รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ภายใต้สภาวะปฏิบัติงานแบบไม่คงตัว

โดย ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง และคณะ

เสร็จโครงการเมื่อ ธันวาคม 2548

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ภายใต้สภาวะไม่คงตัวโดยเลือกปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยไนตริกออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินาเป็นปฏิกิริยาตัวอย่าง สภาวะไม่คงตัวที่เลือกใช้เป็นแบบแบง-แบง (Bang-bang) ในการศึกษาได้เก็บข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยทำการทดลองและคำนวณภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัวเพื่อหากลไกการเกิดปฏิกิริยาและพารามิเตอร์ที่สามารถทำนายการเกิดปฏิกิริยาได้แม่นยำทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว จากนั้นจึงได้นำแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาที่ได้มาทำนายการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัวอื่นต่อไป ผลงานวิจัยนี้สามารถยืนยันได้ว่าวิธีการที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วยการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัวและการนำรูปกราฟการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นภายใต้สภาวะไม่คงตัวมาปรับเพื่อคำนวณหาพารามิเตอร์ที่ถูกต้องต่อไปนั้น เป็นวิธีที่สามารถนำมาใช้ในการศึกษาการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ได้ดีวิธีหนึ่ง และยังน่าที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับการศึกษาการทำงานของปฏิกิริยาอื่นๆ ต่อไปได้อีกด้วย

Abstract

Behavior of heterogeneous catalytic reaction under unsteady condition has been investigated in this study. Reduction of NO by CO over Rh/Al_2O_3 under bang-bang periodic condition was selected as a model system. In order to find the kinetics of the reaction, experiments and calculation were conducted for both steady and unsteady conditions. The obtained kinetics information was interpreted in order to determine appropriate reaction mechanism and its parameters. They were employed for predicting the performance of the reaction under wide range of periodic condition. The results from this research confirmed that application of steady-state reaction rate measurement and fitting the deformation pattern of concentration wave occurring under the periodic condition was an effective method for studying kinetics of such a complicated heterogeneous catalytic reaction. This technique should be further useful for study of other reaction systems, as well.

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ ทบวงมหาวิทยาลัยและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เป็นอย่างสูงที่ได้ให้ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี 2546 ทำให้ข้าพเจ้าได้มีโอกาสที่ดีในการเริ่มต้นงานวิจัยที่สนใจได้ นอกจากนี้ยังให้โอกาสในการเข้าร่วมสัมนาประจำปี ซึ่งทำให้ได้แง่คิดและมุมมองต่าง ๆ ในการเป็นนักวิจัยรุ่นใหม่ที่มีคุณภาพ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ทาคาชิ ไอดะ ที่ได้สละเวลาให้คำแนะนำและคำปรึกษาที่เป็นประโยชน์ ทั้งด้านวิชาการและด้านอื่น ๆ ในฐานะนักวิจัยพี่เลี้ยงเป็นอย่างดีตลอดมา

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา นักวิจัยพี่เลี้ยงที่คอยให้คำปรึกษาและให้แง่คิดในการทำงานวิจัยในมหาวิทยาลัยในประเทศไทยเป็นอย่างดีตลอดมา ทั้งยังเป็นแรงกระตุ้นและคอยให้กำลังใจในการทำงานทำให้งานวิจัยนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้บังคับบัญชา เพื่อนร่วมงาน และผู้ช่วยนักวิจัย ที่เกี่ยวข้องซึ่งคอยช่วยเหลือและสนับสนุนเป็นอย่างดีตลอดมา

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ฝ่ายวิชาการทุกท่าน ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ ความช่วยเหลือต่าง ๆ ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการบริหารงานวิจัยเป็นอย่างดี

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ พ่อ แม่ พี่ น้อง และเพื่อนสนิท ที่คอยเป็นกำลังใจ และสนับสนุนมาโดยตลอด ทำให้สามารถฟันฝ่าอุปสรรคต่าง ๆ มาได้ด้วยดี และมีส่วนสำคัญทำให้ผู้วิจัยสามารถสร้างผลงานวิจัยที่เป็นภาคความภูมิใจ และเป็นเสมือนความเชื่อมั่นในการเริ่มงานวิจัยในฐานะนักวิจัยต่อไปในอนาคต

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

1. ชื่อโครงการ

(ภาษาไทย) การทำงานของตัวเร่งปฏิกริยาแบบวิวิธพันธุ์ภายใต้สภาวะไม่คงที่

(ภาษาอังกฤษ) Performance of heterogeneous catalytic reactors under unsteady condition

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

(ชื่อ-สกุลภาษาไทย) ดวงกมล ณ ระนอง

(ชื่อ-สกุล ภาษาอังกฤษ) Duangkamol Na-Ranong

สถานที่ทำงาน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

จังหวัด กรุงเทพฯ รหัสไปรษณีย์ 10520

โทรศัพท์ 0-27392416-8 ต่อ 169 โทรสาร 0-27392416-8 ต่อ 4

e-mail knduangk@kmitl.ac.th

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย Chemical Reaction engineering, Catalysis

การศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญยิ่งในการดำเนินงานต่าง ๆ เนื่องจากในอุตสาหกรรมหรือระบบปฏิบัติการต่างๆ มักจะมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นเสมอและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่มักดำเนินภายใต้สภาวะไม่คงตัว (unsteady condition) ถึงแม้ว่าจะพยายามควบคุมระบบให้ทำงานอยู่ภายใต้สภาวะคงตัวก็ตาม ทั้งนี้การเข้าสู่สภาวะไม่คงตัวของระบบอาจมีสาเหตุเนื่องมาจาก

1. การตั้งค่าเพื่อเปลี่ยนสภาวะการปฏิบัติงานแบบทันทีทันใด เช่น การเริ่มต้นกระบวนการ (start-up) และการทำให้กระบวนการสิ้นสุด (shut down)
2. การเปลี่ยนสภาวะแวดล้อมในระหว่างกระบวนการโดยที่ไม่สามารถควบคุมได้ เช่น การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง (Three way catalyst) ซึ่งสภาวะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับการทำงานของเครื่องยนต์

นอกจากนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่น่าเชื่อถือยังมีประโยชน์ในการนำไปใช้ออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงหรือหายาก กล่าวคือ ถ้าเราทราบถึงกลไกที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ เราสามารถนำข้อมูลส่วนนี้ไปใช้ในปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นให้มีประสิทธิภาพในการใช้งานสูงสุดหรือควบคุมให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถทำงานภายใต้สภาวะที่เหมาะสมได้ หรืออาจนำไปใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นซึ่งหาได้ง่ายและมีราคาถูกให้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเดิม

การสร้างแบบจำลองเพื่อใช้อธิบายกลไกที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบที่เป็นปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ภายใต้สภาวะต่าง ๆ และนำแบบจำลองมาใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ สามารถทำได้ง่าย ประหยัดทั้งเวลาและค่าใช้จ่ายในการลงทุนเพื่อให้ได้ข้อมูลจากการทดลองเพียงอย่างเดียว

