_{avg}$  ถือได้ว่ามีค่าประมาณศูนย์ จนกระทั่ง  $\bar{\theta}_{avg}$  มีค่าเป็นหนึ่ง

$\psi_{est}$  ของการทดลองพัลส์แรกจะใช้สัญลักษณ์เป็น  $\psi_{est,0}$  และค่า  $\psi_{est}$  ทุกค่าระหว่างการทดลองจะถูกหารด้วยค่า  $\psi_{est,0}$  ค่า  $\psi_{est}$  ที่ถูกหารด้วยค่า  $\psi_{est,0}$  แล้วจะถูกเรียกว่า  $\bar{\psi}_{est}$  ดังสมการ

$$\bar{\psi}_{est} = \frac{\psi_{est}}{\psi_{est,0}} \quad (69)$$

ค่า  $\bar{\psi}_{est}$  ที่คำนวณได้ระหว่างการทดลองนั้นจะถูกนำไปพล็อตเทียบกับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เพื่อวิเคราะห์ลักษณะของเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  การวิเคราะห์ในลักษณะนี้จะเป็นการวิเคราะห์รูปร่างของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ซึ่งรูปร่างของโค้งนี้แสดงลักษณะเฉพาะที่สำคัญและเป็นประโยชน์ต่อการแปลผลการทดลองแบบ

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาลักษณะการลดลงของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ด้วยการจำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับปฏิกรณ์หนึ่งโซน และปฏิกรณ์แทปสามโซน ( $L_{cat} / L$  เท่ากับ 1/100, 1/30 และ 1/3) กรณีที่เบคตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์เปลี่ยนตำแหน่ง (1) ตำแหน่งใกล้ทางเข้าปฏิกรณ์ (2) ตำแหน่งกึ่งกลางปฏิกรณ์ (3) ตำแหน่งใกล้ทางออกปฏิกรณ์

การจำลองแบบสนใจตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ภายใต้โดเมนของ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลาง(meso-porous) และขนาดใหญ่ (macro-porous) ตรงกับช่วงของค่า  $\gamma$  ตั้งแต่ 1 ขึ้นไป (Phanawadee *et al.*, 2005) ซึ่งทำให้การแพร่ของก๊าซในรูพรุนเป็นการแพร่แบบนูดเซน (knudsen diffusion) ค่าอัตราการดูดซับ ( $K$ ) ถูกเลือกให้ครอบคลุมค่าของ  $\eta$  ที่อยู่ระหว่าง 0.1 ถึง 0.9 อัตราส่วนปริมาตรช่องว่างภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\beta$ ) อยู่ในช่วง 0.05 ถึง 1.80 สอดคล้องกับสัดส่วนช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\mathcal{E}_b$ ) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.36 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นทรงกลมและสัดส่วนช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\mathcal{E}_p$ ) มีค่าอยู่ในช่วง 0 ถึง 1

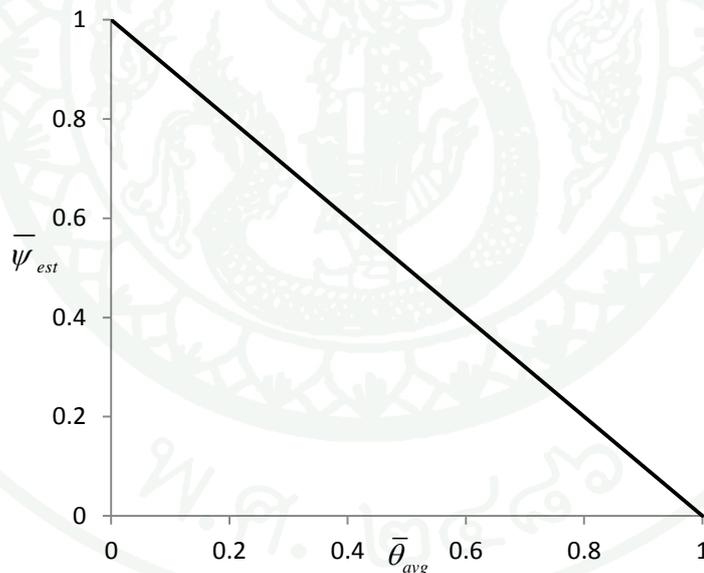
ความแม่นยำของการคำนวณเชิงตัวเลขถูกตรวจสอบ โดยนำโพรไฟล์ของ  $\theta$  ของพัลซ์แรกที่ได้จากการจำลองเปรียบเทียบกับ โพรไฟล์ของ  $\theta$  ของพัลซ์แรกที่ได้จากผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ สำหรับกรณีการดูดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่งกรณีที่  $\theta$  ใกล้ศูนย์ ตลอดการทดลองในพัลซ์นั้น (Phanawadee and Boonwatcharapunsakun, 2010) ผลต่างของโพรไฟล์ของ  $\theta$  น้อยกว่า 0.3 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีการตรวจสอบในแต่ละพัลซ์ของการทดลองหลายพัลซ์ด้วยวิธีคูณมวลซึ่งปริมาณ โมลของก๊าซทำปฏิกิริยาที่หายไปจากเฟสก๊าซจะต้องคู่กับปริมาณ โมลของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ผลต่างในการเปรียบเทียบมีค่าน้อยกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์

ในส่วนของการศึกษาการกระบวนกรเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก จะทำการศึกษารูปแบบของการกระจายตัวของ  $\theta$  ของสารประกอบโลหะภายในตัวรองรับเทียบกับที่พบในการทดลองแทป โดยจะศึกษาผลของ  $\eta$  และ  $C_{b,0}$  ที่มีผลต่อรูปแบบของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา โดย  $\eta$  สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียกนั้น นิยามไว้เช่นเดียวกับการทดลองแทปที่แสดงไว้ในสมการที่ (54) โดยจะใช้ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขในการจำลองแบบ ความแม่นยำของการคำนวณจะทำการคูณมวลเช่นเดียวกับการทดลองแทป

## ผลและวิจารณ์

### กรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูปพรุน

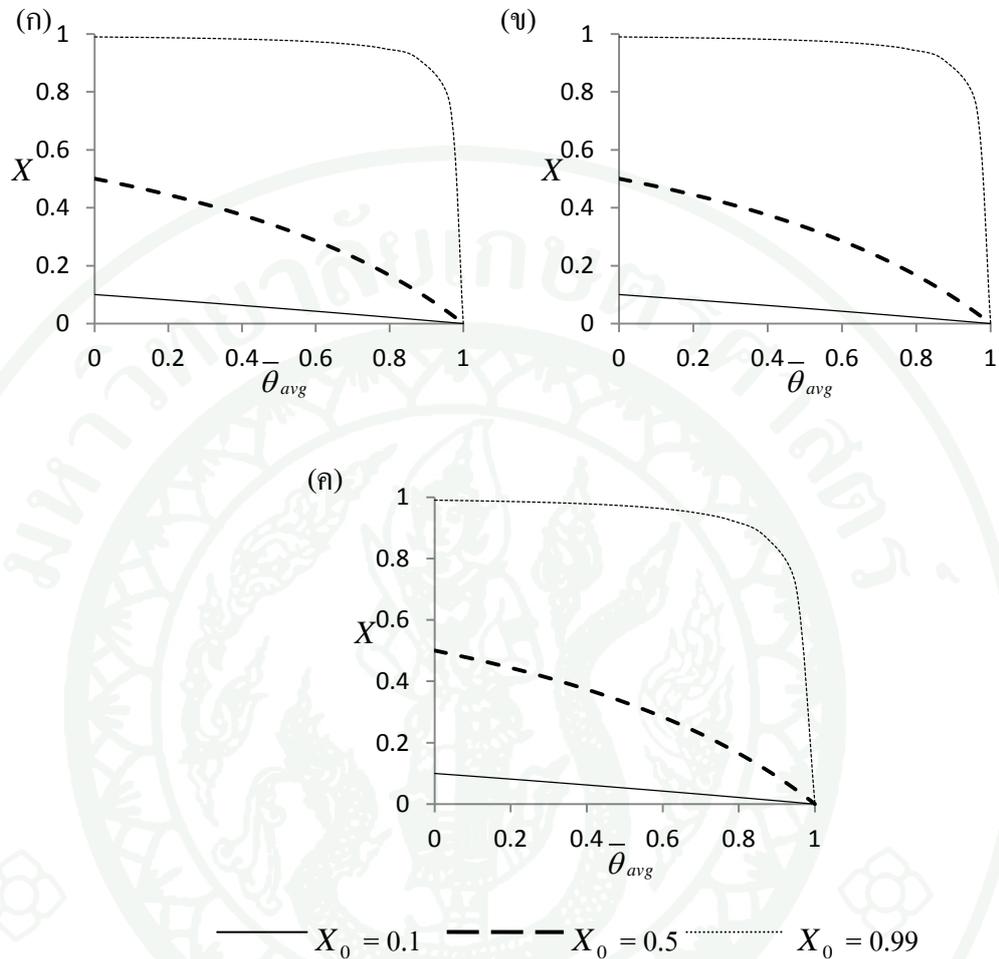
$\bar{\psi}_{est}$  ประมาณได้จากค่าการแปลงผัน ( $X$ ) ที่ได้การทดลอง ค่าของ  $\bar{\psi}_{est}$  ขึ้นกับความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิว ( $\theta$ ) เมื่อการกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบคของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\bar{\psi}_{est}$  จะมีค่าเท่ากับ  $1 - \bar{\theta}_{avg}$  เนื่องจากการกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบคของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ค่าของ  $\bar{\psi}_{est}$  ซึ่งเป็นค่าที่รวมผลของการกระจายตัวของ  $\theta$  เข้าไปแล้วจะมีค่าเท่ากับผลคูณระหว่างค่า  $\bar{\psi}_{est,0}$  (ค่า  $\bar{\psi}_{est}$  เมื่อ  $\theta$  มีค่าเป็นศูนย์) กับสัดส่วนของแอกทิฟไซต์ที่เหลืออยู่ ( $1 - \bar{\theta}_{avg}$ ) จากเงื่อนไขดังกล่าว โ้คงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จึงลดลงอย่างสม่ำเสมอเป็นเส้นตรง ดังแสดงในภาพที่ 7



ภาพที่ 7 โ้คงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในกรณีที่การกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบคของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในทางปฏิบัติการกระจายตัวของ  $\theta$  ถือได้ว่ามีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบคของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ในกรณีที่ความยาวของเบคตัวเร่งปฏิกิริยา ( $L_{cat}$ ) มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความยาวทั้งหมดของ

ปฏิกรณ์ ( $L$ ) หรืออีกนัยหนึ่งคือ  $L_{cat} / L$  มีค่าเข้าใกล้ 0 เส้นตรงในภาพที่ 7 จะถูกใช้เปรียบเทียบกับผลการคำนวณในกรณีต่างๆในลำดับถัดไป



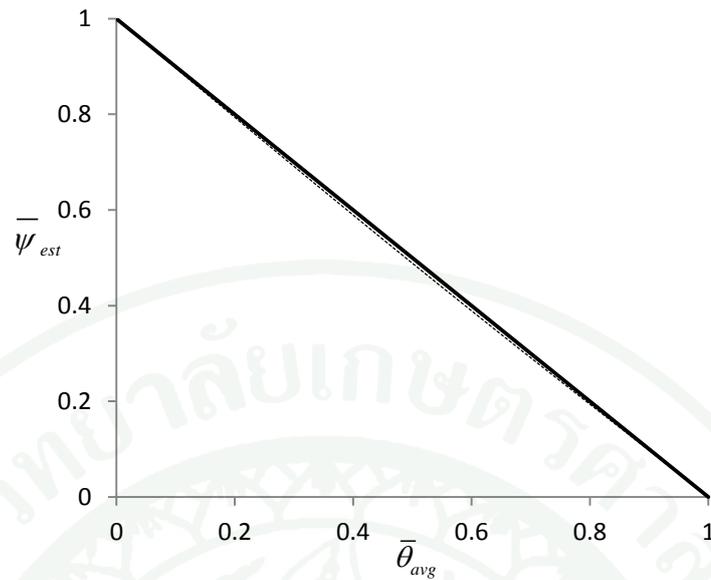
ภาพที่ 8 โ้ก้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน,  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/100$  ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.1 (ก) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.9 (ค)

ภาพที่ 8 แสดงโ้ก้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/100$  โดยให้ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.1 (ก) เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์ (ข) และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.9 (ค) โดย  $X_0$  มีค่า 0.1, 0.5 และ 0.99 โ้ก้งความสัมพันธ์

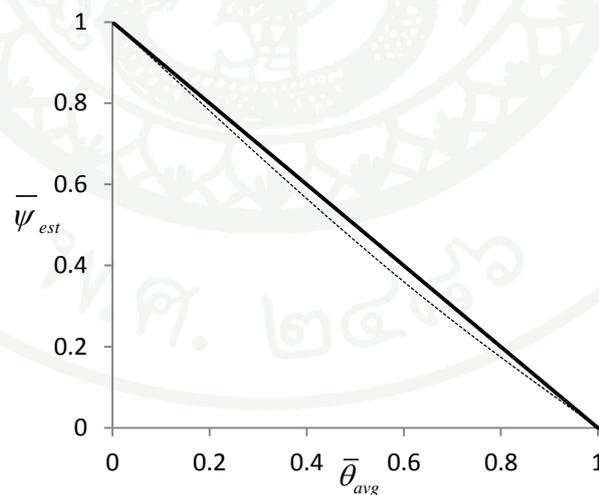
ระหว่าง  $X$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีแนวโน้มที่ลดลงสำหรับทุกกรณี เนื่องจากการทดลองผ่านไปปริมาณของเอกทิฟไซต์ที่ว่างสำหรับการดูดซับ  $(1 - \bar{\theta}_{avg})$  ลดลง ทำให้  $X$  ลดลงตามไปด้วย

เมื่อทำการวิเคราะห์การลดลงของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเปลี่ยนโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  ให้เป็นโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  โดยใช้นิพจน์การแปลงผันของสารตั้งต้นซึ่งนิยามไว้โดยสมการที่ (81) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อการดูดซับลดลงเมื่อการทดลองผ่านไปซึ่งบ่งบอกได้จากค่า  $\bar{\psi}_{est}$  ที่ลดลงระหว่างการทดลองจนกระทั่งมีค่าเป็นศูนย์ โดยโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นสามารถอธิบายได้ด้วยเส้นตรงในภาพที่ 9 (กรณีที่การกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบคในภาพที่ 7) สำหรับทุกตำแหน่งของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาและทุกค่าของ  $X_0$  ยกเว้นในกรณีที่ทางเข้าของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 และ  $X_0$  มีค่า 0.99 พบว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นมีการเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรงเล็กน้อยดังแสดงในภาพที่ 9 โดยความเบี่ยงเบนที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบคสอดคล้องกับผลการคำนวณที่แสดงว่าเมื่อเบคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ใกล้ทางออกของปฏิกรณ์การกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบคจะไม่สม่ำเสมอเท่ากรณีที่เบคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ใกล้ทางเข้าของปฏิกรณ์ (ชารทิพย์, 2554)

โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 9 ได้จากการคำนวณโดยใช้ข้อมูลของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 8 งานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ดังนั้นจึงจะไม่แสดงโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีอื่นๆจากนี้ไป โดยโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับทุกกรณีต่อจากนี้จะถูกวิเคราะห์เปรียบเทียบกับกรณีที่การกระจายตัวของ  $\theta$  นั้นมีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะแสดงด้วยเส้นตรงในทุกภาพที่มีการวิเคราะห์ลักษณะโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ต่อจากนี้



ภาพที่ 9 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน,  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100, ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9  $X_0$  มีค่า 0.99 (เส้นประ) และในกรณีที่มีการกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นตรง)