งานวิจัยนี้เลือกปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนมอนอกไซด์โดยไนตริกออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินาเป็นปฏิกิริยาตัวอย่าง ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อนมากนักและยังเป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง (Three–way catalysts) ซึ่งทำงานภายใต้สภาวะไม่คงตัว นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมยังถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ จึงคาดว่าผลงานวิจัยนี้น่าจะสามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาวิธีการเพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาอื่นๆ ต่อไปได้อีกด้วย

7. วัตถุประสงค์

1. ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำข้อมูลภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัวมาใช้ร่วมกันเพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา
2. เลือกกลไกที่เหมาะสมพร้อมทั้งหาสมการแสดงอัตราเร็วและค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นสำหรับปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บน Rh/Al_2O_3
3. พิจารณาความน่าเชื่อถือของกลไกการเกิดปฏิกิริยาและพารามิเตอร์ที่ได้จากการศึกษาด้วยวิธีที่นำเสนอ
4. พิจารณาความเป็นไปได้ในการนำวิธีที่นำเสนอไปใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์อื่น

8. ระเบียบวิธีวิจัย

1. <u>ขั้นทำการทดลอง</u>
   - ออกแบบอุปกรณ์และสร้างเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย
   - ทดสอบการใช้งานของอุปกรณ์เบื้องต้น
   - ทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อปรับปรุงเครื่องมือให้ได้ผลการทดลองที่น่าเชื่อถือ
   - ทำการทดลองเพื่อเก็บข้อมูล
   - วิเคราะห์ผลการทดลอง
2. <u>ขั้นสร้างแบบจำลอง</u>
   - รวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับปฏิกริยาจากผลงานวิจัยที่ได้มีการตีพิมพ์
   - สร้างแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์เคมีด้วยสมการคณิตศาสตร์
   - เลือกแบบจำลองปฏิกริยาเคมีพร้อมตัวแปรที่มีความเชื่อถือสูงมาใช้ประกอบกับแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ตั้งขึ้น
3. <u>ขั้นเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อใช้ในการคำนวณ</u>
   - เลือกวิธีหาคำตอบสมการคณิตศาสตร์โดยการประมาณที่ให้คำตอบซึ่งมีความผิดพลาดต่ำ
   - นำสมการทางคณิตศาสตร์ที่ได้จากการสร้างแบบจำลองมาแปลงให้อยู่ในรูปแบบที่เหมาะสมในการหาคำตอบด้วยวิธีประมาณค่า
   - เขียนโปรแกรมคำนวณ
   - ตรวจสอบความน่าเชื่อถือของโปรแกรมและผลการคำนวณ
   - แก้ไขข้อผิดพลาดต่าง ๆ ที่มีอยู่ในโปรแกรม

4. <u>ขั้นคำนวณและวิเคราะห์ผล</u>

- นำโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นมาคำนวณเพื่อประมาณค่าที่เหมาะสมของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ในแบบจำลอง โดยอาศัยผลการทดลองเป็นบรรทัดฐานในการตัดสินใจ
- นำผลที่ได้จากข้างต้นมาวิเคราะห์ดูความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง
- นำแบบจำลองที่ได้ไปทำนายการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัวอื่นและนำไปอธิบายพฤติกรรมของปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะอื่นๆ ต่อไป

เนื้อหางานวิจัย

1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี ถือเป็นหัวใจสำคัญของการออกแบบกระบวนการทางเคมี ทั้งนี้เพราะประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์จะส่งผลต่อปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ รวมทั้งความปลอดภัยของกระบวนการ จลนพลศาสตร์ซึ่งสามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะปฏิบัติงานต่าง ๆ จัดเป็นสิ่งจำเป็นในขั้นตอนการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นจึงต้องมีการพัฒนาวิธีแปลข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เพื่อหากลไกการเกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ ซึ่งมีความน่าเชื่อถือในการทำนายพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งที่ควรให้ความสนใจ

การศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญยิ่งในการดำเนินงานต่าง ๆ เนื่องจากในอุตสาหกรรมหรือระบบปฏิบัติการต่างๆ มักจะมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นเสมอและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่มักดำเนินภายใต้สภาวะไม่คงตัว (unsteady condition) ถึงแม้ว่าจะพยายามควบคุมระบบให้ทำงานอยู่ภายใต้สภาวะคงตัวก็ตาม ทั้งนี้การเข้าสู่สภาวะไม่คงตัวของระบบอาจมีสาเหตุเนื่องมาจาก

1. การตั้งค่าเพื่อเปลี่ยนสภาวะการปฏิบัติงานแบบทันทีทันใด เช่น การเริ่มต้นกระบวนการ (start-up) และการทำให้กระบวนการสิ้นสุด (shut down)
2. การเปลี่ยนสภาวะแวดล้อมในระหว่างกระบวนการโดยที่ไม่สามารถควบคุมได้ เช่น การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาสามทาง (Three way catalyst) ซึ่งสภาวะการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับการทำงานของเครื่องยนต์

นอกจากนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่น่าเชื่อถือยังมีประโยชน์ในการนำไปใช้ออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพงหรือหายาก กล่าวคือ ถ้าเราทราบถึงกลไกที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้น ๆ เราสามารถนำข้อมูลส่วนนี้ไปใช้ในปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นให้มีประสิทธิภาพในการใช้งานสูงสุดหรือควบคุมให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถทำงานภายใต้สภาวะที่เหมาะสมได้ หรืออาจนำไปใช้ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นซึ่งหาได้ง่ายและมีราคาถูกให้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเดิม

การสร้างแบบจำลองเพื่อใช้อธิบายกลไกที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบที่เป็นปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์ภายใต้สภาวะต่าง ๆ และนำแบบจำลองมาใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ต่าง ๆ สามารถทำได้ง่าย ประหยัดทั้งเวลาและค่าใช้จ่ายในการลงทุนเพื่อให้ได้ข้อมูลจากการทดลองเพียงอย่างเดียว

งานวิจัยนี้เลือกปฏิกิริยารีดักชันคาร์บอนมอนอกไซด์โดยไนตริกออกไซด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินาเป็นปฏิกิริยาตัวอย่าง ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อนมากนัก และยังเป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง (Three–way catalysts) ซึ่งทำงานภายใต้สภาวะไม่คงตัว นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมยังถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ จึงคาดว่าผลงานวิจัยนี้น่าจะสามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาวิธีการเพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาอื่นๆ ต่อไปได้อีกด้วย

2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำข้อมูลภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัวมาใช้ร่วมกันเพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา
2. เลือกกลไกที่เหมาะสมพร้อมทั้งหาสมการแสดงอัตราเร็วและค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นสำหรับปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บน Rh/Al_2O_3
3. พิจารณาความน่าเชื่อถือของกลไกการเกิดปฏิกิริยาและพารามิเตอร์ที่ได้จากการศึกษาด้วยวิธีที่นำเสนอ
4. พิจารณาความเป็นไปได้ในการนำวิธีที่นำเสนอไปใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์อื่น

3. วิธีวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นทำการทดลองและขั้นทำการคำนวณ จึงจะอธิบายรายละเอียดของแต่ละขั้นตอนแยกกัน ดังนี้

3.1 การทดลอง

3.1.1 อุปกรณ์

3.1.1.1 เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟซึ่งประกอบด้วย

- ตู้อบ (Oven) พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) และเทอร์โมคัปเปิลชนิด K (Thermocouple type K)
- อุปกรณ์ตรวจวัดแบบนำความร้อน (Thermal Conductivity Detector, TCD)
- อุปกรณ์ขยายสัญญาณและเครื่องบันทึกผล
- คอลัมน์แยกสาร 2 ชนิด คือ Porapak Q (สำหรับแยก CO_2 และ N_2O) และ Molecular Sieve 5A (สำหรับแยก CO, NO และ N_2)

3.1.1.2 เตาเผาให้ความร้อน (Heater) พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิและเทอร์โมคัปเปิลชนิด K

3.1.1.3 เครื่องปฏิกรณ์ท่อแก้วควอร์ทซรูปตัวยู เส้นผ่านศูนย์กลาง 1 cm

3.1.2 สารเคมี

3.1.2.1 แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ (High purity grade, 99.99%) บริษัท Chattakorn Lab Center

3.1.2.2 แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ (High purity grade, 99.99%) บริษัท TIG

3.1.2.3 แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (Ultra high purity grade, 99.999%) บริษัท Chattakorn Lab Center

3.1.2.4 แก๊สผสมไนตริกออกไซด์ในฮีเลียม (NO/He) บริษัท BOC GASES

3.1.2.5 แก๊สผสมคาร์บอนมอนอกไซด์ในฮีเลียม (CO/He) บริษัท TIG

3.1.2.6 ตัวรองรับอะลูมินา (JRC-ALO-4, Catalysis Society of Japan, 60/80 mesh)

3.1.2.7 สารละลาย $RhCl_3 \cdot 3H_2O$

3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/Al_2O_3 ที่ใช้ถูกเตรียมโดยวิธีเคลือบฝัง โดยเริ่มจากนำตัวรองรับอะลูมินาไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110°C จากนั้นนำอะลูมินาที่แห้งแล้วไปผสมกับน้ำบริสุทธิ์และกวนของผสมที่ได้อย่างต่อเนื่อง พร้อมทั้งหยดสารละลาย $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ซึ่งมีความเข้มข้นพอเหมาะเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ Rh เท่ากับ 1% โดยน้ำหนัก จากนั้นตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนแล้วจึงเทสารละลายใสออกและนำตะกอนที่ได้ไประเหยน้ำในอ่างควบคุมอุณหภูมิจนแห้ง จากนั้นนำของแข็งที่ได้ไปทำให้แห้งต่อโดยอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110°C

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกนำไปปรับสภาพก่อนการใช้งานที่อุณหภูมิ 600°C โดยเริ่มจากการออกซิเดชันด้วยก๊าซออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วยการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

เนื่องจากงานวิจัยนี้จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาเดิมมาใช้ซ้ำตลอดการศึกษา ดังนั้นจึงต้องทำการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดลองทุกครั้ง โดยการฟื้นฟูสภาพจะกระทำที่อุณหภูมิ 450°C โดยเริ่มจากการออกซิเดชันด้วยก๊าซออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วยการรีดักชันด้วยก๊าซไฮโดรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.1.4 การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัว

ทำการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวโดยใช้เครื่องมือในรูปที่ 3.1 โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แล้วทกการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจึงปรับอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์มาเป็นอุณหภูมิที่ต้องการทำปฏิกิริยา แล้วจึงป้อนแก๊สผสมของคาร์บอนมอนอกไซด์ ไนตริกออกไซด์ กับฮีเลียมที่มีความเข้มข้นตามต้องการ ปล่อยให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันภายในเครื่องปฏิกรณ์ โดยในระหว่างนั้นจะนำตัวอย่าง ณ ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์มาวัดปริมาณสาร

ต่าง ๆ ที่ออกมา และคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงตัวแล้วจึงหยุดป้อนสารตั้งต้น และป้อนก๊าซฮีเลียมเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์พร้อมทั้งลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงมาที่อุณหภูมิห้อง

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

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

3.1.5 การวัดค่าการแปลงผันทางเคมีภายใต้สภาวะไม่คงตัว

การทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวทำโดยป้อนสารตั้งต้น NO และ CO เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์สลับกันและวัดความเข้มข้นของ NO ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่องโดยใช้ NO_x meter

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา	0.5 g
อุณหภูมิ	150°C
ความดัน	1 atm
อัตราการไหลรวมของสารป้อน	$1.67 \times 10\text{-}6\ m^3 \cdot s^{-1}$
ความเข้มข้นสารตั้งต้น	$\overline{C}_{NO} = 0.0446\ mol \cdot m^{-3}$
	$\overline{C}_{CO} = 0.224\ mol \cdot m^{-3}$