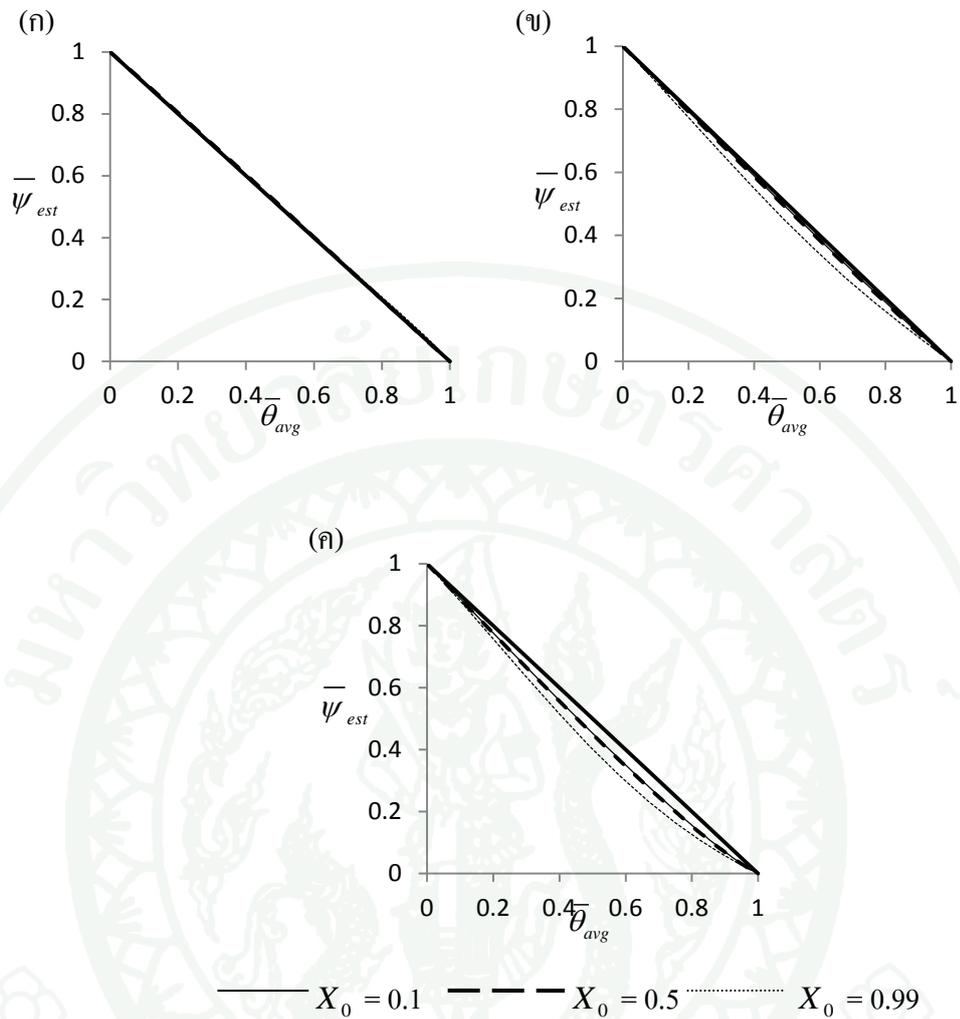


ภาพที่ 10 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน,  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30 ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9  $X_0$  มีค่า 0.99 (เส้นประ) และในกรณีที่มีการกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา (เส้นตรง)

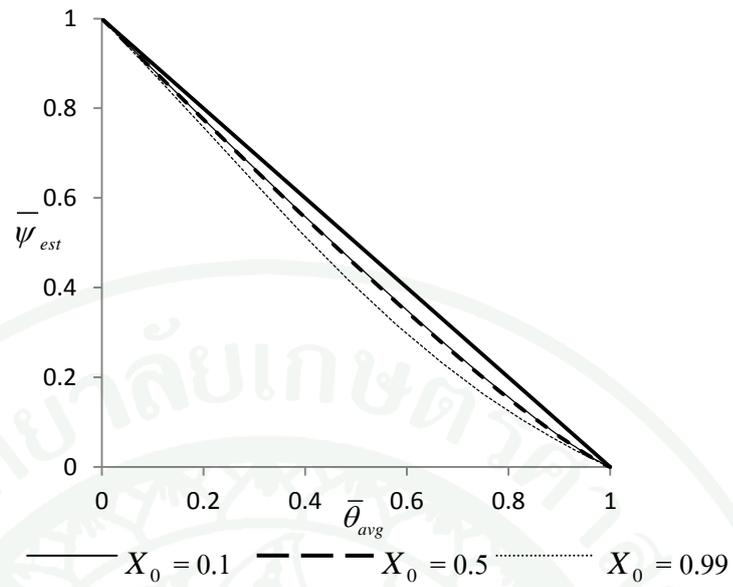
เมื่อทำการเพิ่มความยาวของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นจากเดิมโดยกำหนดให้  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30 โดยให้เบ็ดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์ ทางเข้าของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 และทางเข้าของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 และ  $X_0$  มีค่า 0.1 0.5 และ 0.99 พบว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับทุกกรณีสามารถอธิบายได้ด้วยเส้นตรง เช่นเดียวกันกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 ยกเว้นในกรณีที่ทางเข้าของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 และ  $X_0$  มีค่า 0.99 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในกรณีนี้ (ภาพที่ 10) จะเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรง เช่นเดียวกับโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 ทางเข้าของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 และ  $X_0$  มีค่า 0.99 (ภาพที่ 9)

ภาพที่ 11 แสดงให้เห็นว่าโดยรวมแล้วระดับความเบี่ยงเบนของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จากเส้นตรง นั้นมีความชัดเจนมากขึ้นเมื่อ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3 นอกจากนี้ยังพบว่าที่ตำแหน่งของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกัน เมื่อ  $X_0$  มีค่ามาก ระดับของความเบี่ยงเบนของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จากเส้นตรงจะมาก โดยข้อสรุปนี้ยังเป็นจริงสำหรับกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1 ที่แสดงไว้ในภาพที่ 12

ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีพอรุน ผลการคำนวณแสดงว่าระดับความเบี่ยงเบนของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จากเส้นตรงมีมากขึ้น เมื่อ  $X_0$  หรือ  $L_{cat} / L$  มีค่าสูงขึ้น และเมื่อตำแหน่งของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ใกล้ทางออกของปฏิกรณ์ ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งผลให้ระดับความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบ็ดมีค่าสูงขึ้น (Phanawadee *et al.*, 2003; ธารทิพย์, 2554) จึงสรุปได้ว่าระดับความเบี่ยงเบนของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นได้รับอิทธิพลมาจากความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบ็ด



ภาพที่ 11 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/3$  ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 (ก) เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 (ค)



ภาพที่ 12 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรงทึบหนา (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1 (ปฏิกิริยาแบบหนึ่งโซน) ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ

### กรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน

เนื่องจากได้มีการศึกษาผลกระทบของความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดต่อลักษณะของการลดลงของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  มาก่อนหน้านี้ ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุน และพบว่าระดับของความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดที่แตกต่างกันนั้นส่งผลกระทบต่อรูปแบบของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จึงน่าสนใจที่จะศึกษาผลของความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะเกิดขึ้นในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนที่มีต่อรูปแบบของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  งานวิจัยที่ผ่านมาแสดงว่าระดับความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยานั้นถูกกำหนดโดยแฟกเตอร์ประสิทธิภาพ ( $\eta$ ) ของการทดลองพัลส์แรกเท่านั้น (Wongnuch *et al.*, 2008) การศึกษาสำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่ผลของค่า  $\eta$  ที่มีต่อรูปแบบของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เป็นหลัก

ในการทดลองจริงสำหรับกรณีที่ผู้ทดลองใช้สมมติฐานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุนในการวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน ปกติแล้วในการทดลองแบบผู้ทดลองจะทำการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ในโซนตัวเร่งปฏิกิริยาและโซนอนุภาคเล็กน้อยก่อน ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ที่ได้มานี้จะเป็นค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา หากผู้ทดลองใช้สมมติฐานว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุนค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดในโซนตัวเร่งปฏิกิริยาที่หาได้จะเป็นค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ปรากฏ ( $D_{b,cat,app}$ ) ที่รวมผลของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ( $D_{b,cat}$ ) และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุน ( $D_p$ ) โดยในทางทฤษฎีแล้ว  $D_{b,cat,app}$  ในโซนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$D_{b,cat,app} = \frac{D_{b,2}}{r_{D2}} \left( \frac{(\xi_2 - \xi_1)^2}{2} + r_{e1} \xi_1 (\xi_2 - \xi_1) \right) \quad (70)$$

$$\frac{(\xi_2 - \xi_1)^2}{2} (1 + \beta) + r_{e1} \xi_1 (\xi_2 - \xi_1) + \frac{1}{r_{D2}} (1 - \xi_2) (\xi_2 - \xi_1) (1 + \beta) + \frac{r_{e2}}{r_{D2}} \xi_1 (1 - \xi_2) - \frac{r_{e1}}{r_{D2}} \xi_1 (1 - \xi_2) - \frac{1}{r_{D2}} (\xi_2 - \xi_1) (1 - \xi_2)$$

สมการที่ (70) นั้นได้มาจากการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ย (mean residence time) โดยที่เวลาเฉลี่ยที่หาได้จากโค้งการแพร่ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุน (Wisuthchai, 2008) ที่แสดงโดย

$$\bar{\tau} = \frac{r_{e1}}{r_{D1}} \frac{\xi_1^2}{2} + \frac{D_{b,cat}}{D_{b,cat,app}} \left( \frac{(\xi_2 - \xi_1)^2}{2} + r_{e1} \xi_1 (\xi_2 - \xi_1) \right) + \frac{1}{r_{D2}} \left( r_{e2} \frac{(1 - \xi_2)^2}{2} + r_{e1} \xi_1 (1 - \xi_2) + (\xi_2 - \xi_1)(1 - \xi_2) \right) \quad (71)$$

ค่าเวลาเฉลี่ยนี้ถูกแทนลงในนิพจน์ของเวลาเฉลี่ยของกรณีในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนที่แสดงโดย

$$\bar{\tau} = \frac{r_{e2}}{r_{D2}} \frac{(1 - \xi_2)^2}{2} + \frac{r_{e1}}{r_{D1}} \frac{\xi_1^2}{2} + \frac{(\xi_2 - \xi_1)^2}{2} (1 + \beta) + r_{e1} \xi_1 (\xi_2 - \xi_1) + \frac{1}{r_{D2}} (1 - \xi_2)(\xi_2 - \xi_1)(1 + \beta) + \frac{r_{e2}}{r_{D2}} \xi_1 (1 - \xi_2) \quad (72)$$

เมื่อปฏิกรณ์แท่งเป็นแบบสาม โชน และเมื่อสมมติให้สัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดและสัดส่วนช่องว่างระหว่างเม็ดมีค่าเท่ากันทุกโชนแล้วสมการที่ (70) จะสามารถลดรูปได้ดังนี้

$$D_{b,cat,app} = D_b \left( \frac{(\xi_2 - \xi_1)^2}{2} + \xi_1 (\xi_2 - \xi_1) \right) \left( \frac{(\xi_2 - \xi_1)^2}{2} (1 + \beta) + \xi_1 (\xi_2 - \xi_1) + (1 - \xi_2)(\xi_2 - \xi_1)(1 + \beta) - (\xi_2 - \xi_1)(1 - \xi_2) \right) \quad (73)$$

ในการวิเคราะห์ลักษณะของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดในโชนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้มีความสำคัญต่อการวิเคราะห์ เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดในโชนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถส่งผลต่อค่า  $\alpha$  ซึ่งนิยามไว้โดยสมการที่ (53) และปรากฏในนิพจน์การแปลงผันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสาม โชน (สมการที่ (68)) ด้วยเหตุนี้ค่า  $\alpha$  จึงสามารถส่งผลต่อค่า  $\bar{\psi}_{est}$  ที่ประมาณได้ โดยในที่นี้จะทำการวิเคราะห์ค่า  $\alpha$  ในสองกรณีได้แก่

1. กรณีที่ละเลยการแพร่ในรูของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและสมมติว่าทราบค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดในโชนตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ( $D_{b,cat}$ ) และสมมติว่าค่าสัมประสิทธิ์ระหว่างเม็ดสำหรับทุกโชนมีค่าเท่ากันหมดคือ  $D_b$  ทำให้ค่าของ  $\alpha$  ในกรณีนี้มีค่าเท่ากับ  $\alpha_{true}$  ซึ่งนิยามไว้โดย

$$\alpha_{true} = \frac{L_2}{L_{cat}} \quad (74)$$

2. กรณีที่ใช้สัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดในโซนตัวเร่งปฏิกิริยาปรากฏ ( $D_{b,cat,app}$ ) ที่ได้จากสมการที่ (86) ในการคำนวณค่า  $\alpha$  และสมมติว่าค่าสัมประสิทธิ์ระหว่างเม็ดสำหรับทุกโซนมีค่าเท่ากันหมดคือ  $D_b$  ทำให้ค่าของ  $\alpha$  ในกรณีนี้มีค่าเท่ากับ  $\alpha_{app}$  ซึ่งนิยามไว้โดย

$$\alpha_{app} = \frac{L_2}{L_{cat}} \left( \frac{(\xi_2 - \xi_1)^2 + \xi_1(\xi_2 - \xi_1)}{2} \right) \left( \frac{(\xi_2 - \xi_1)^2}{2} (1 + \beta) + \xi_1(\xi_2 - \xi_1) + (1 - \xi_2)(\xi_2 - \xi_1)(1 + \beta) - (\xi_2 - \xi_1)(1 - \xi_2) \right) \quad (75)$$

ค่า  $\alpha_{app}$  จะมีค่าต่ำกว่าค่า  $\alpha_{true}$  เสมอ โดยจะต่ำกว่ามากน้อยเพียงใดนั้น ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลักคือ ความยาวและตำแหน่งของเขตตัวเร่งปฏิกิริยา และค่า  $\beta$

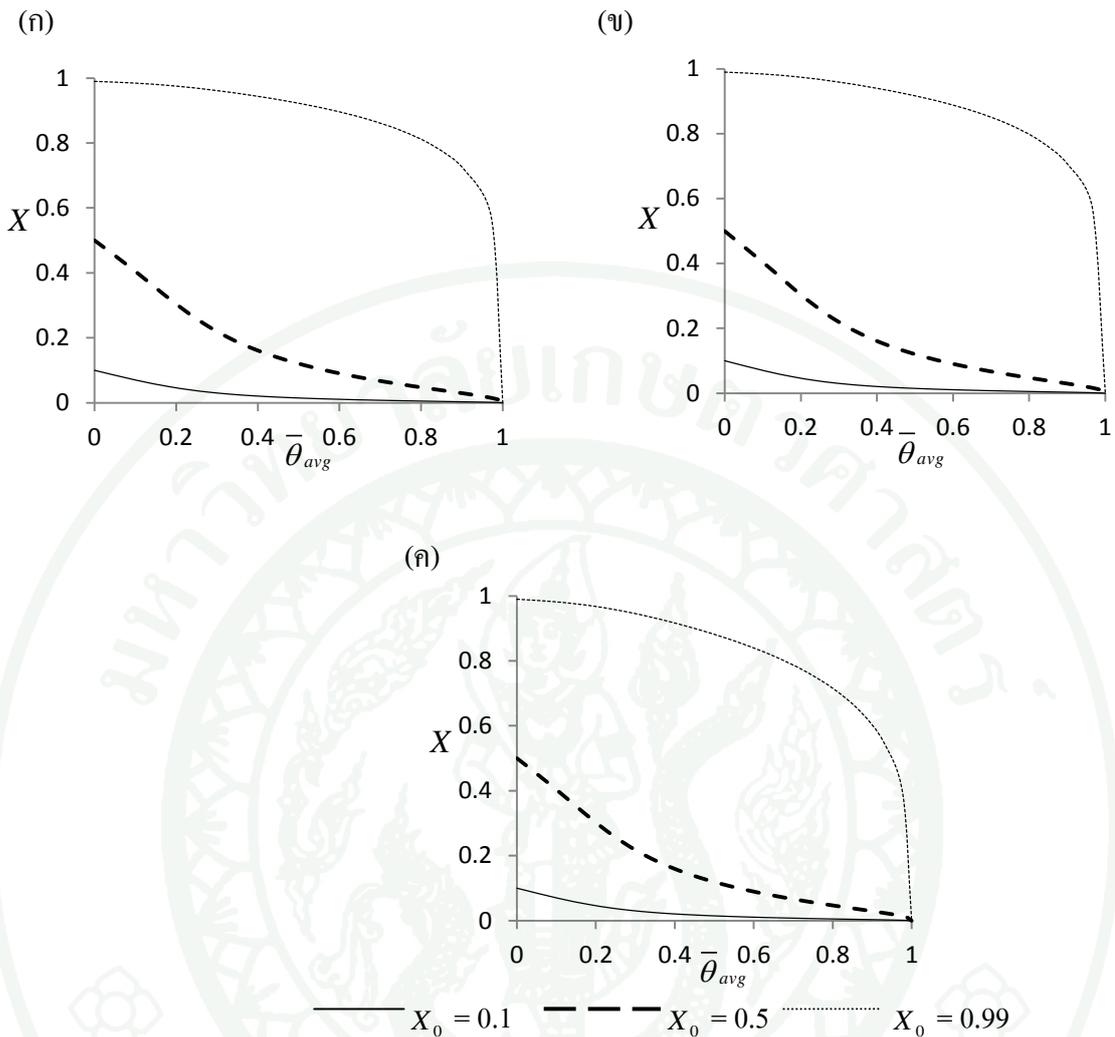
กรณีที่จะศึกษาต่อไปสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีรูพรุนนั้นจะศึกษาสำหรับค่า  $\eta$  ต่างๆ และจะทำศึกษาทั้งในกรณีที่มีการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเขตของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสม่ำเสมอและไม่มีความสม่ำเสมอ

### 1. กรณีที่ $\eta$ มีค่าเท่ากับ 0.1

การศึกษาในส่วนนี้เริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.5 และ 0.99 และตำแหน่งของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 เบคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์ และทางเข้าของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 โดยสำหรับแต่ละค่าของ  $\eta$   $X_0$  และตำแหน่งของเบคตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถมีชุดของค่าของ  $\kappa$   $\gamma$  และ  $\beta$  ได้หลายชุด โดยในที่นี้จะทำการศึกษาในกรณีที่ชุดค่าคงที่ของระบบมีค่าแตกต่างกันในสองกรณีภายใต้เงื่อนไขที่ว่าในแต่ละชุดของค่าคงที่นั้น  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และ 1.5 ตามลำดับ ในที่นี้จะแสดงค่าคงที่ของระบบเฉพาะกรณีที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 ไว้ในตารางที่ 1 (สำหรับกรณีที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 สามารถดูได้ในภาพผนวกที่ ก1) ผลการคำนวณพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่ค่า  $\eta$   $X_0$  และตำแหน่งของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันจะมีลักษณะเหมือนกันทุกประการและไม่ขึ้นกับชุดค่าคงที่ของระบบที่เลือกใช้ (ไม่ว่า  $\beta$  จะมีค่าเท่ากับ 0.75 หรือ 1.5) โดยจะแสดงไว้ในภาพที่ 13

**ตารางที่ 1** รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100

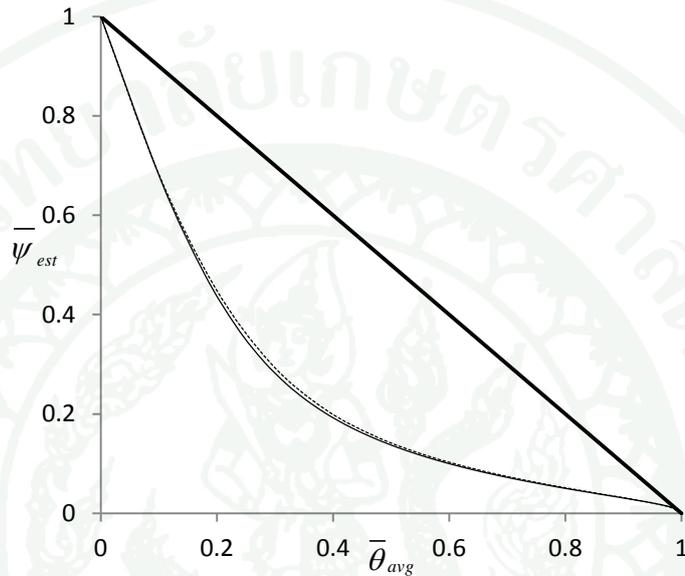
ตำแหน่งของเบค	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบคของตัวเร่ง	0.1	165.49	0.20	0.75		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$	0.5	1487	1.77	0.75	89	12.04
เท่ากับ 0.1	0.99	126553.87	150.85	0.75		
เบคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรง	0.1	296.18	0.35	0.75		
กึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.5	2657.87	3.16	0.75	49.5	28.28
	0.99	206632.71	246.30	0.75		
ทางเข้าเบคของตัวเร่ง	0.1	1556.50	1.85	0.75		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$	0.5	13802.04	16.45	0.75	9	8.34
เท่ากับ 0.9	0.99	675862.86	805.62	0.75		



ภาพที่ 13 โ้คงความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน  $\eta$  เท่ากับ  $0.1$   $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/100$  ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.1$  (ก) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.9$  (ค)

การศึกษาผลของ  $\alpha$  ที่มีผลต่อรูปแบบของโ้คงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เริ่มต้นด้วยกรณีที่มี  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดยในที่นี้จะแสดงโ้คงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ที่คำนวณโดยใช้ค่า  $\alpha_{true}$  ในกรณีที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  เท่านั้น เนื่องจากกรณีที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $1.5$  นั้นให้ผลลัพธ์ที่เหมือนกัน โดยค่า  $\alpha_{true}$  สำหรับกรณีที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  นั้นแสดงไว้ในตารางที่ 1 (รายละเอียดของค่า  $\alpha_{true}$  สำหรับกรณีที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $1.5$  สามารถดูได้ในภาพผนวกที่ ก1) ผล

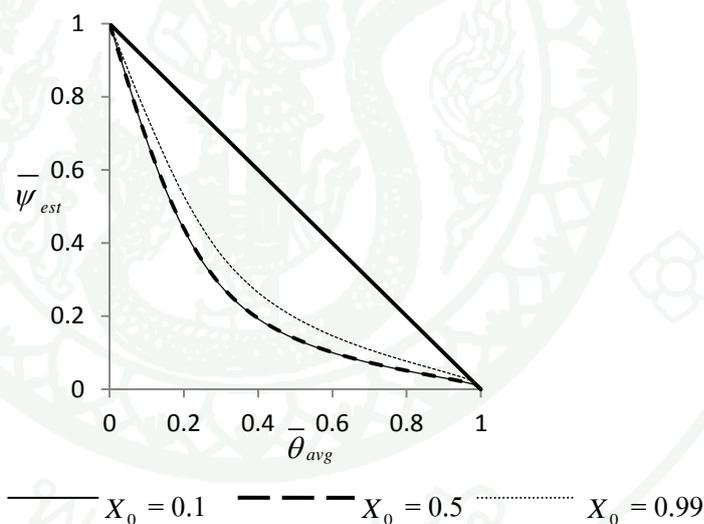
การคำนวณแสดงว่าเกือบทุกกรณีที่แสดงในตารางที่ 1 เส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ประมาณว่าเป็นเส้นโค้งเดียวกัน (ร้อยละความแตกต่างสูงสุดไม่เกินร้อยละ 1) แต่เมื่อ  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.99 และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีความแตกต่างจากกรณีอื่นๆ และสามารถสังเกตได้ดังแสดงในภาพที่ 14



ภาพที่ 14 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง ( — ) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.99 และ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 ( ..... ) และ กรณี อื่นๆ ( — )

จากภาพที่ 14 จะเห็นได้ว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับทุกกรณีนั้นมีความเบี่ยงเบนไปจากกรณีที่การกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงด้วยเส้นตรงเป็นอย่างมาก โดยลักษณะของการลดลงของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนและ  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.1 มีลักษณะเป็นเส้นโค้งที่มีความชันสองช่วง การศึกษาลักษณะการลดลงของเส้นโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนทุกกรณีต่อจากนี้จะทำการศึกษาเปรียบเทียบกับกรณีที่การกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงไว้ด้วยเส้นตรงในทุกภาพต่อจากนี้และจะทำการเรียกโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีนี้ว่าเส้นตรง

ภาพที่ 15 แสดงโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อ  $\eta$  เท่ากับ  $0.1 L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/100$  ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.1$  และชุดค่าคงที่ของระบบที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  เมื่อเลือกใช้ค่า  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  ในการเปลี่ยนโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ให้เป็นโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  โดยรายละเอียดของค่า  $\alpha_{app}$  สำหรับกรณี  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  แสดงไว้ในตารางที่ 1 ผลการคำนวณพบว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณี  $X_0$  มีค่าเท่ากับ  $0.1$  และ  $0.5$  นั้นสามารถอธิบายได้ด้วยเส้นโค้งเดียวกัน ขณะที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณี  $X_0$  มีค่าเท่ากับ  $0.99$  จะมีความเบี่ยงเบนไปจากกรณี  $X_0$  มีค่าเท่ากับ  $0.1$  และ  $0.5$  สำหรับผลการคำนวณสำหรับกรณีอื่นๆที่นอกเหนือไปจากภาพที่ 15 เช่น ที่ตำแหน่งของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  และทุกกรณี  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $1.5$  จะไม่แสดงไว้ในที่นี้ เนื่องจากมีแนวโน้มเช่นเดียวกับผลการคำนวณที่พบในภาพที่ 15 (รายละเอียดและผลการคำนวณเพิ่มเติมสำหรับกรณีอื่นๆสามารถดูได้ในภาพผนวกที่ ก1 และ ข1)



ภาพที่ 15 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่ใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ  $0.1 L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/100$  ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเบ็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.1$  และชุดค่าคงที่ของระบบที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$

การที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 15 สำหรับกรณี  $X_0$  มีค่าเท่ากับ  $0.1$  และ  $0.5$  ดูเป็นเส้นโค้งเดียวกัน ในขณะที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ใน

กรณีที่มีค่าเท่ากับ 0.99 นั้นกลับมีลักษณะที่แตกต่างออกไป สาเหตุเนื่องมาจากโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.99 ได้รับอิทธิพลมาจากความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและในแนวแกนเบด แต่สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 และ 0.5 นั้นระดับความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ภายในแนวแกนเบดมีค่าต่ำ ลักษณะของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับสองกรณีนี้จึงได้รับอิทธิพลมาจากความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นหลัก โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 และ 0.5 นั้นจึงมีลักษณะที่ใกล้เคียงกัน ขณะที่กรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.99 ระดับความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดนั้นสูงกว่า โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จึงได้รับอิทธิพลจากทั้งความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ทั้งภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและในแนวแกนเบดจึงทำให้เส้นโค้งมีลักษณะที่แตกต่างออกไปจากกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 และ 0.5

ระดับความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถบ่งบอกได้จากร้อยละความผิดพลาดสัมบูรณ์ ( $|\Delta\%|$ ) ของค่า  $\psi_{est}$  ที่คำนวณจากนิพจน์การแปลงผันสำหรับปฏิกรณ์แบบสามโซน (สมการที่ (68)) ซึ่งจะถือว่าเป็นค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของทั้งเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการประมาณ และ  $\psi(1-\bar{\theta}_{avg})$  ซึ่งจะถือว่าเป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาเฉลี่ยของทั้งเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกต้อง โดย  $\psi(1-\bar{\theta}_{avg})$  จะลดลงตามค่า  $\bar{\theta}_{avg}$  ที่มากขึ้นในระหว่างการทดลองแบบหลายพัลส์ สำหรับนิยามของ  $|\Delta\%|$  แสดงไว้โดย

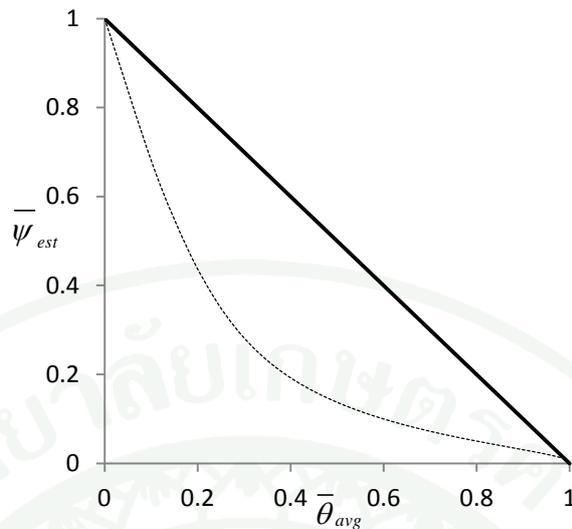
$$|\Delta\%| = \left| \frac{\psi_{est} - \psi(1-\bar{\theta}_{avg})}{\psi(1-\bar{\theta}_{avg})} \right| \times 100 \quad (76)$$

ค่า  $|\Delta\%|$  จะบ่งบอกระดับความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า  $|\Delta\%|$  ที่สูงจะบ่งบอกว่าความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ผลการคำนวณพบว่าเมื่อ  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.5 และ 0.99 ค่า  $|\Delta\%|$  ระหว่างการทดลองสำหรับทั้งสามกรณีมีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าเฉลี่ยประมาณ 90 บ่งบอกว่าระดับความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามีความใกล้เคียงกัน แต่เมื่อทำการนอร์มัลไลซ์ (normalized) ค่า  $\psi_{est}$  สำหรับกรณี  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.5 และ 0.99 ในการทดลองแบบหลายพัลส์ตามสมการที่ (69) แล้วโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่า 0.99 กลับเบี่ยงเบนจากเส้นตรงน้อยกว่ากรณีที่  $X_0$  เท่ากับ 0.1 และ 0.5 เนื่องจากอิทธิพลของความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดที่สูงกว่าดังที่ได้กล่าวไปแล้ว ซึ่งจะแตกต่าง

ออกไปจากกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จะมีการเบี่ยงเบนจากเส้นตรงมากขึ้น เมื่อความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดสูงขึ้นไป โดยในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนนั้นรูปแบบของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จะมีความซับซ้อนกว่าในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนเนื่องจากในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนนั้นความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  นั้นเกิดขึ้นทั้งในแนวแกนเบดและภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามค่าของ  $X_0$  ให้เส้นโค้งที่มีความชันสองช่วง คือ ความชันสูงในช่วงแรก ( $\bar{\theta}_{avg}$  มีค่าต่ำ) และความชันต่ำในช่วงที่สอง ( $\bar{\theta}_{avg}$  มีค่าสูง)

ผลการคำนวณเมื่อเปลี่ยนตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้คือ เมื่อค่า  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 และ 0.5 สำหรับทุกตำแหน่งเบดตัวเร่งปฏิกิริยา โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นมีลักษณะเป็นเส้นโค้งที่สามารถอธิบายได้ด้วยเส้นโค้งเดียวกันและสามารถอธิบายได้ด้วยโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 16 นอกจากนี้ยังพบว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 16 ยังเป็นจริงสำหรับกรณีที่  $\alpha$  เป็น  $\alpha_{true}$  ด้วย ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงข้อเท็จจริงที่ว่าเมื่อ  $X_0$  มีค่าต่ำ การกระจายตัวของ  $\theta$  เศษส่วนปกคลุมผิวในแนวแกนเบดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสม่ำเสมอ (ธารทิพย์, 2554) โดยน่าจะมีสาเหตุมาจากการที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นได้รับอิทธิพลมาจากความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าที่จะเป็นความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดดังที่ได้สรุปไปก่อนหน้านี้

สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.99 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  จะเบี่ยงเบนเล็กน้อยจากกรณีที่  $X_0$  มีค่า 0.1 และ 0.5 เสมอ บางกรณีจะอยู่ด้านบนของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่า 0.1 และ 0.5 ขณะที่บางกรณีจะอยู่ด้านล่าง อย่างไรก็ตามทุกโค้งมีความชันสองช่วง โดยงานวิจัยนี้สนใจรูปร่างทั่วไปของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เท่านั้น



ภาพที่ 16 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 และ 0.5 สำหรับทุกตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ขึ้นกับชนิดของค่า  $\alpha$  (เส้นประ) เมื่อเทียบกับกรณีที่มีการกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอทั่วทั้งเบด (เส้นตรง)

สำหรับกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30 จะทำการศึกษาโดยให้เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 และ  $X_0$  มีค่า 0.1 0.5 และ 0.99 สำหรับกรณีที่ชุดค่าคงที่อยู่ภายใต้เงื่อนไขที่ว่า  $\beta$  มีค่าเป็น 0.75 และ 1.5 (รายละเอียดของการคำนวณสำหรับกรณีต่าง ๆ นั้นสามารถดูได้ในภาพผนวกที่ ก2 และ ก3)

ผลการคำนวณพบว่าสำหรับทุกกรณีที่  $X_0$  มีค่าต่ำ เช่น 0.1 และ 0.5 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นมีลักษณะเป็นเส้นโค้งที่สามารถอธิบายได้ด้วยเส้นโค้งเดียวกัน โดยไม่ขึ้นกับตำแหน่งเบดตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ว่าค่า  $\alpha$  ที่เลือกใช้จะเป็น  $\alpha_{true}$  หรือ  $\alpha_{app}$  นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายได้ด้วยโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 16 ซึ่งเป็นกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 จึงเป็นการบ่งบอกว่ากรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30 เบดของตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความบางเพียงพอที่จะทำให้การกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดมีความสม่ำเสมอ เมื่อ  $X_0$  มีค่า 0.1 และ 0.5 นอกจากนี้ยังพบว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับหลายๆกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.99 มีการเบี่ยงเบนไปจากโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 16 เช่นเดียวกับกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 โดยมีสาเหตุมาจากความไม่สม่ำเสมอ

ของ  $\theta$  ในแนวแกนเบด โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับทุกกรณีที่  $L_{cat}/L$  มีค่าเท่ากับ 1/30 จึงละไว้ไม่แสดงในที่นี้ (ผลการคำนวณสำหรับกรณีที่  $L_{cat}/L$  มีค่าเท่ากับ 1/30 สามารถดูได้ในภาพผนวกที่ ข2 และ ข3)