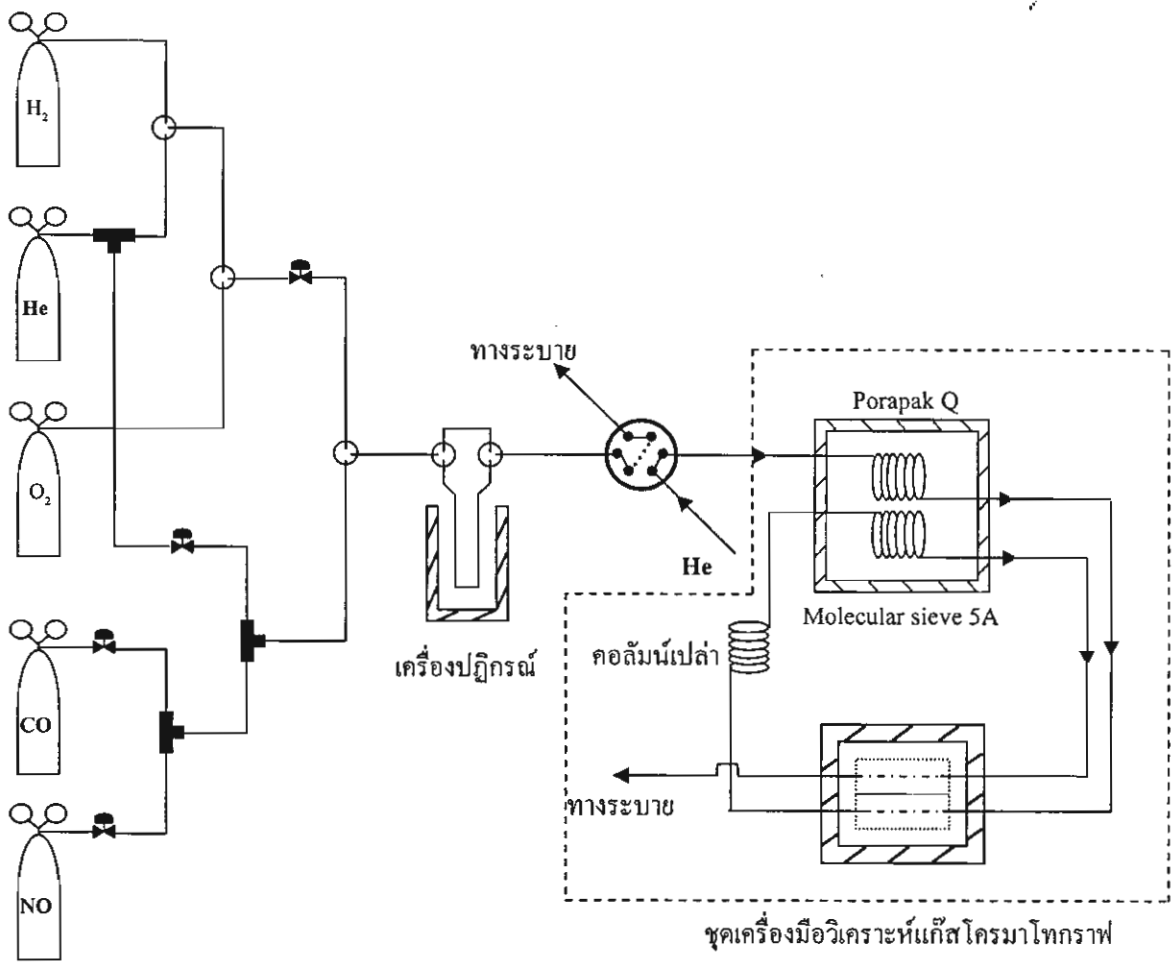
3.2 การคำนวณ

งานวิจัยนี้แบ่งการคำนวณออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนของการคำนวณเพื่อหาแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยผลการทดลอง กับส่วนการนำแบบจำลองที่ได้ไปใช้ทำนายการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะอื่น มีลำดับขั้นตอนดังนี้ (แสดงในแผนภูมิรูปที่ 3.2)

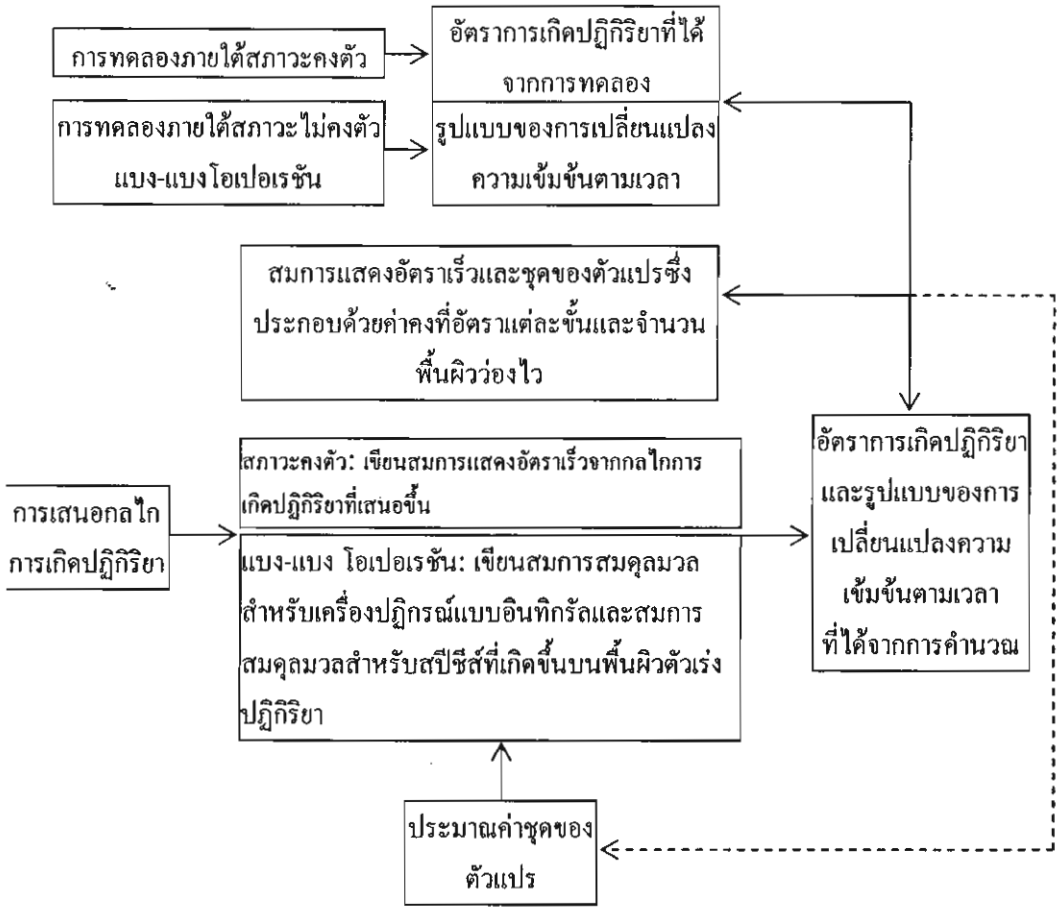
1. เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้โดยอาศัยข้อมูลที่มีผู้รายงานไว้
2. เขียนสมการแสดงอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัว สมการอนุพันธ์แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสปีชีส์ต่าง ๆ บนตำแหน่งว่องไวเทียบกับเวลาที่เกิดภายใต้สภาวะไม่คงตัว และสมการดุลโมลสารรอบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

3. สมมติค่าตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ค่าคงที่อัตราแต่ละขั้น จำนวนพื้นผิวว่องไว และแทนค่าลงในแบบจำลองที่สร้างขึ้น จากนั้นคำนวณเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ สภาวะคงตัวและรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ปากทางออกของเครื่องปฏิกรณ์
4. เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณในข้อ 3 กับค่าที่ได้จากการทดลอง
5. ถ้าค่าที่คำนวณได้ไม่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลอง จะสมมติค่าตัวแปรชุดใหม่และทำการคำนวณจนกว่าค่าที่ได้จะสอดคล้องกัน

ผลที่ได้จากการคำนวณตามขั้นตอนข้างต้นจะเป็นแบบจำลองที่เชื่อถือได้และสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของระบบได้ทุกสภาวะ



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองที่สภาวะคงตัว



รูปที่ 3.2 แนวทางการคำนวณเพื่อหาสมการอัตราเร็วที่เหมาะสม

4. ผลงานวิจัยและการวิจารณ์ผล

4.1 ผลการทดลองที่สภาวะคงตัว

4.1.1 อิทธิพลของตัวแปรปฏิบัติงานที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

กราฟรูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากรูปพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลงอย่างชัดเจนในช่วง 50 นาทีแรกของการทำปฏิกิริยา หลังจากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะค่อยๆ ลดลงตามเวลา จนกระทั่งเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 120 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากจนถือว่าคงที่ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงถือว่าระบบเข้าสู่สภาวะคงตัวเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 120 นาที และนำข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ เวลานี้ มาใช้ในการวิเคราะห์ผลต่อไป

การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองเพื่อวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาต้องมีความว่องไวคงที่หรือมีการเสื่อมสภาพน้อยมากในระหว่างที่ใช้งาน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงหาวิธีการฟื้นฟูสภาพที่เหมาะสม และฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเริ่มทำการทดลองวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาทุกครั้ง เพื่อเป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพในระหว่างที่ทำการทดลองนั้นมีความว่องไวค่อนข้างคงที่และข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่นำมาวิเคราะห์นั้นน่าเชื่อถือ จึงได้ทำการทดลองที่สภาวะมาตรฐานเป็นระยะ และนำอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้แต่ละครั้งมาเขียนกราฟเทียบกับจำนวนครั้งที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการฟื้นฟูสภาพแสดงดังรูปที่ 4.2 จากกราฟจะเห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในช่วงที่ทำการฟื้นฟูสภาพ โดยมีค่าความผิดพลาดไม่เกิน ±4.35% ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าวิธีการและสภาวะที่เลือกใช้ในการฟื้นฟูสภาพในการทดลองนี้มีความเหมาะสมและผลการทดลองที่ได้เหมาะที่จะนำมาวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

อัตราการไหลรวมของสารป้อน

รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอัตราการป้อนสาร (F) จะเห็นได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างคงที่แม้ว่าอัตราการป้อนสารเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าในช่วงสภาวะที่ทำการทดลอง การถ่ายเทมวลสารผ่านชั้นฟิล์มรอบนอกตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้น้อยมาก งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นเท่ากับ $8.33\times10^{-7} m^3 \cdot s^{-1}$ ในการทดลองเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา

กราฟรูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแปลงผันทางเคมีของไนตริกออกไซด์กับเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำการทดลองโดยเปลี่ยนอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นและกำหนดให้น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าคงที่ พบว่าค่าการแปลงผันทางเคมีของไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นในลักษณะที่เป็นเชิงเส้นตามอัตราส่วนของ W/ν_0 ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นภายในเครื่องปฏิกรณ์

ดังนั้นจึงสามารถอนุมานได้ว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุพันธ์ ในช่วงของสภาวะที่ทำการทดลอง

4.1.2 อิทธิพลของความเข้มข้นสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

รูปที่ 4.5 แสดงค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ ณ ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่างๆ เมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์คงที่ จากกราฟพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ รูปที่ 4.6 แสดงค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ ณ ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์คงที่ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างคงที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์

รูปที่ 4.7 และ 4.8 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $ln(-r_{NO})$ กับ $ln\ (C_{NO})$ และ $ln\ (C_{CO})$ ตามลำดับ ซึ่งความชันของกราฟทั้งสองคืออันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ละชนิดมีค่าดังนี้ อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของNO มีค่าเท่ากับ 0.42 และอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ CO เท่ากับ 0.03 เมื่อนำค่าที่ได้จากการประมาณดังกล่าวไปใช้เป็นค่าเริ่มต้น (Initial guess) ในการคำนวณค่าที่ถูกต้องมากขึ้นโดยใช้วิธีนอนลินเนียรีเกรสชัน (Nonlinear regression) จะได้กฎอัตราดังสมการที่ (4.1)

$$-r_{NO} = 2.146\times10^{-4}\, C_{NO}^{0.45}\, C_{CO}^{0.03} \qquad (4.1)$$

โดยผลการคำนวณมีค่า R^2 เท่ากับ 0.87 และความแปรปรวนเท่ากับ 3.67×10^{-11}

4.2 <u>ผลการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัว</u>

ผลการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวพบว่ารูปแบบของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลามีลักษณะดังรูปที่ 4.9 โดยในช่วงที่ 1 เป็นการป้อนไนตริกออกไซด์เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ไนตริกออกไซด์ที่ตรวจพบที่ทางออกจะถูกตรวจพบเมื่อเวลาผ่านไป 40 วินาที ของแต่ละคาบ และพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ตามเวลาในตอนท้ายของช่วงที่ 1จากนั้นจะเป็นการสลับการป้อนสารตั้งต้นเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าปริมาณไนตริกออกไซด์ที่ตรวจวัดได้จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงจุดสูงสุดในระยะเวลาไม่กี่วินาที หลังจากมีการสลับการป้อนสาร จากนั้นจะลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ในช่วงท้ายของช่วงที่ 2 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงนี้ เป็นลักษณะเฉพาะของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา รูปแบบของการเปลี่ยนแปลงนี้จะถูกจำลอง โดยการคำนวณจากสมการสมดุลมวล สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบอินทิกรัล (Integral reactor) เพื่อใช้ประกอบการพิจารณาการเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาต่อไป

4.3 <u>การเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยา</u>

กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/Al_2O_3 ถูกเสนอขึ้นโดยใช้ข้อมูลจากการศึกษาเกี่ยวกับ Infrared spectroscopy โดยอยู่ภายใต้สมมติฐานที่ว่าอัตราการดูดซับและการคายซับของสารตั้งต้นเกิดขึ้นเร็วมากเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาในขั้นอื่น ดังนั้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับของสารตั้งต้นทั้งสองจึงอยู่ที่สมดุล ดังสมการ

$$CO + s \rightleftharpoons CO\text{-}s \qquad (1)$$

$$NO + s \rightleftharpoons NO\text{-}s \qquad (2)$$

สำหรับขั้นการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองชนิดอาจเกิดได้ 3 รูปแบบ ดังนี้ คือ

แบบที่1 สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาตามกลไกแบบ Langmuir-Hinshelwood

$$CO\text{-}s + NO\text{-}s \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s + s \qquad (3)$$

แบบที่2 สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาตามกลไกแบบ Eley-Rideal

$$CO + NO\text{-}s \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s \qquad (4)$$

$$CO\text{-}s + NO \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s \qquad (5)$$

แบบที่3 สารตั้งต้นทำปฏิกิริยาตามกลไกแบบ Langmuir-Hinshelwood และ Eley-Rideal

$$CO\text{-}s + NO\text{-}s \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s + s \qquad (3)$$

$$CO + NO\text{-}s \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s \qquad (4)$$

$$CO\text{-}s + NO \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s \qquad (5)$$