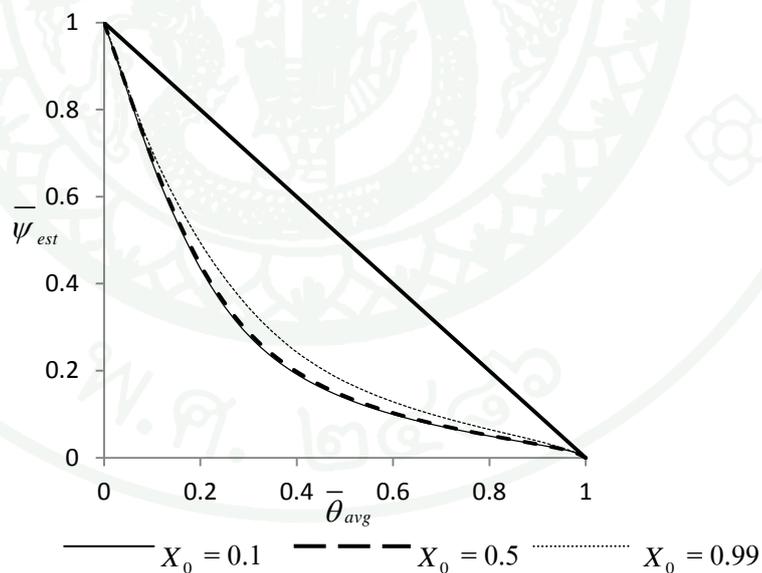
จะเห็นได้ว่ากรณีที่  $L_{cat}/L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 และ 1/30 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีการลดลงโดยมีความชันสองช่วง ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกับโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน เมื่อ  $L_{cat}/L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 และ 1/30 ที่แสดงไว้ก่อนหน้านี้ในภาพที่ 9 และ 10 ซึ่งเป็นกรณีที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ได้รับอิทธิพลจากความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดเท่านั้นและมีการลดลงอย่างสม่ำเสมอและใกล้เคียงกับเส้นตรง ความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจึงน่าจะเป็นสาเหตุหลักให้โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีลักษณะที่มีความชันสองช่วงมากกว่าที่จะเป็นความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดอย่างไรก็ตามเพื่อยืนยันว่าเมื่อความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดสูงกว่ากรณีที่ได้ศึกษาไป (กรณีที่  $L_{cat}/L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 และ 1/30) โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ที่มีการลดลงโดยมีความชันสองช่วงจะยังสามารถพบได้อยู่ จึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมในกรณีที่  $L_{cat}/L$  มีค่า 1/3 และ 1 ซึ่งเป็นกรณีที่ความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดสูงขึ้น

กรณีที่  $L_{cat}/L$  มีค่าเท่ากับ 1/3 ได้ศึกษากรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.5 และ 0.99 และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์ และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 และใช้ค่า  $\alpha_{true}$  และ  $\alpha_{true}$  ในการวิเคราะห์ผลการคำนวณ

โดยในที่นี้จะแสดงตัวอย่างเฉพาะภาพที่ 17 ซึ่งเป็นโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 และชุดค่าคงที่ของระบบที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 เมื่อเลือกใช้ค่า  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดยรายละเอียดของค่า  $\alpha_{true}$  นั้นแสดงในตารางที่ 2 พบว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 17 นั้นยังถือได้ว่าลดลงโดยมีความชันสองช่วง จึงเป็นการบ่งบอกว่าปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ยังคงเป็นความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าที่จะเป็นความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบด

ตารางที่ 2 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบคตัวเร่งปฏิกิริยา  
ต่างๆ สำหรับกรณีที่  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3

ตำแหน่งของเบค	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบคของตัวเร่ง	0.1	6.02	0.0072	0.75		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$	0.5	51.24	0.061	0.75	1.7	0.56
เท่ากับ 0.1	0.99	1377.53	1.64	0.75		
เบคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่	0.1	8.80	0.01	0.75		
ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.5	73.56	0.088	0.75	1	0.57
	0.99	1680.44	2.00	0.75		
ทางเข้าเบคของตัวเร่ง	0.1	16.41	0.02	0.75		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$	0.5	132.45	0.16	0.75	0.3	0.24
เท่ากับ 0.9	0.99	2376.61	2.83	0.75		



ภาพที่ 17 โ้ถึงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3 ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเบคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 และชุดค่าคงที่ของระบบที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75

โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุนเมื่อ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/3$  ที่แสดงไว้ในภาพที่ 11 ซึ่งเป็นกรณีที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นได้รับอิทธิพลมาจากความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดเท่านั้นและมีการลดลงที่ค่อนข้างสม่ำเสมอและใกล้เคียงกับเส้นตรง สำหรับโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีอื่นๆ เช่น ที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และทุกกรณีที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 จะไม่แสดงไว้ในที่นี้ เนื่องจากมีแนวโน้มเช่นเดียวกับผลการคำนวณที่พบในภาพที่ 17 (รายละเอียดและผลการคำนวณเพิ่มเติมสำหรับกรณีอื่นๆสามารถดูได้ในภาพผนวกที่ ก4 ข4 และ ข5)

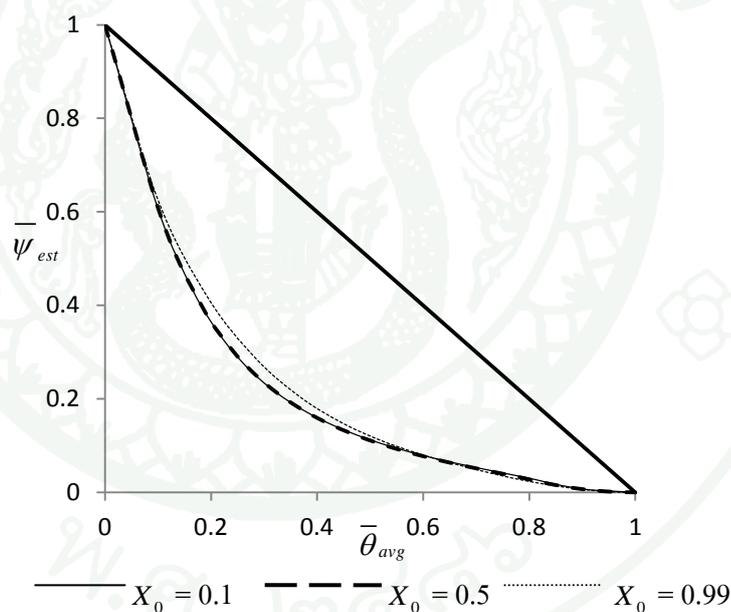
สำหรับกรณีสุดท้ายคือกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1 หรือกรณีที่ปฏิกรณ์เป็นแบบหนึ่งโซน โดยจะศึกษากรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.1 0.5 และ 0.99 การเปลี่ยนโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $X$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ให้เป็นโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นจะใช้สมการที่ (67) โดยสำหรับกรณีที่ปฏิกรณ์เป็นแบบหนึ่งโซนนั้นนั้นเป็นกรณีที่เกิดความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดมากที่สุดเนื่องมาจากค่าของ  $\theta$  ณ ทางออกมีค่าเป็นศูนย์ โดยสาเหตุที่ค่าของ  $\theta$  ณ ทางออกมีค่าเป็นศูนย์เนื่องมาจากความเข้มข้นของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์มีค่าเป็นศูนย์ ทำให้อัตราการดูดซับมีค่าเป็นศูนย์และส่งผลให้  $\theta$  มีค่าเป็นศูนย์ด้วย โดยในที่นี้จะแสดงโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่  $\beta$  เท่ากับ 0.75 เท่านั้น เนื่องจากโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่  $\beta$  เท่ากับ 1.5 มีลักษณะเหมือนกับกรณีที่  $\beta$  เท่ากับ 0.75 โดยรายละเอียดของการคำนวณสำหรับกรณีที่  $\beta$  เท่ากับ 0.75 นั้นแสดงไว้ในตารางที่ 3 (รายละเอียดสำหรับการคำนวณสำหรับกรณีต่างๆเมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 สามารถดูได้ในภาพผนวกที่ ก5)

ผลการคำนวณพบว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับทุกกรณีที่  $\beta$  เท่ากับ 0.75 เมื่อ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1 ที่แสดงในภาพที่ 18 นั้นมีลักษณะลดลงโดยมีความชันสองช่วง ซึ่งเป็นกรณีที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นได้รับอิทธิพลมาจากความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น โดยเฉพาะเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุนเมื่อ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1 ที่แสดงไว้ในภาพที่ 12 ซึ่งเป็นกรณีที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นได้รับอิทธิพลมาจากความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดเท่านั้นและมีแนวโน้มการลดลงที่ค่อนข้างสม่ำเสมอและใกล้เคียงกับเส้นตรงมากกว่า เป็นการยืนยันว่าปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ยังคงเป็นความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าที่จะเป็นความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบด

แม้ว่าจะเป็นกรณีที่มีความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในแนวแกนเบดมีค่าสูงที่สุด เช่น ในกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1

ตารางที่ 3 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ สำหรับกรณีที่  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 เมื่อ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1

$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$
0.1	2.91	0.0035	0.75
0.5	23.12	0.028	0.75
0.99	374.29	0.45	0.75



ภาพที่ 18 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  กรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง ( — ) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับค่า  $X_0$  ต่างๆ

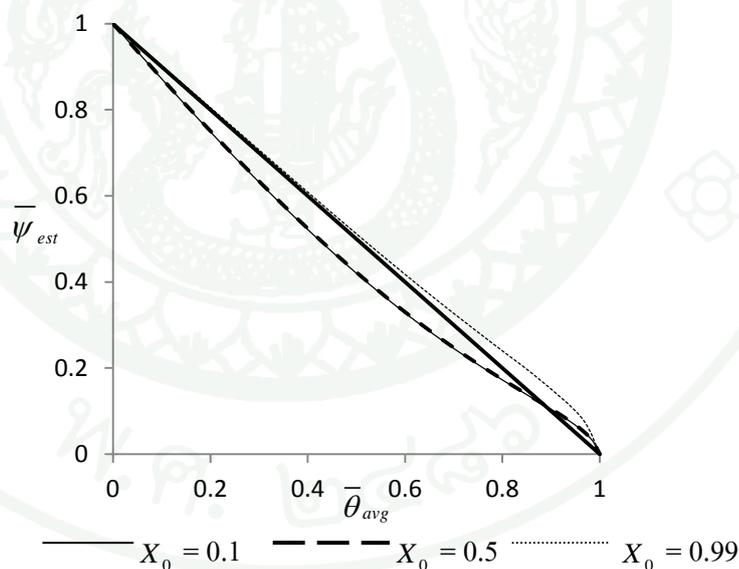
จากทุกกรณีที่กล่าวมาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน เมื่อ  $\eta$  มีค่าเป็น 0.1 จะเห็นได้ว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  นั้นมีลักษณะที่มีความชันเป็นสองช่วงซึ่งต่างไปจาก

กรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนเมื่อเปรียบเทียบสำหรับกรณีเดียวกัน เช่น ที่ค่า  $L_{cat} / L$  ตำแหน่งของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาและ  $X_0$  เดียวกัน ซึ่งลักษณะการลดลงของโค้งความสัมพัทธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนนั้นมีลักษณะการลดลงที่ค่อนข้างสม่ำเสมอและใกล้เคียงกับเส้นตรง จึงกล่าวได้ว่าลักษณะการลดลงของโค้งความสัมพัทธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ที่มีความชันเป็นสองช่วงน่าจะเป็นลักษณะเฉพาะของกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนเมื่อความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาสูง เช่น ในกรณีนี้ที่  $\eta$  มีค่าเป็น 0.1

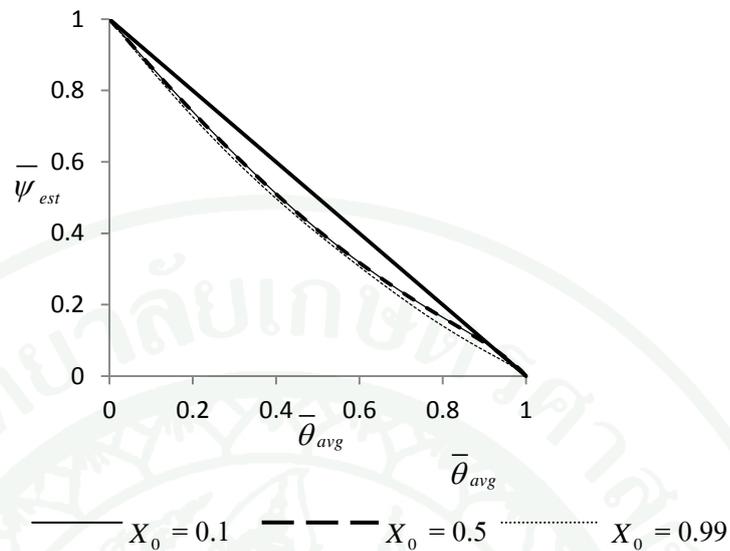
อย่างไรก็ตามเพื่อให้แน่ใจว่าลักษณะการลดลงของโค้งความสัมพัทธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ที่มีความชันเป็นสองช่วงนั้นเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ใช่เพียงแค่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนจึงเป็นการน่าสนใจที่จะศึกษาลักษณะการลดลงของโค้งความสัมพัทธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีนี้ที่  $\eta$  มีค่าเป็น 0.3 ซึ่งเป็นกรณีที่ความสม่ำเสมอภายในเม็ดของตัวเร่งปฏิกิริยามีมากขึ้น

## 2. กรณีที่ $\eta$ มีค่าเท่ากับ 0.3

สำหรับกรณีที่  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.3 จะศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ เช่น  $L_{cat} / L$  ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา และ  $X_0$  ที่มีผลต่อโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  (ดูรายละเอียดของการคำนวณทุกกรณีเมื่อ  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.3 ได้ในภาพผนวกที่ ก6-ก12) พบว่าสำหรับทุกกรณีที่ศึกษานั้น โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีแนวโน้มของการลดลงที่คล้ายคลึงกัน โดยในที่นี้จะแสดงตัวอย่างเฉพาะในกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.1 และชุดค่าคงที่ของระบบที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 เมื่อเลือกใช้ค่า  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  และกรณีที่  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1 โดยโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับทั้งสองกรณีที่กล่าวไปจะแสดงไว้ในภาพที่ 19 และภาพที่ 20 ตามลำดับ พบว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  ในภาพที่ 19 และภาพที่ 20 มีการลดลงที่ค่อนข้างสม่ำเสมอและใกล้เคียงกับเส้นตรง (ผลการคำนวณสำหรับกรณีอื่นๆสามารถดูได้ในภาพผนวกที่ ข6-ข11)



ภาพที่ 19 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง (—) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ สำหรับกรณีที่ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.1 และชุดค่าคงที่ของระบบที่  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75



ภาพที่ 20 โคลงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  กรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง ( — ) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1 สำหรับค่า  $X_0$  ต่างๆ

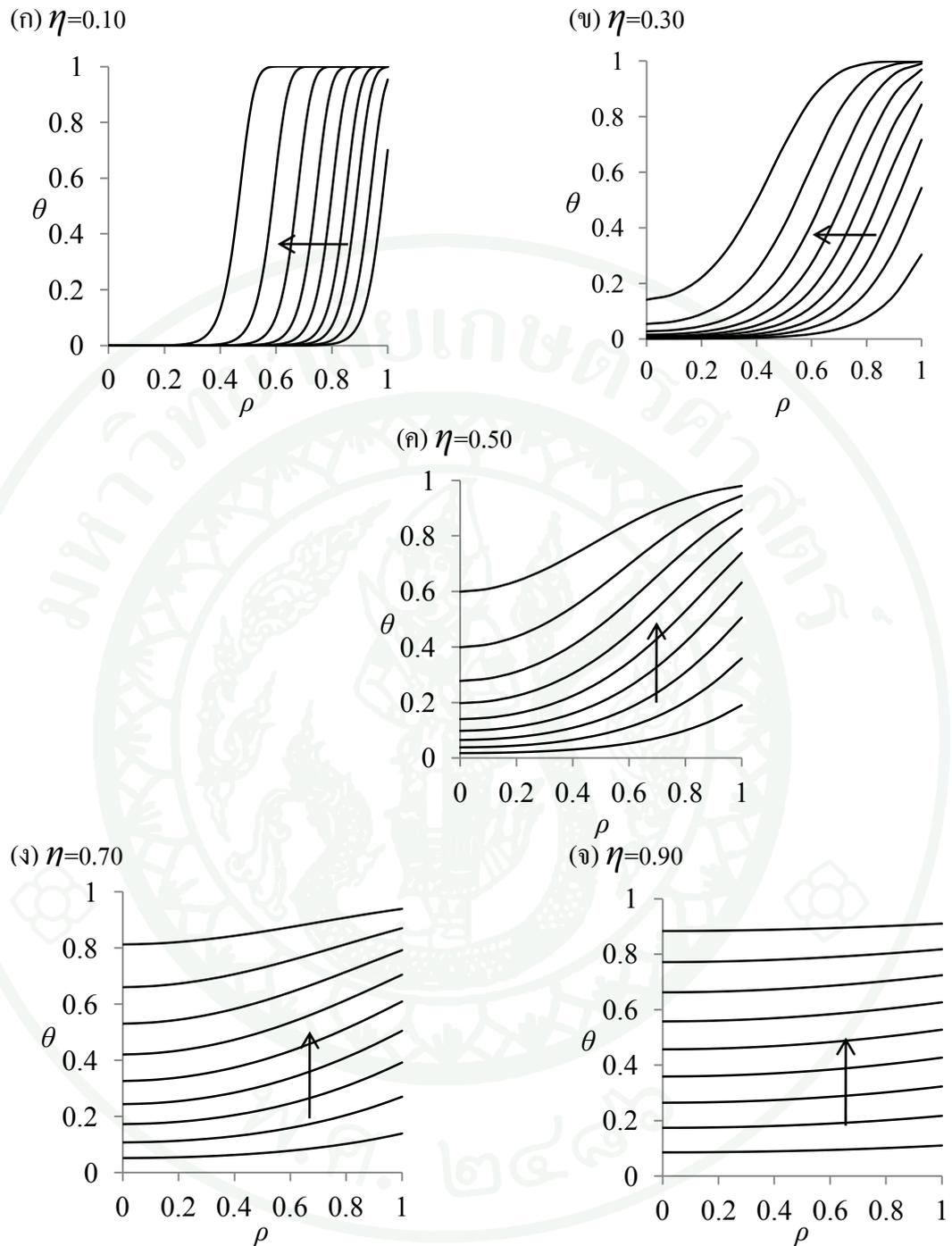
จึงสามารถสรุปได้ว่าการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนในกรณีที่มี  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.1 เป็นสาเหตุให้โคลงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีลักษณะที่ลดลงโดยมีความชันสองช่วง โดยสำหรับกรณีที่มี  $\eta$  มีค่ามากกว่า 0.3 พบว่าแนวโน้มการลดลงของโคลงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีลักษณะที่ใกล้เคียงกับเส้นตรง เช่นเดียวกับกรณีที่มี  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.3 จึงไม่ได้แสดงในที่นี้

### การจำลองแบบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

ภาพที่ 21 แสดงรูปแบบของการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะ ( $\theta$ ) ภายในเม็ดตัวรองรับ ที่ค่า  $\eta$  และ  $\theta_{avg}$  ที่แตกต่างกัน ผลการคำนวณแสดงว่าการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะ ( $\theta$ ) ภายในเม็ดตัวรองรับนั้นขึ้นกับค่า  $\eta$  และ  $\theta_{avg}$  เท่านั้นและไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารประกอบโลหะในสารละลายภายนอกเม็ดตัวรองรับ ( $C_{b,0}$ ) เมื่อพิจารณาที่ค่า  $\eta$  และ  $\theta_{avg}$  เดียวกัน ค่าเริ่มต้น  $C_{b,0}$  ที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อเวลาที่ใช้ในการแช่เม็ดตัวรองรับในสารละลายของสารประกอบโลหะเท่านั้น โดยค่า  $C_{b,0}$  ที่สูงกว่าจะส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการแช่เม็ดตัวรองรับในสารละลายของสารประกอบโลหะน้อยกว่า โดยท้ายที่สุดแล้วไม่ว่าค่า  $C_{b,0}$  จะเป็นเท่าใดการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวรองรับนั้นจะมีลักษณะเดียวกันในท้ายที่สุด

นอกจากนี้ยังพบว่า การกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียกมีรูปแบบเหมือนกับการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวของก๊าซ ( $\theta$ ) ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่รายงานโดยวัชรินทร์ (2553) ในการทดลองแบบหลายพัลส์

จากภาพที่ 21 จะเห็นได้ว่าเมื่อค่า  $\eta$  มีค่าต่ำ เช่น 0.1 การกระจายตัวของ  $\theta$  จะมีค่าสูงที่บริเวณด้านนอกของเม็ดรองรับเนื่องจากอัตราการดูดซับของสารประกอบโลหะสูงกว่าอัตราการแพร่มากทำให้สารประกอบโลหะถูกดูดซับอยู่ใกล้ผิวนอกของเม็ดตัวรองรับจนหมดก่อนที่สารประกอบโลหะจะแพร่เข้าไปถึงบริเวณด้านในของเม็ดตัวรองรับ ถ้าหยุดการดูดซับไว้ที่บริเวณด้านนอกเท่านั้นก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเปลือกไข่ แต่เมื่อค่า  $\eta$  มีค่าสูง เช่น 0.9 จะเห็นได้ว่าการกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอมากขึ้น เนื่องจากอัตราการดูดซับของสารประกอบโลหะต่ำเมื่อเทียบกับอัตราการแพร่ ทำให้สารประกอบโลหะที่บริเวณด้านนอกถูกดูดซับน้อยลงและเกิดการแพร่ของสารประกอบโลหะเข้าไปด้านในและเกิดการดูดซับของสารประกอบโลหะที่บริเวณด้านในมากขึ้น ทำให้การกระจายตัวของ  $\theta$  มีความสม่ำเสมอ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเตรียมในกรณีนี้ จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีที่ค่อนข้างสม่ำเสมอทั่วทั้งเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (uniform)



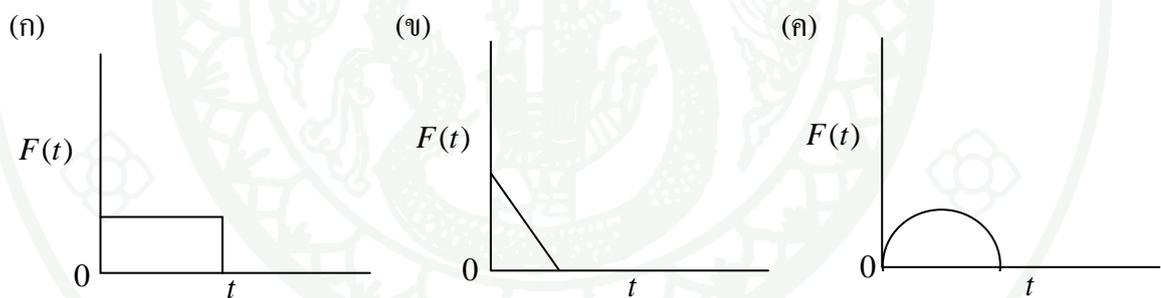
ภาพที่ 21 รูปแบบการกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวของสารประกอบโลหะ ( $\theta$ ) ภายในเม็ดตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก สำหรับค่า  $\eta$  ที่แตกต่างกัน โดยเส้นที่แสดงการกระจายตัวของ  $\theta$  ที่ค่า  $\theta_{avg}$  ตั้งแต่ 0.1 ถึง 0.9 (เพิ่ม 0.1 ตามลำดับ โดยทิศทางของลูกศรแสดงทิศทางค่า  $\theta_{avg}$ )

เนื่องจากผลการคำนวณแสดงว่ารูปแบบของการกระจายตัวของ  $\theta$  ไม่ขึ้นกับ  $C_{b,0}$  จึงนำสงสัยว่าสภาวะขอบที่กำหนดโดยอัตราการไหล จะให้ผลลัพธ์อย่างไร สภาวะขอบที่อธิบายด้วยอัตราการไหลขาเข้าของสารประกอบโลหะเขียนดังนี้

$$r = R_p, \quad 4\pi R_p^2 D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} = F(t) \quad (77)$$

เมื่อ  $F(t)$  คือ ฟังก์ชันของอัตราการไหล ณ ตำแหน่งผิวนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/วินาที)

โดยให้โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $F(t)$  กับ  $t$  ณ ตำแหน่งผิวนอกของตัวรองรับมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไปดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 22 เช่น รูปสี่เหลี่ยม (รูป ก) รูปสามเหลี่ยม (รูป ข) และรูปครึ่งวงกลม (รูป ค) โดยทุกกรณีมีพื้นที่ใต้โค้งมีค่าเท่ากัน



ภาพที่ 22 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $F(t)$  กับ  $t$  ในลักษณะต่างๆ ณ ตำแหน่งผิวนอกของตัวรองรับในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก แบบสี่เหลี่ยม ก) แบบสามเหลี่ยม ข) แบบครึ่งวงกลม ค)

เช่นเดียวกับการคำนวณก่อนหน้านี้ การกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวรองรับนั้นขึ้นกับค่า  $\eta$  และ  $\theta_{avg}$  เท่านั้น โดยไม่ขึ้นกับลักษณะของโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $F(t)$  กับ  $t$  ณ ตำแหน่งผิวนอกของตัวรองรับ และการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวรองรับยังคงอธิบายได้ด้วยภาพที่ 21

จะเห็นได้ว่ารูปแบบของการกระจายของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบในการทดลอง แผล (วัชรินทร์, 2553) สามารถพบได้ในระบบอื่นที่เกิดการแพร่ (diffusion) และการดูดซับ (adsorption) เช่น ในกรณีนี้คือ กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก โดยพบว่า การกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการทดลองแผลและการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาคด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียกมีลักษณะเดียวกันเมื่อ  $\eta$  และ  $\theta_{avg}$  มีค่าเท่ากัน

เมื่อทำการวิเคราะห์จะเห็นได้ว่าทั้งสองระบบนี้มีสภาวะขอบ ณ จุดกึ่งกลางของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและเม็ดตัวรองรับเป็นแบบเดียวกันคือสมการที่ (17) และ (63)

- สภาวะขอบจุดกึ่งกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$r = 0, \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (17)$$

- สภาวะขอบจุดกึ่งกลางเม็ดตัวรองรับ:

$$r = 0, \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (63)$$

สิ่งที่แตกต่างระหว่างสองระบบนี้ คือ สภาวะขอบ ณ ตำแหน่งผิววนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและเม็ดตัวรองรับที่แตกต่างกัน โดยสภาวะขอบ ณ ตำแหน่งผิววนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการทดลองแผล (สมการที่ (16)) นั้นได้รับผลกระทบโดยตรงจากสมการที่ (3) ซึ่งอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นข้างนอกเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการทดลองแผล

- สมการอนุรักษ์มวลในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} - \frac{3}{R_p} (1 - \varepsilon_b) D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (3)$$

- สภาวะขอบของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$r = R_p, C_p = C_b \quad (16)$$

ขณะที่สภาวะขอบ ณ ตำแหน่งผิวนอกของเม็ดตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก (สมการที่ (62)) นั้นได้รับอิทธิพลมาจากสมการที่ (58) ซึ่งอธิบายการลดลงของสารประกอบโลหะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก

- สมการอนุรักษ์มวลของสารประกอบโลหะในสารละลายภายนอก :

$$V_b \frac{dC_b}{dt} = -D_p 4\pi R_p^2 \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R_p} \quad (58)$$

- สภาวะขอบของเม็ดตัวรองรับ:

$$r = R_p, C_p = C_b \quad (62)$$

รวมไปถึงในการทดลองเพิ่มเติมที่สภาวะขอบ ณ ตำแหน่งผิวนอกของเม็ดตัวรองรับถูกอธิบายด้วยอัตราการไหลของสารประกอบโลหะ (สมการที่ (77))

- สภาวะขอบของเม็ดตัวรองรับ:

$$r = R_p, 4\pi R_p^2 D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} = F(t) \quad (77)$$

จะเห็นได้ว่าสภาวะขอบ ณ ตำแหน่งผิวนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและเม็ดตัวรองรับที่แตกต่างกันนั้นไม่มีผลต่อการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการทดลองแบบ และเม็ดตัวรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก ทรายไคที่ค่า  $\eta$  และ  $\theta_{avg}$  มีค่าเท่ากัน จึงสรุปได้ว่ารูปแบบของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบในการทดลองแบบ นั้นสามารถพบได้ในระบบอื่นที่มีการแพร่และการดูดซับภายในเม็ดวัสดุที่มีรูพรุน เมื่อการดูดซับเป็นแบบไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

## สรุปและข้อเสนอแนะ

### สรุป

งานวิจัยนี้จำลองแบบกระบวนการดูดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ในการทดลองหลายพัลส์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนและไม่มีรูพรุน โดยงานวิจัยนี้สนใจการลดลงของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการดูดซับ นิพจน์การแปลงผันของกรณีในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุนถูกนำมาใช้เปลี่ยนค่าการแปลงผันในระหว่างการทดลองแบบหลายพัลส์ให้เป็นค่าพารามิเตอร์จลนพลศาสตร์เคมีที่ได้จากการประมาณและผ่านการนอร์มัลไลซ์แล้ว ( $\bar{\psi}_{est}$ ) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งชี้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการทดลองแบบหลายพัลส์ โดย  $\bar{\psi}_{est}$  ถูกนำมาพลอต  $\bar{\theta}_{avg}$  เพื่อวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะสำหรับกรณีต่างๆ

ผลการคำนวณแสดงว่าสำหรับทุกกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุน เมื่อ  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.1 ลักษณะโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีการลดลงในลักษณะที่มีความชันสองช่วง โดยในช่วงแรก (ที่  $\bar{\theta}_{avg}$  มีค่าน้อย) จะมีความชันมาก ขณะที่ช่วงที่สอง (ที่  $\bar{\theta}_{avg}$  มีค่ามาก) จะมีความชันน้อย ซึ่งจะแตกต่างไปจากกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนและกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุน เมื่อ  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.3 ที่โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  มีการลดลงที่ค่อนข้างสม่ำเสมอใกล้เคียงกับเส้นตรง ซึ่งกรณีที่  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.1 เป็นกรณีที่เกิดความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ขณะที่กรณี  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.3 นั้นเป็นกรณีที่การกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างสม่ำเสมอและกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบไม่มีรูพรุนที่มีความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  เกิดขึ้นเฉพาะในแนวแกนเบดเท่านั้น โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  ที่มีการลดลงโดยมีความชันสองช่วงจึงเป็นลักษณะเฉพาะของการทดลองแบบหลายพัลส์ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน เมื่อ  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.1

นอกจากนี้ยังพบว่ารูปแบบการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่พบในการทดลองแบบ (วัชรินทร์, 2553) ยังสามารถพบได้ในระบบอื่นๆที่เกิดการแพร่และการดูดซับแบบไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง โดยในที่นี้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังตัวแบบเปียก สำหรับตัวแปรที่กำหนดรูปแบบของการกระจายตัวของ  $\theta$  คือ  $\eta$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  โดยมีเงื่อนไขคือการกระจายตัวของขนาดและลักษณะของรูพรุนต้องมีความสม่ำเสมอ

### ข้อเสนอแนะ

1. ผลของความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  และ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีที่  $\eta$  มีค่าเท่ากับ 0.1 มีความชันสองช่วง ซึ่งอาจนำไปสู่การแปลผลผิดว่ามีแอกทีฟไซต์สองชนิดบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองแบบหลายพัลส์โดยใช้สารตั้งต้นชนิดเดียว จึงน่าสนใจว่าความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของ  $\theta$  ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลอย่างไรต่อการแปลผลข้อมูลที่ได้จากการทดลองแบบฉีดสลับ (pump-probe experiment) ซึ่งในการทดลองจะทำการฉีดสารตั้งต้นสองชนิดสลับกันไปเพื่อศึกษาขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาย่อยบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การกระจายตัวของแอกทีฟไซต์ที่ไม่สม่ำเสมอภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีในหลายๆกรณี โดยมีข้อดีหลายประการ เช่น การแปลงผันของสารตั้งต้นที่สูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเกิดมากขึ้น รวมไปถึงการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช้าลง การทดลองแบบสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของแอกทีฟไซต์บนพื้นผิวที่ต้องการได้ จึงเป็นการน่าสนใจที่จะใช้การทดลองแบบเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวของแอกทีฟไซต์ที่ไม่สม่ำเสมอภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี

## เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- ชารทิพย์ อยู่เยาว์. 2554. การกระจายตัวของเศษส่วนปกคลุมผิวตามแนวแกนเบดสำหรับกระบวนการดูดซับแบบไม่ผันกลับในการทดลองแทปแบบหลายพัลส์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- วัชรินทร์ สร้อยคำ. 2553. การกระจายของเศษส่วนปกคลุมผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนในการทดลองแทปแบบหลายพัลส์ที่เกิดการดูดซับแบบไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- Boonwatcharapunsakun W., and P. Phanawadee. 2008. **Mathematical Analysis of TAP Model for Biporous Catalyst**. Master Thesis, Kasetsart University.
- Creten G., D.S. Lafyatis and G.F. Froment. 1995. Transient Kinetics from the Tap Reactor System: Application to the Oxidation of Propylene to Acrolein. **J.Catal.** 154: 151-162.
- Dewaele O. and G.F. Froment. 1999. TAP Study of the Mechanism and Kinetics of the Adsorption and Combustion of Methane on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **J.Catal.** 184: 499-513.
- Goguet A., S.O. Shekhtman, R. Burch, C. Hardacre, F.C. Meunier, G.S. Yablonsky. 2006. Pulse-response TAP studies of the reverse water-gas shift reaction over a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst. **J. Catal.** 237: 102-110.
- Goguet A., S. Shekhtman, F. Cavallaro, C. Hardacre, F.C. Meunier. 2008. Effect of the carburization of MoO<sub>3</sub>-based catalysts on the activity for butane hydroisomerization. **Appl. Catal. A: Gen.** 344: 30-35.

- 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. Rev.-Sci. Eng.** 30: 49-116.
- Gleaves J.T., A.G.Sault, R.J. Madix and J. Ebner. 1990. Ethylene Oxidation on Silver Powder: A TAP Reactor Study. **J.Catal.** 121: 202-218.
- Gleaves J.T., G.S. Yablonsky, P. Phanawadee and Y. Schuurman. 1997. A TAP-2: interrogative kinetic approach. **Appl. Catal. A: Gen.** 160: 55-88.
- Gleaves J.T., G.S. Yablonsky, X. Zheng, R. Fushimi and P.L. Mills. 2010. Temporal analysis of products (TAP) Recent advances in technology for kinetic analysis of multi-component catalysts. **J. Mol. Catal. A-Chemical** 315: 108-134.
- Kubias B., U. Rodemerk, H. -W. Zanthoff and M. Meisel. 1996. The reaction network of the selective oxidation of n-butane on  $(VO)_2 P_2O_7$  catalysts: Nature of oxygen containing intermediates. **Catal. Today.** 32: 243-253.
- Kondratenko E.V., M. Cherian and M. Baerns. 2005. Mechanistic aspects of the oxidative dehydrogenation of propane over an alumina-supported VCrMnWO<sub>x</sub> mixed oxide catalyst. **Catal. Today.** 99: 59-67.
- Kondratenko E.V., O. Buyevskaya and M. Baerns. 2000. Mechanistic insights in the activation of oxygen on oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane from pulse experiments and contact potential difference measurement. **J. Mol. Catal.** 158: 199-208.
- Kumar A., X. Zheng, M.P. Harold, V. Balakotaiah. 2011. Microkinetic modeling of the NO + H<sub>2</sub> system on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using temporal analysis of products. **J. Catal.** 279: 12-26.

- Kumar A., M.P. Harold, V. Balakotaiah. 2010. Isotopic studies of NO<sub>x</sub> storage and reduction on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using temporal analysis of products. **J. Catal.** 270: 214-223.
- Kumar A., V. Medhekar, M.P. Harold, V. Balakotaiah. 2009. NO decomposition and reduction on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and monolith catalysts using the TAP reactor. **Appl. Catal. B: Environ.** 90: 642-651.
- Levenspiel O. 1999. **Chemical Reaction Engineering**. Third ed. New York: John Wiley and Sons.
- Medhekar V., V. Balakotaiah, M.P. Harold. 2007. TAP study of NO<sub>x</sub> storage and reduction on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Catal. Today.** 121: 226-236.
- Morbideilli M., Gavriilidis A., Varma A. 2001. **Catalyst Design: Optimal Distribution of Catalyst in Pellets, Reactors and Membranes**. Cambridge, U.K. Cambridge University Press.
- Morgan K., K.J. Cole, A. Goguet, C. Hardacre, G.J. Hutchings, N. Maguire, S.O. Shekhtman, S.H. Taylor. 2010. TAP studies of CO oxidation over CuMnO<sub>x</sub> and Au/CuMnO<sub>x</sub> catalysts. **J. Catal.** 276: 38-48.
- O'Connor, A.M., Y. Schuurman, J.R.H. Ross and C. Mirodatos. 2006. Transient studies of carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Catal. Today.** 115: 191-198.
- Pérez-Ramírez J., E.V. Kondratenko. 2007. Mechanism of ammonia oxidation over oxides studied by temporal analysis of products. **J. Catal.** 250: 240-246.
- Phanawadee P., S.O. Shekhtman, C. Jarungmanorom, G.S. Yablonsky and J.T. Gleaves. 2003. Uniformity in a thin-zone multi-pulse TAP experiment: numerical analysis. **Chem. Eng. Sci.** 58: 2215–2227.

- Phanawadee P., M. Phongaksorn, N. Chaimongkol, A. Jaree and J. Limtrakul. 2005. Mathematical analysis of TAP models for porous catalysts. **Chem. Eng. J.** 115: 51-62.
- Phanawadee P. and W. Boonwatcharapunsakun. 2010. Characteristics of surface concentration distribution due to irreversible adsorption in a one-pulse TAP experiment. **Chem. Eng. Sci.** 65: 2425-2429.
- Regalbuto J. 2007. **Catalyst Preparation: Science and Engineering**. Boca Raton, FL. Taylor and Francis/CRC Press.
- Shekhtman S.O., N. Maguire, A. Goguet, R. Burch, C. Hardacre. 2007. Three primary kinetic characteristics observed in a pulse-response TAP experiment. **Catal. Today**, 121: 255-260.
- Shekhtman S.O., G.S. Yablonsky, J.T. Gleaves, R. Fushimi. 2003. “State defining” experiment in chemical kinetics—primary characterization of catalyst activity in a TAP experiment. **Chem. Eng.Sci.** 58: 4843-4859.
- Shekhtman S.O., A. Goguet, R. Burch, C. Hardacre, N. Maguire. 2008. CO multipulse TAP studies of 2% Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst: Influence of catalyst pretreatment and temperature on the number of active sites observed. **J. Catal.** 253: 303-311.
- Shekhtman S. O., G.S. Yablonsky, S. Chen and J.T. Gleaves. 1999. Thin-zone TAP reactor-theory and application. **Chem. Eng.Sci.** 54: 4371-4378.
- Svobodo G.D., J.T. Gleaves and P.L. Mills. 1994. Detailed Modeling of Transport-Kinetics Interactions of Ethylene Epoxidation at High Vacuum and Atmospheric Pressures. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 82: 481-493.

- Tost A., D. Widmann, R.J. Behm. 2009. Stable active oxygen on mesoporous Au/TiO<sub>2</sub> supported catalysts and its correlation with the CO oxidation activity. **J. Catal.** 266: 299-307.
- Wang L.C., H.J. Jin, D. Widmann, J. Weissmüller and R.J. Behm. 2011. Dynamic studies of CO oxidation on nanoporous Au using a TAP reactor. **J. Catal.** 278: 219-227.
- Wongnuch Y., P. Phanawadee, K. Hongsri and J. Limtrakul. 2008. Uniformity of change in catalyst activity during a multi-pulse TAP experiment. **Chem. Eng. Comm.** 195: 1305-1314.
- Yablonsky G.S., S.O. Shekhtman, P. Phanawadee and J.T. Gleaves. 2001. General expression for primary characterization of catalyst activity using TAP pulse response experiment. **Catal. Today.** 64: 227-231.
- Yablonsky G.S., S.O. Shekhtman, P. Phanawadee, J.T. Gleaves. 2001. General expression for primary characterization of catalyst activity using TAP pulse response experiment. **Catal. Today.** 64: 227-231.
- Zou B.S., M.P. Dudukovic and P.L. Mills. 1994. Modelling of pulsed gas transport effects in the TAP reactor system. **J. Catal.** 145: 683-696.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก  
รายละเอียดของการคำนวณสำหรับกรณีอื่นๆนอกเหนือจากที่แสดงไว้ในผลและการวิจารณ์

**ตารางผนวกที่ ก1** รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 และ  $L_{cat} / L$  มี  
ค่าเท่ากับ 1/100

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่ง	0.1	82.74	0.098	1.5		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$	0.5	743.50	0.88	1.5	89	6.45
เท่ากับ 0.1	0.99	63276.93	75.42	1.5		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	148.09	0.17	1.5		
	0.5	1328.93	1.58	1.5	49.5	19.8
	0.99	103316.35	123.15	1.5		
ทางเข้าเบดของตัวเร่ง	0.1	778.25	0.92	1.5		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$	0.5	6901.02	8.22	1.5	9	7.77
เท่ากับ 0.9	0.99	337931.43	402.81	1.5		

**ตารางผนวกที่ ก2** รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และ  $L_{cat} / L$  มี  
ค่าเท่ากับ 1/30

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่ง	0.1	50.28	0.06	0.75		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$	0.5	450.038	0.54	0.75	26	3.89
เท่ากับ 0.1	0.99	30405.07	36.24	0.75		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	88.78	0.10	0.75		
	0.5	791.42	0.94	0.75	14.5	8.28
	0.99	45344.36	54.05	0.75		
ทางเข้าเบดของตัวเร่ง	0.1	529.82	0.63	0.75		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$	0.5	4537.87	5.41	0.75	2	1.87
เท่ากับ 0.9	0.99	128882.63	153.63	0.75		

**ตารางผนวกที่ ก3** รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1	0.1	25.14	0.03	1.5		
	0.5	225.02	0.27	1.5	26	2.10
	0.99	15202.53	18.12	1.5		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรง กึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	44.39	0.05	1.5		
	0.5	395.71	0.47	1.5	14.5	5.8
	0.99	22672.18	27.02	1.5		
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9	0.1	264.91	0.32	1.5		
	0.5	2268.93	2.70	1.5	2	1.76
	0.99	64441.31	76.81	1.5		

**ตารางผนวกที่ ก4** รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1	0.1	3.01	0.0036	1.5		
	0.5	25.62	0.03	1.5	1.7	0.33
	0.99	688.76	0.82	1.5		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรง กึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	4.40	0.0052	1.5		
	0.5	36.78	0.044	1.5	1	0.4
	0.99	840.22	1.00	1.5		
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9	0.1	8.20	0.0098	1.5		
	0.5	66.22	0.079	1.5	0.3	0.19
	0.99	1188.30	1.42	1.5		

ตารางผนวกที่ ก5 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ สำหรับกรณีที่  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 เมื่อ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1

$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$
0.1	1.45	0.0017	1.5
0.5	11.56	0.014	1.5
0.99	187.15	0.22	1.5

ตารางผนวกที่ ก6 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่ง	0.1	55.16	0.70	0.75		
ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1	0.5	495.67	6.29	0.75	89	12.04
	0.99	42184.62	535.81	0.75		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	98.72	1.25	0.75		
	0.5	885.95	11.25	0.75	49.5	28.28
	0.99	68877.57	874.86	0.75		
ทางเข้าเบดของตัวเร่ง ปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9	0.1	518.83	6.59	0.75		
	0.5	4600.68	58.43	0.75	9	8.34
	0.99	225287.62	2861.52	0.75		

ตารางผนวกที่ ก7 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา	0.1	27.58	0.35	1.5		
อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1	0.5	247.83	3.14	1.5	89	6.45
	0.99	21092.31	267.90	1.5		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	49.36	0.62	1.5		
	0.5	442.97	5.62	1.5	49.5	19.8
	0.99	34438.78	437.42	1.5		
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา	0.1	259.41	3.29	1.5		
อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9	0.5	2300.34	29.21	1.5	9	7.77
	0.99	112643.81	1430.76	1.5		

ตารางผนวกที่ ก8 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1	0.1	16.75	0.21	0.75		
	0.5	150.01	1.90	0.75	26	3.89
	0.99	10135.02	128.73	0.75		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	29.59	0.37	0.75		
	0.5	263.80	3.35	0.75	14.5	8.28
	0.99	15114.78	191.98	0.75		
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9	0.1	176.60	2.24	0.75		
	0.5	1512.62	19.21	0.75	2	1.87
	0.99	42960.87	545.67	0.75		

ตารางผนวกที่ ก9 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา	0.1	8.37	0.10	1.5		
อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1	0.5	75.00	0.95	1.5	26	2.10
	0.99	5067.51	64.36	1.5		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	14.79	0.18	1.5		
	0.5	131.90	1.67	1.5	14.5	5.8
	0.99	7557.39	95.99	1.5		
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา	0.1	88.30	1.12	1.5		
อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9	0.5	756.31	9.60	1.5	2	1.76
	0.99	21480.43	272.83	1.5		

ตารางผนวกที่ ก10 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3

ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1	0.1	2	0.025	0.75		
	0.5	44.14	0.56	0.75	1.7	0.56
	0.99	459.17	5.83	0.75		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	2.93	0.037	0.75		
	0.5	24.51	0.31	0.75	1	0.57
	0.99	560.14	7.11	0.75		
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9	0.1	5.46	0.069	0.75		
	0.5	44.14	0.56	0.75	0.3	0.24
	0.99	792.20	10.06	0.75		

ตารางผนวกที่ ก11 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  และตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 1.5 และ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3

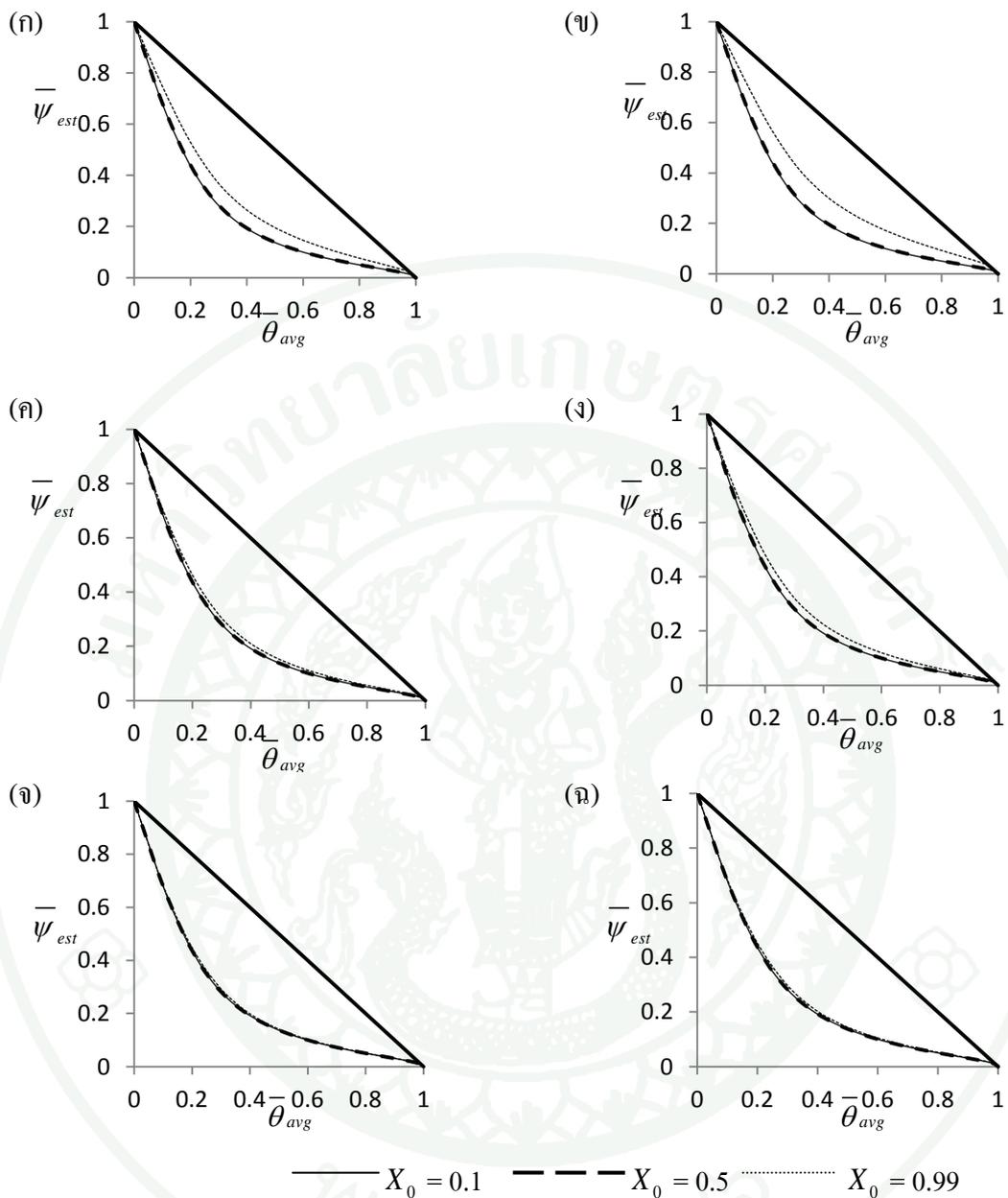
ตำแหน่งของเบด	$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_{true}$	$\alpha_{app}$
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา	0.1	1.00	0.012	1.5		
อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.1	0.5	8.54	0.10	1.5	1.7	0.33
	0.99	229.58	2.91	1.5		
เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกึ่งกลางของปฏิกรณ์	0.1	1.46	0.018	1.5		
ที่ตำแหน่งของปฏิกรณ์	0.5	12.25	0.15	1.5	1	0.4
	0.99	280.07	3.55	1.5		
ทางเข้าเบดของตัวเร่งปฏิกิริยา	0.1	2.73	0.034	1.5		
อยู่ที่ตำแหน่ง $\xi$ เท่ากับ 0.9	0.5	22.07	0.28	1.5	0.3	0.19
	0.99	396.10	5.03	1.5		

ตารางผนวกที่ ก12 รายละเอียดของค่าคงที่สำหรับการทดลองที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ สำหรับกรณีที่มี  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 และ 1.5 เมื่อ  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1