ผลงานวิจัยที่ผ่านมา [2] ชี้ให้เห็นว่าการเกิดของไนตรัสออกไซด์เกิดขึ้นตามสมการที่ (9) และการเกิดของไนโตรเจนเกิดขึ้นตามสมการที่ (11)

$$NO\text{-}s + N\text{-}s \longrightarrow N_2O + 2\,s \qquad (9)$$

$$2\,N\text{-}s \longrightarrow N_2 + 2\,s \qquad (11)$$

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าน่าจะอธิบายพฤติกรรมของปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO บน Rh/Al_2O_3 ได้ 3 กลไก คือ

กลไกแบบที่1 ประกอบด้วยปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

$$CO + s \rightleftharpoons CO\text{-}s \qquad (1)$$

$$NO + s \rightleftharpoons NO\text{-}s \qquad (2)$$

$$CO\text{-}s + NO\text{-}s \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s + s \qquad (3)$$

$$NO\text{-}s + N\text{-}s \longrightarrow N_2O + 2\,s \qquad (9)$$

$$2\,N\text{-}s \longrightarrow N_2 + 2\,s \qquad (11)$$

กลไกแบบที่2 ประกอบด้วยปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

$$CO + s \rightleftharpoons CO\text{-}s \qquad (1)$$

$$NO + s \rightleftharpoons NO\text{-}s \qquad (2)$$

$$CO + NO\text{-}s \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s \qquad (4)$$

$$CO\text{-}s + NO \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s \qquad (5)$$

$$NO\text{-}s + N\text{-}s \longrightarrow N_2O + 2\,s \qquad (9)$$

$$2\,N\text{-}s \longrightarrow N_2 + 2\,s \qquad (11)$$

กลไกแบบที่3 ประกอบด้วยปฏิกิริยาต่างๆ ดังนี้

$$CO + s \rightleftharpoons CO\text{-}s \qquad (1)$$

$$NO + s \rightleftharpoons NO\text{-}s \qquad (2)$$

$$CO\text{-}s + NO\text{-}s \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s + s \qquad (3)$$

$$CO + NO\text{-}s \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s \qquad (4)$$

$$CO\text{-}s + NO \longrightarrow CO_2 + N\text{-}s \qquad (5)$$

$$NO\text{-}s + N\text{-}s \longrightarrow N_2O + 2\,s \qquad (9)$$

$$2\,N\text{-}s \longrightarrow N_2 + 2\,s \qquad (11)$$

4.4 <u>การคำนวณ</u>

4.4.1 สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัว

อัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัวสามารถคำนวณได้จากสมการอัตราเร็วซึ่งพิสูจน์จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาแต่ละแบบในหัวข้อ 4.3 ดังแสดงในตารางที่ 4.1

4.4.2 สมการแสดงพฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์ภายใต้สภาวะไม่คงตัว

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ตามเวลาสำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแต่ละแบบสามารถคำนวณจากสมการสมดุลมวลสำหรับเครื่องปฏิกรณ์และสมการสมดุลมวลสำหรับสปีชีส์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการ (4.2) - (4.12)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\rho_P}{\varepsilon}\left(F\frac{\partial C_i}{\partial W} + r_{c,i}\right) \tag{4.2}$$

$$r_{c,i} = n(k_{a,i}C_i\theta_v - k_{d,i}\theta_i) \tag{4.3}$$

กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่ 1

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_4C_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \tag{4.4}$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_5C_{NO}\theta_{CO} \tag{4.5}$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_4C_{CO}\theta_{NO} + k_5C_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \tag{4.6}$$

กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่ 2

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} - k_4C_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \tag{4.7}$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_3\theta_{CO}C_{NO} - k_5C_{NO}\theta_{CO} \tag{4.8}$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_3\theta_{NO}\theta_{CO} + k_4C_{CO}\theta_{NO} + k_5C_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \tag{4.9}$$

กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่ 3

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \tag{4.10}$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} \tag{4.11}$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_3\theta_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \tag{4.12}$$

4.5 <u>การเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยา</u>

ในหัวข้อ 4.3 ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/Al_2O_3 ที่น่าจะเป็นไปได้มาแล้วและหัวข้อ 4.4 ได้กล่าวถึงสมการที่ใช้ในการคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะคงตัวและสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลาสำหรับการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวโดยวิธีแบง-แบงพีริออดิกโอเปอเรชัน โดยสมการที่ใช้ในการคำนวณทั้งสองสภาวะสอดคล้องกับแบบจำลองที่เสนอขึ้นในหัวข้อ 4.3

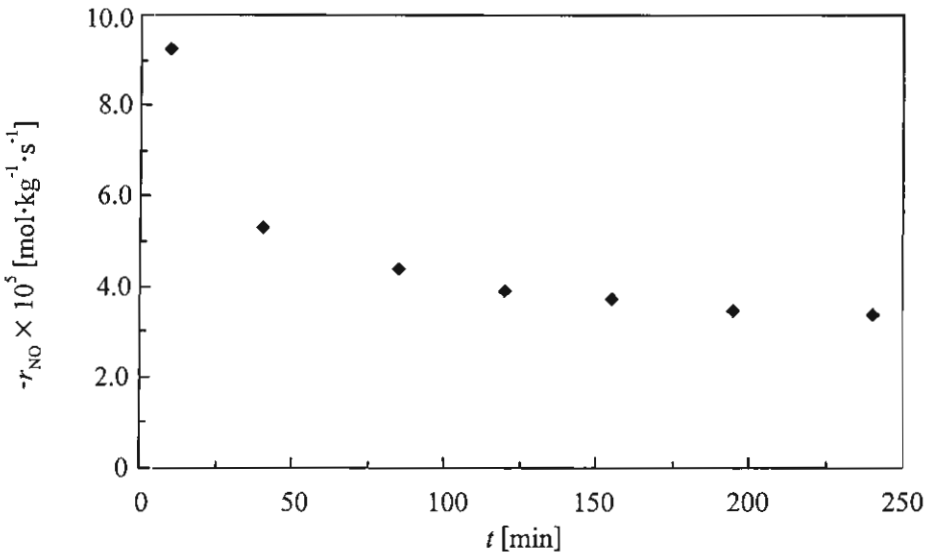
ในการเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมแสดงในหัวข้อ 4.9 โดยเริ่มจากการประมาณชุดของตัวแปรซึ่งประกอบด้วย ค่าคงที่ของการดูดซับและคายซับของสารตั้งต้น ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้นและจำนวนพื้นผิวว่องไว จากนั้นทำการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณ กับผลการทดลอง พบว่าสำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่1 ไม่สามารถประมาณค่าชุดของตัวแปรที่สามารถอธิบายผลการทดลองได้ทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัวโดยผลการคำนวณโดยใช้ชุดของตัวแปรที่ดีที่สุดสำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่1 แสดงดังรูปที่จากรูปจะเห็นว่าผลการคำนวณมีค่าแตกต่างจากผลการทดลองอย่างเห็นได้ชัด