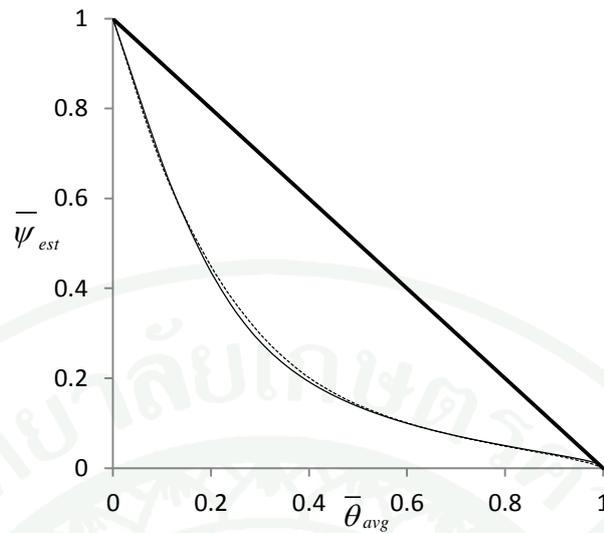
$X_0$	$\kappa$	$\gamma$	$\beta$
0.1	0.96	0.012	0.75
	0.48	0.0061	1.5
0.5	7.70	0.097	0.75
	3.85	0.048	1.5
0.99	124.76	1.58	0.75
	62.38	0.79	1.5



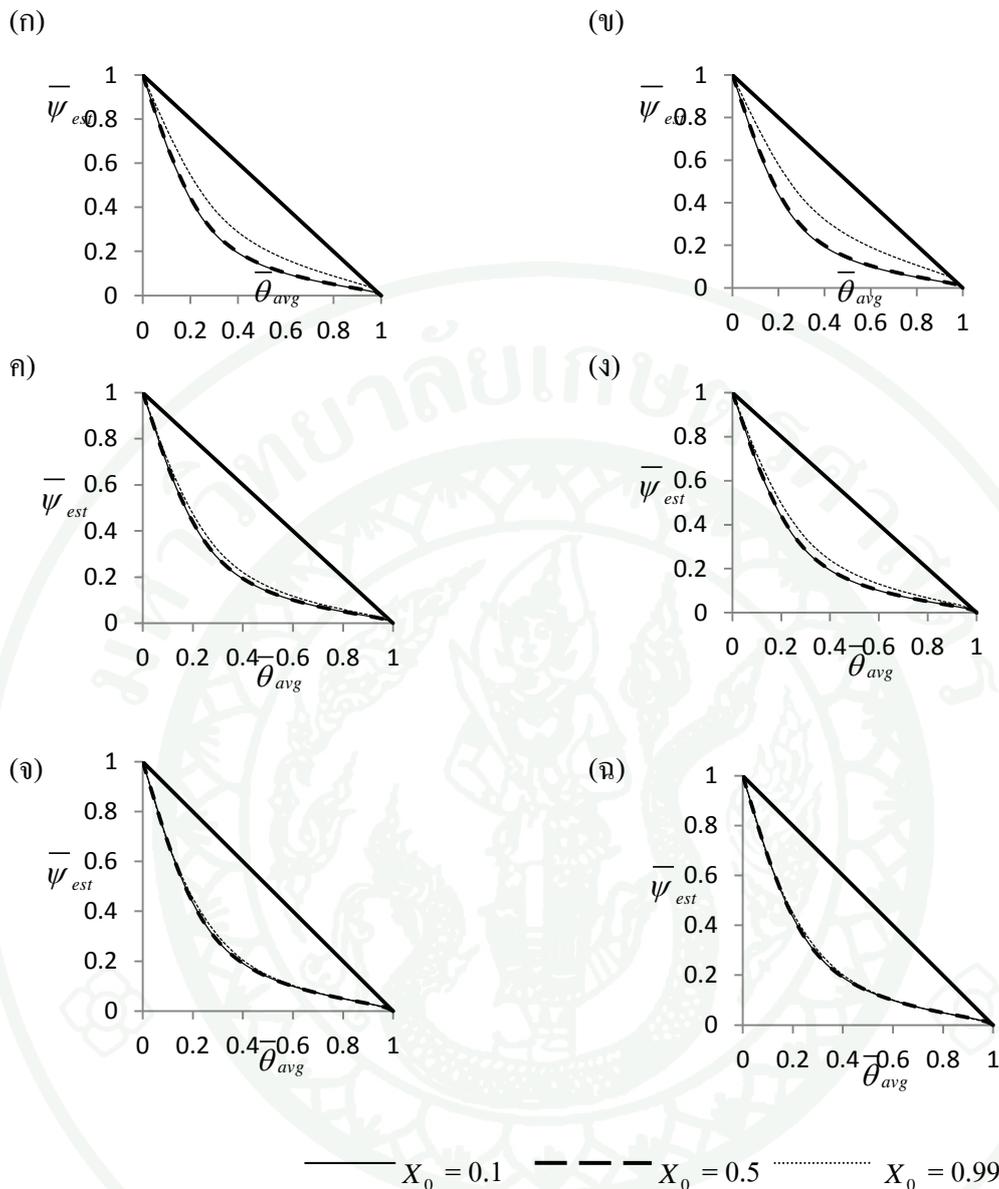
ภาคผนวก ข  
ผลการคำนวณสำหรับกรณีอื่นๆที่นอกเหนือไปจากผลและการวิจารณ์



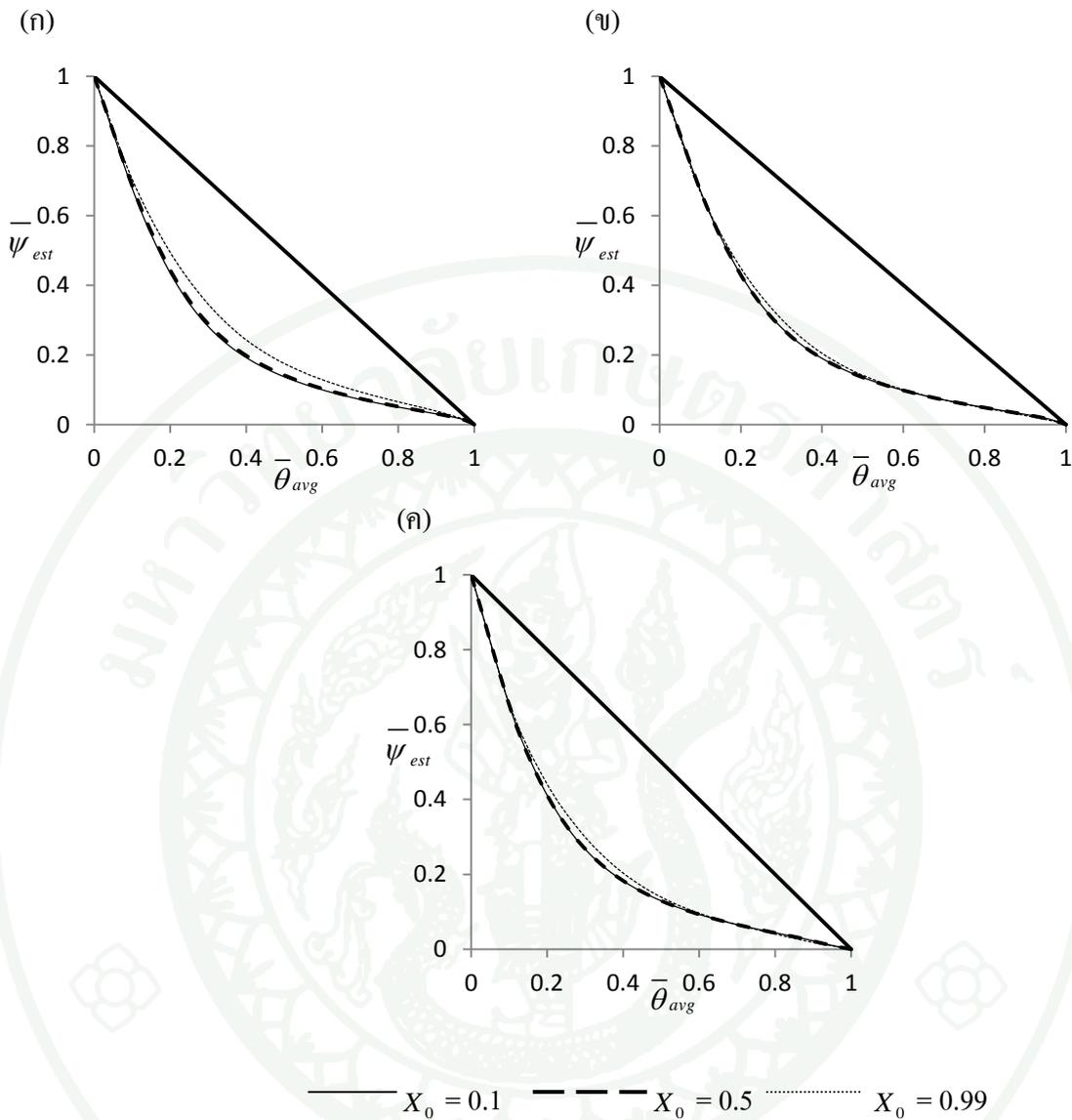
**ภาพผนวกที่ ข1** โย้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\theta_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่ใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.1,  $L_{cat}/L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ก) และ 1.5 (ข) เขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ค) และ 1.5 (ง) ทางออกของเขตตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ฉ) และ 1.5 (จ)



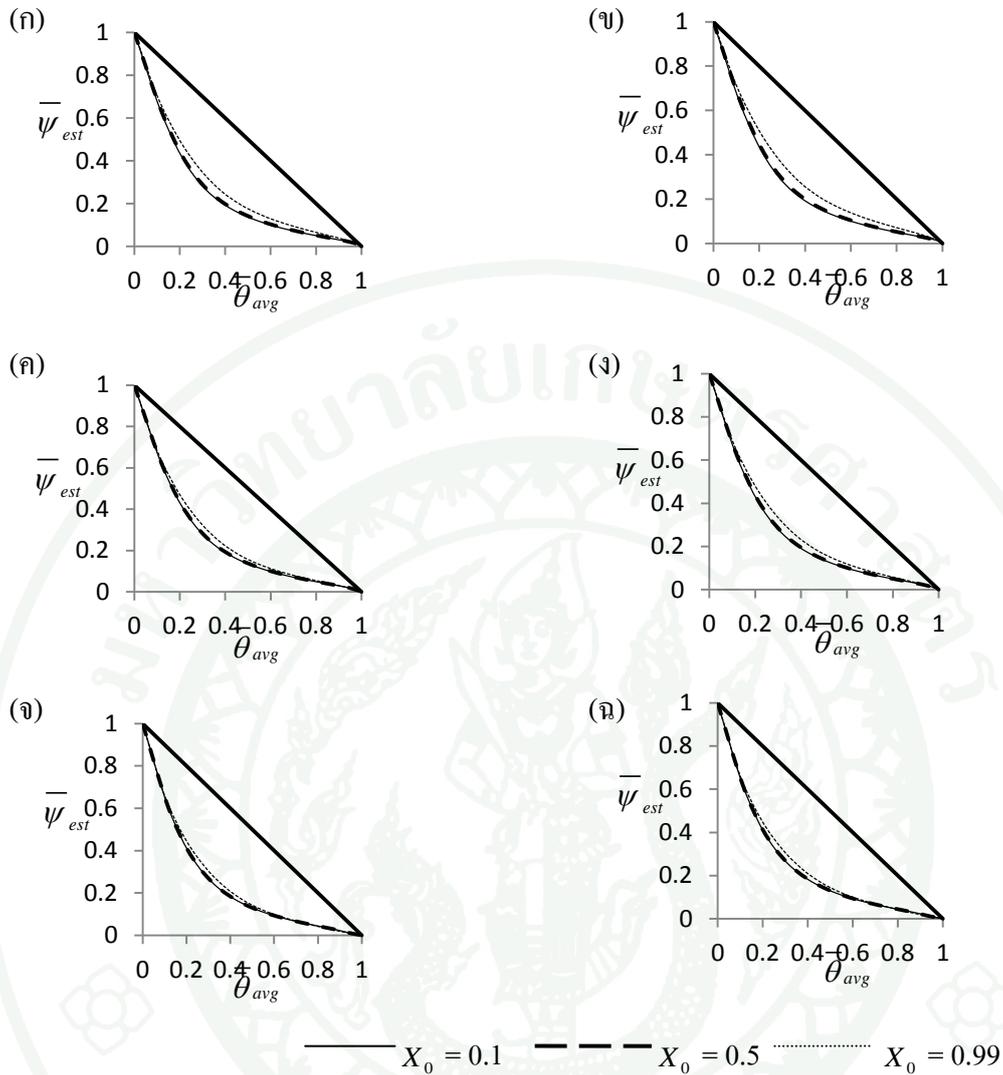
ภาพผนวกที่ ข2 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง ( — ) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่ใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30 สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.99 และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 ( ..... ) และกรณีอื่นๆ ( — )



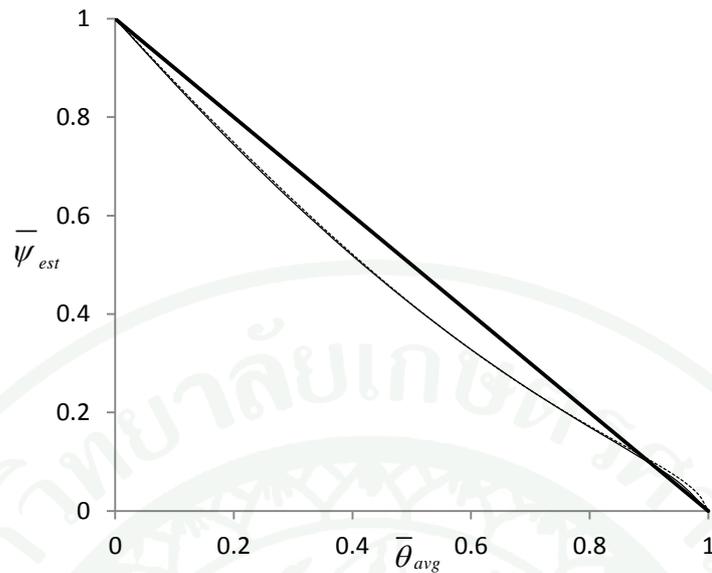
ภาพผนวกที่ ๓3 โฉงความสัมพันธ์ระหว่ง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณัที่  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/30 ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกริยาที่ต่างกันได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ก) และ 1.5 (ข) เบดตัวเร่งปฏิกริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณณ์เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ค) และ 1.5 (ง) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (จ) และ 1.5 (ฉ)



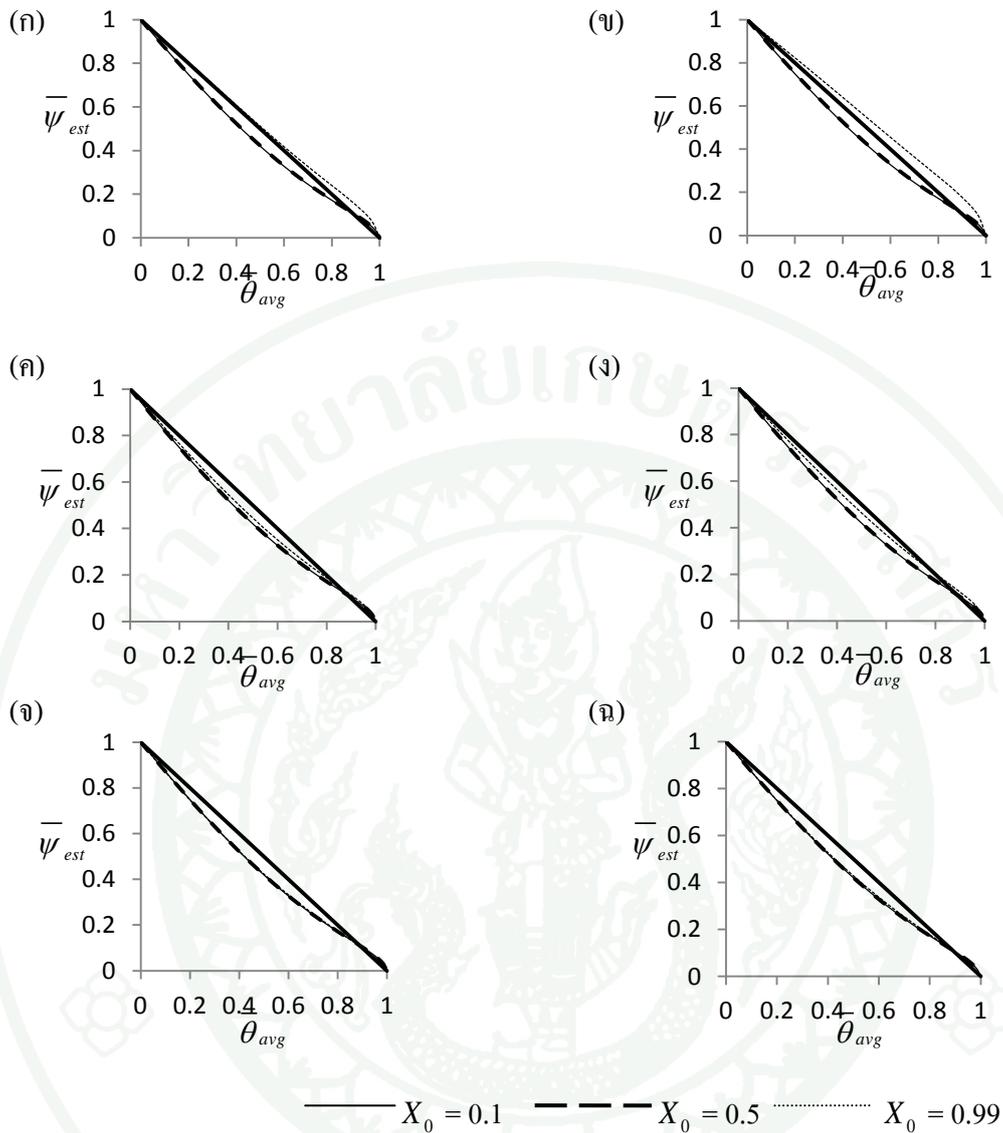
ภาพผนวกที่ ข4 โฉงความสัมพันธ์ระหว่ง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3 ทีค่า  $X_0$  ต่างๆ และทีตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาทีต่างกันได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ทีตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.1 (ก) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ทีตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.9 (ค)



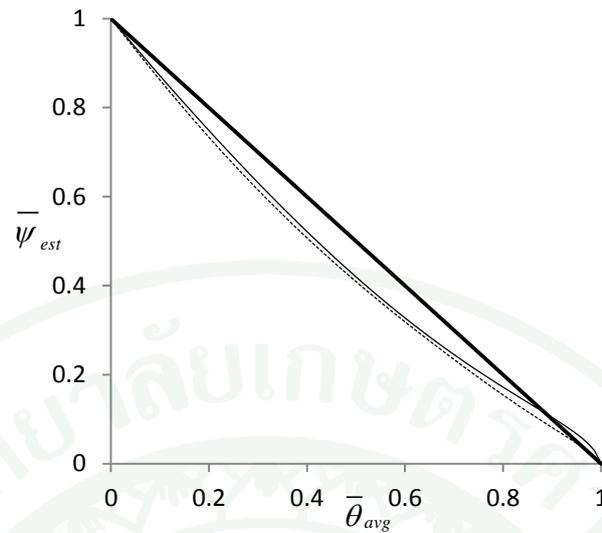
ภาพผนวกที่ ๖5 โ้ถึงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.1  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/3 ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.1 เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ก) และ 1.5 (ข) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (ค) และ 1.5 (ง) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ 0.75 (จ) และ 1.5 (ฉ)



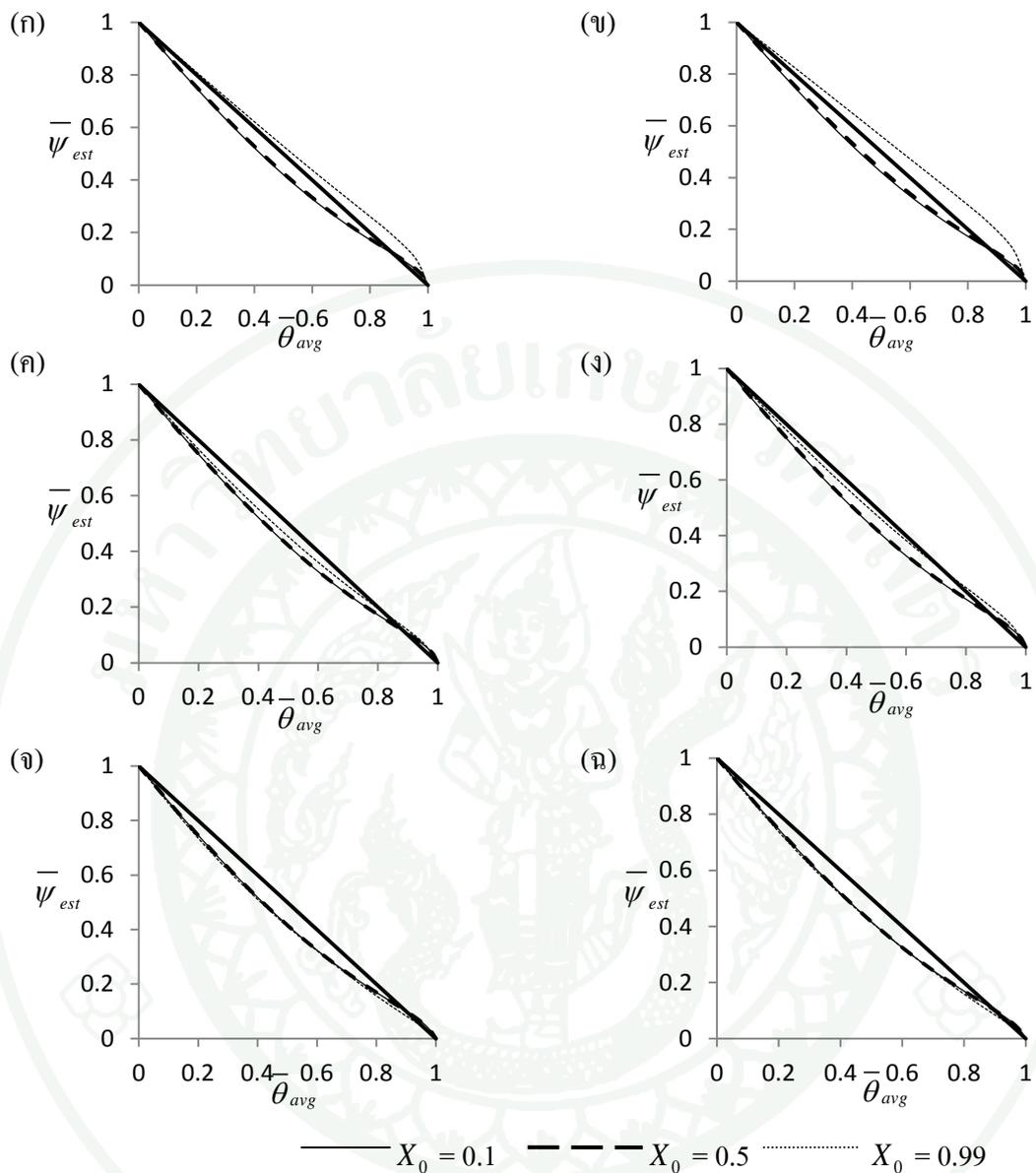
ภาพผนวกที่ ข6 โคล้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง ( ——— ) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ 0.3  $L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ 1/100 สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ 0.99 และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ 0.9 (.....) และกรณีอื่นๆ ( ——— )



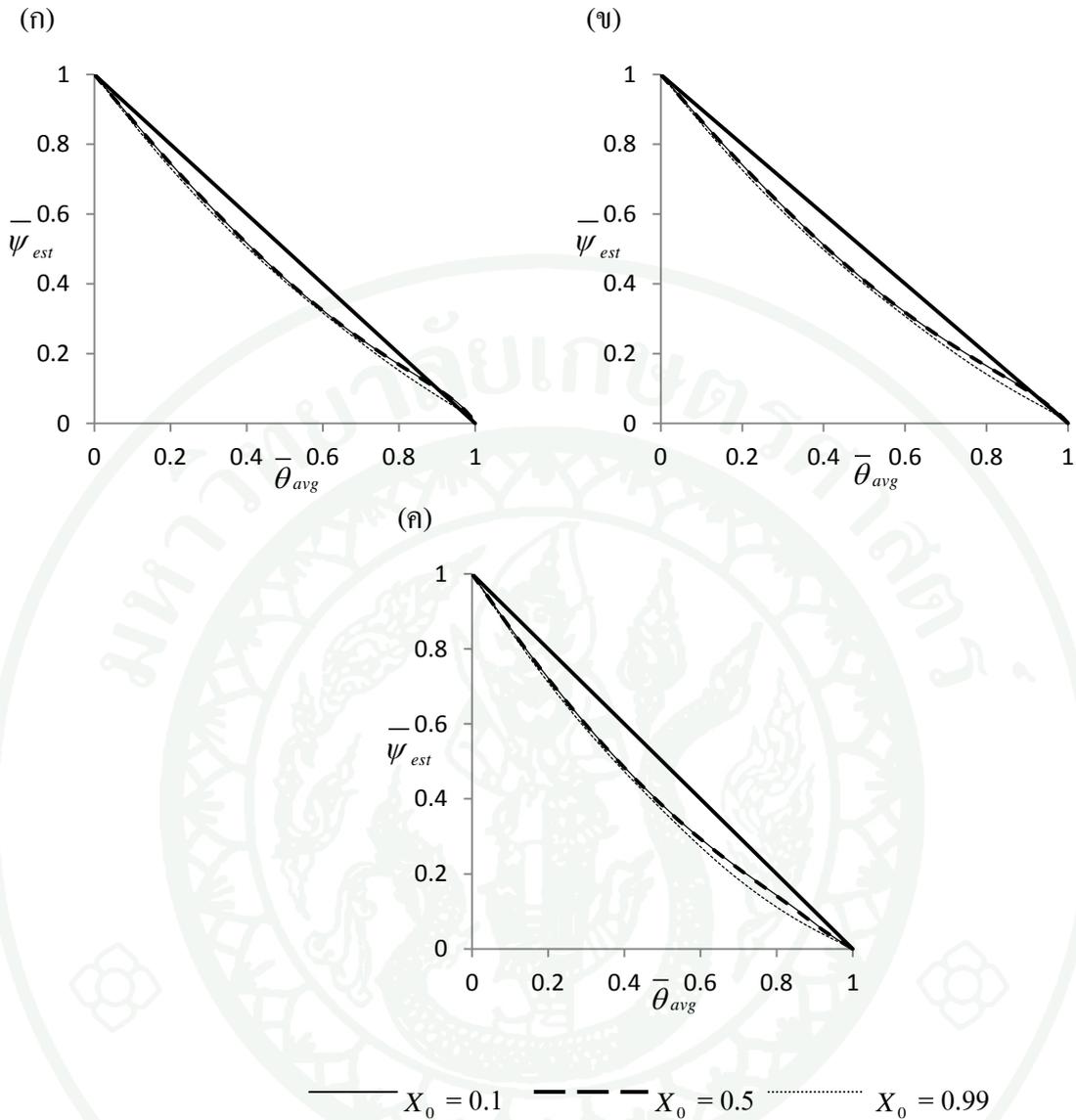
ภาพผนวกที่ ๗ โคลงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่ใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ  $0.3 L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/100$  ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.1$  เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (ก) และ  $1.5$  (ข) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (ค) และ  $1.5$  (ง) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.9$  เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (จ) และ  $1.5$  (ฉ)



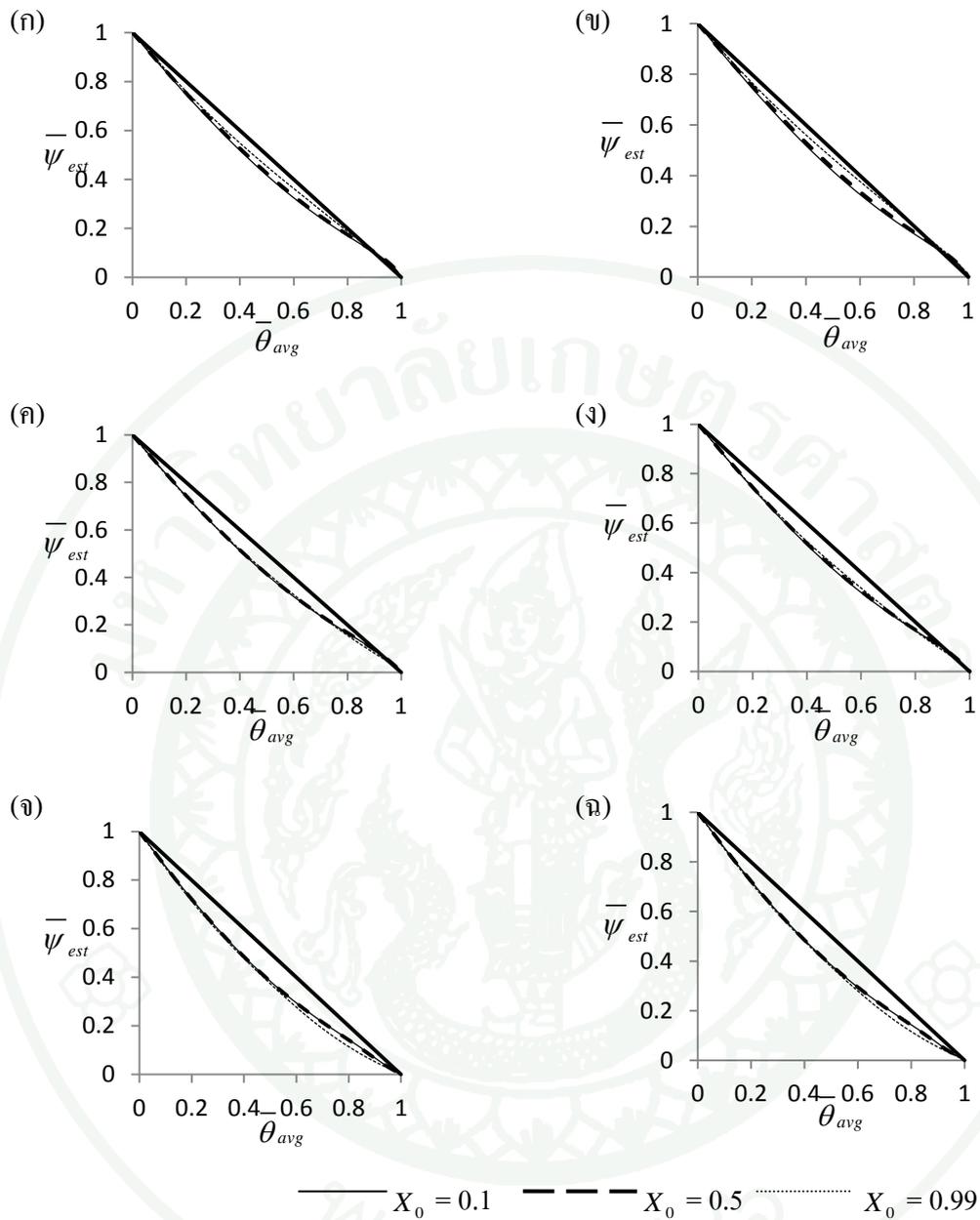
ภาพผนวกที่ ข8 โค้งความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  สำหรับกรณีต่างๆเมื่อเทียบกับเส้นตรง ( — ) เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุนสำหรับกรณีที่เลือกใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ  $0.3 L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/30$  สำหรับกรณีที่  $X_0$  มีค่าเท่ากับ  $0.99$  และทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.9$  ( ..... ) และกรณีอื่นๆ ( — )



ภาพผนวกที่ ๙9 โฉงความสัมพันธ์ระหว่ง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีทีเลือกใช้  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ  $0.3 L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/30$  ทีค่า  $X_0$  ต่างๆ และทีตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาทีต่างกันได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ทีตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.1$  เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (ก) และ  $1.5$  (ข) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (ค) และ  $1.5$  (ง) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ทีตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.9$  เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (จ) และ  $1.5$  (ฉ)



**ภาพผนวกที่ ข10** โฉงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{true}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ  $0.3 L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/3$  ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.1 (ก) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์ (ข) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\zeta$  เท่ากับ 0.9 (ค)



ภาพผนวกที่ ข11 โคลงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\bar{\psi}_{est}$  กับ  $\bar{\theta}_{avg}$  เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบมีรูพรุน สำหรับกรณีที่  $\alpha$  เป็นค่า  $\alpha_{app}$  โดย  $\eta$  เท่ากับ  $0.3 L_{cat} / L$  มีค่าเท่ากับ  $1/3$  ที่ค่า  $X_0$  ต่างๆ และที่ตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน ได้แก่ ทางเข้าของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.1$  เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (ก) และ  $1.5$  (ข) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของปฏิกรณ์เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (ค) และ  $1.5$  (ง) ทางออกของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง  $\xi$  เท่ากับ  $0.9$  เมื่อ  $\beta$  มีค่าเท่ากับ  $0.75$  (จ) และ  $1.5$  (ฉ)

## ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ	นายณัฐพงษ์ พงษ์บุตร
เกิดวันที่	19 มิถุนายน 2529
สถานที่เกิด	นครราชสีมา
ประวัติการศึกษา	วศ.บ.(เคมี) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2552
ตำแหน่งปัจจุบัน	นิสิตปริญญาโท
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ผลงานดีเด่นและ/หรือรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	ทุนบัณฑิตศึกษาภายใต้โครงการมหาวิทยาลัยวิจัย แห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์