ส่วนกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่ 3 ชุดของตัวแปรที่สามารถอธิบายพฤติกรรมทั้งที่สภาวะคงตัวและไม่คงตัวได้ คือ ชุดของตัวแปรที่ประกอบด้วยค่าคงที่อัตราในขั้นที่ 3 หรือ ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกดูดซับกับไนตริกออกไซด์ที่ถูกดูดซับ ต้องมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าคงที่อัตราในขั้นตอนที่เหลือ ซึ่งทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่ 3 เหมือนกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบที่ 2

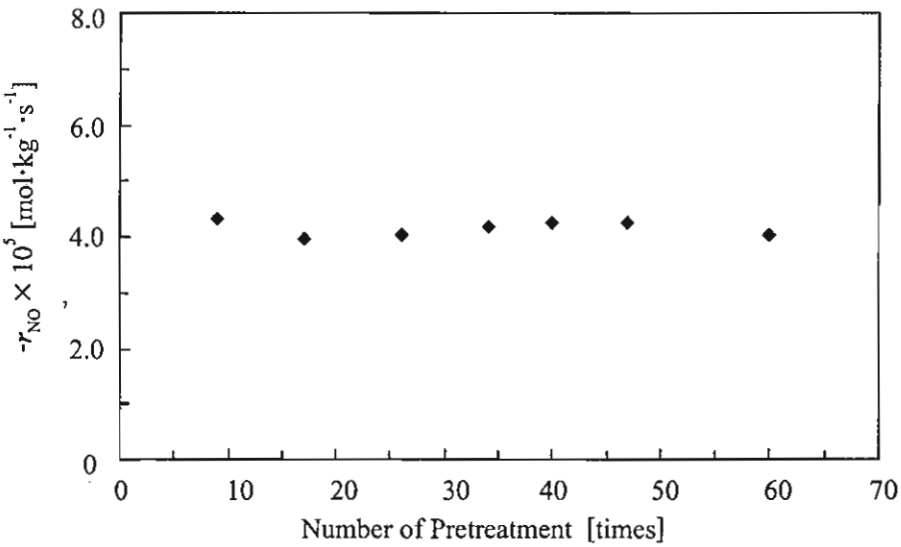
จากการลองปรับค่าคงที่ต่าง ๆ ในสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละกลไก เพื่อให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุด พบว่ามีเพียงสมการของกลไกที่ II เท่านั้น ที่เมื่อนำไปคำนวณหาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาแล้วให้ค่าที่ใกล้เคียงกับผลการทดลอง ตารางที่ 4.2 แสดงตัวแปรและค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นที่ใช้ในการคำนวณ

4.6 <u>การตรวจสอบความน่าเชื่อถือของแบบจำลอง</u>

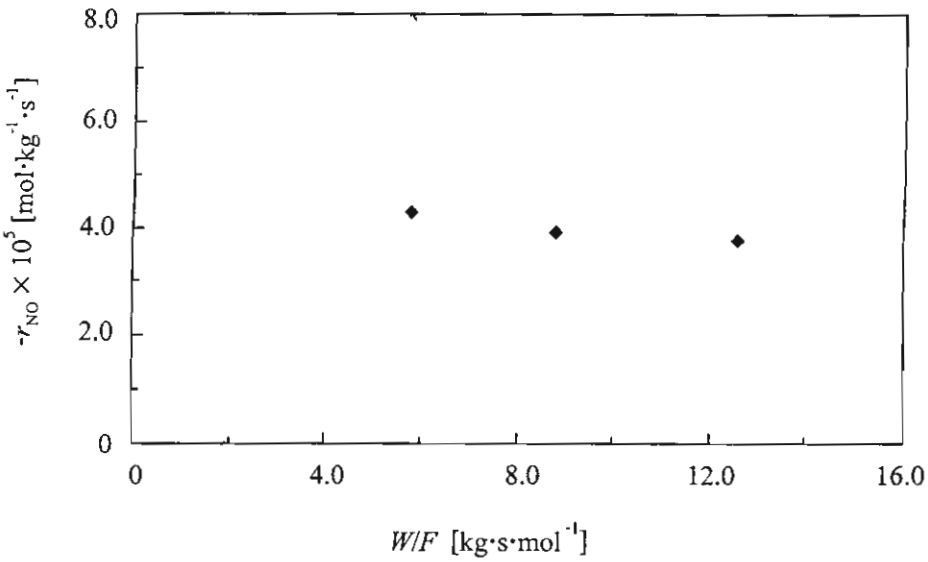
สมการแสดงอัตราเร็วพร้อมทั้งชุดของตัวแปรต่าง ๆ ที่ได้สามารถนำมาใช้ทำนายพฤติกรรมของระบบภายใต้สภาวะไม่คงตัวโดยวิธีพีริออดิกโอเปอเรชันที่คาบเวลาต่าง ๆ ได้อย่างน่าเชื่อถือ (ดังแสดงในรูปที่ 4.9) กล่าวคือ ผลการคำนวณค่าการแปลงผันเฉลี่ยตามเวลามีค่าใกล้เคียงกับค่าการแปลงผันเฉลี่ยที่ได้จากการทดลอง แม้ว่าค่าที่ได้จากการคำนวณอาจมีค่าคลาดเคลื่อนจากการทดลองบ้างก็ตาม แต่ก็มีแนวโน้มเป็นแบบเดียวกับแนวโน้มที่ได้จากผลการทดลอง



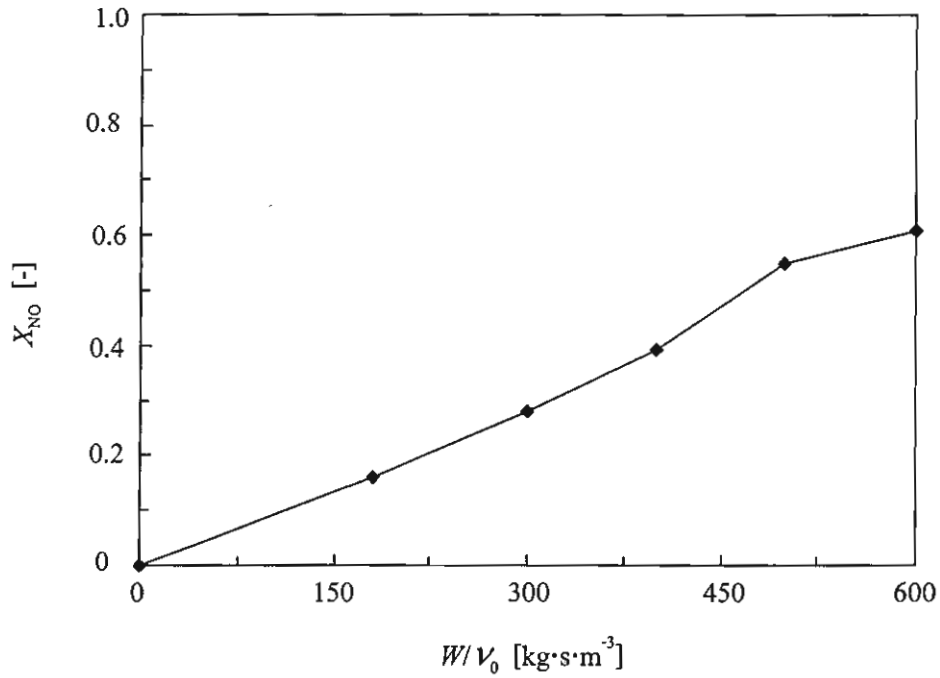
รูปที่ 4.1 การเปลี่ยนแปลงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตามเวลา (C_{CO} = 0.0204 mol·m^{-3} และ C_{NO} = 0.0409 mol·m^{-3})



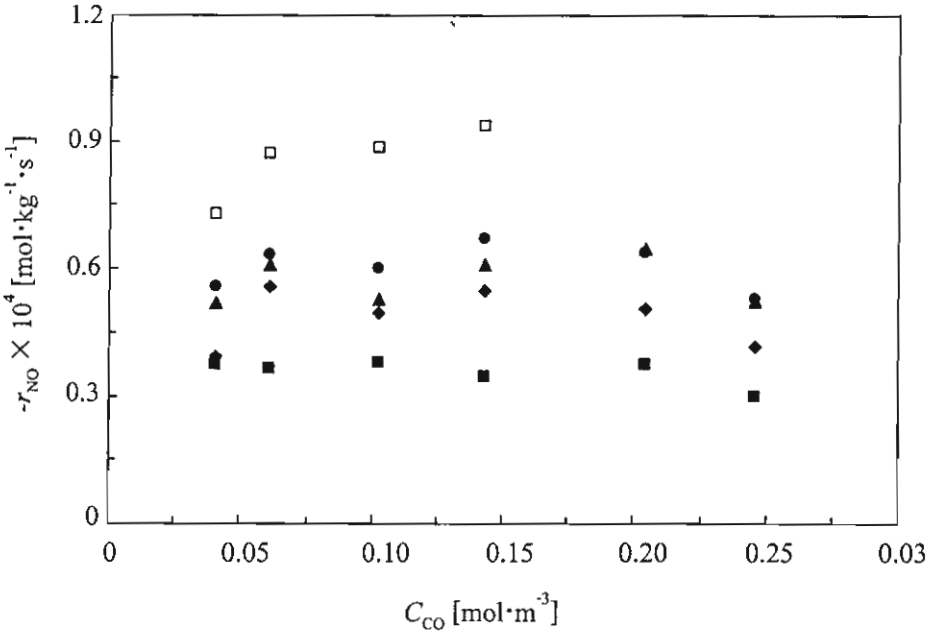
รูปที่ 4.2 ผลของจำนวนครั้งในการฟื้นฟูสภาพที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (C_{CO} = 0.0204 mol·m^{-3} และ C_{NO} = 0.0409 mol·m^{-3})



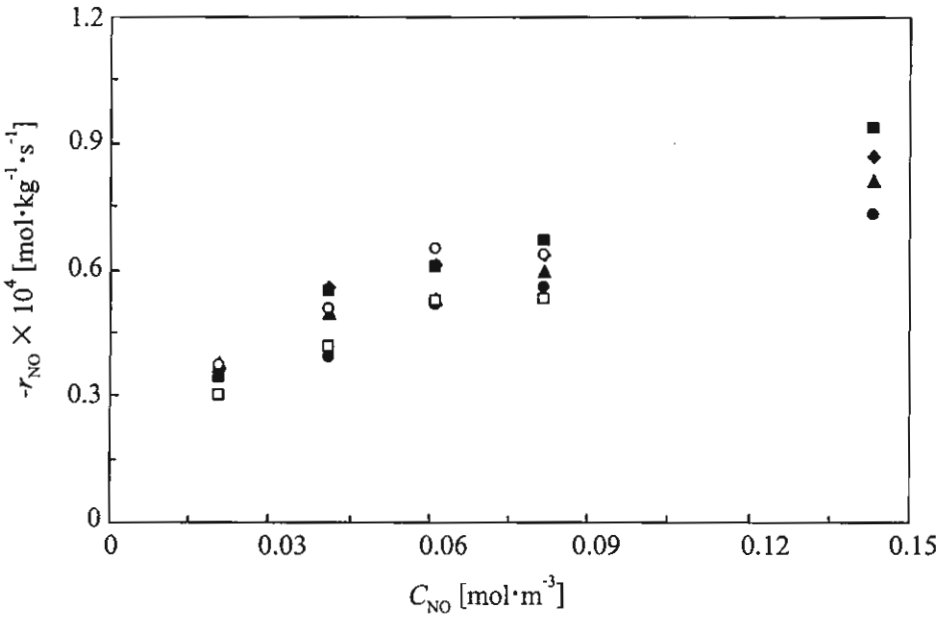
รูปที่ 4.3 ผลของอัตราการไหลรวมของสารป้อนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา (C_{CO} = 0.0204 mol·m^{-3}, C_{NO} = 0.0409 mol·m^{-3} และ W =1.5×10^{-4} kg)



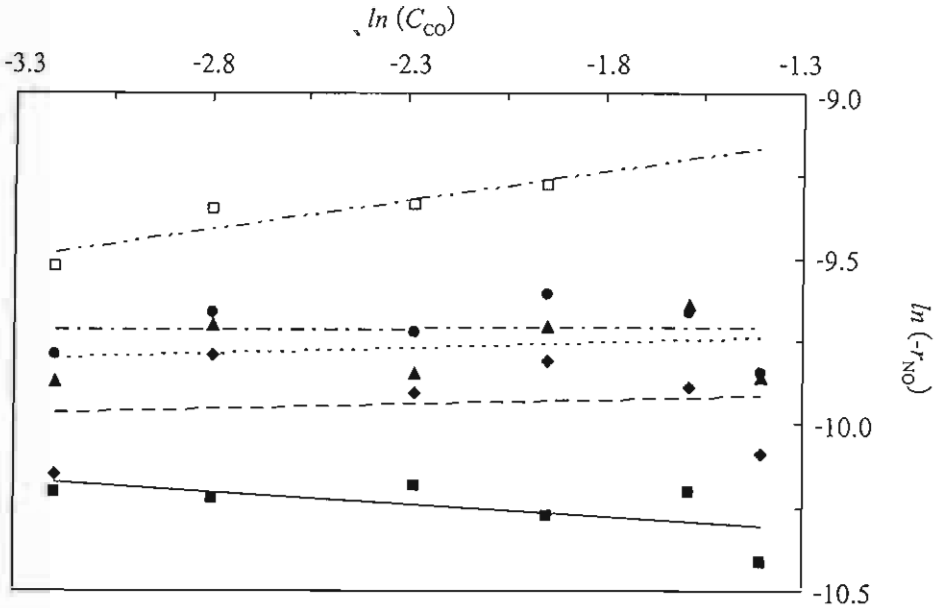
ปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับระยะเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา (C_{CO} = 0.223 mol·m^{-3}, C_{NO} = 0.0446 mol·m^{-3} และ W = 5×10^{-4} kg)



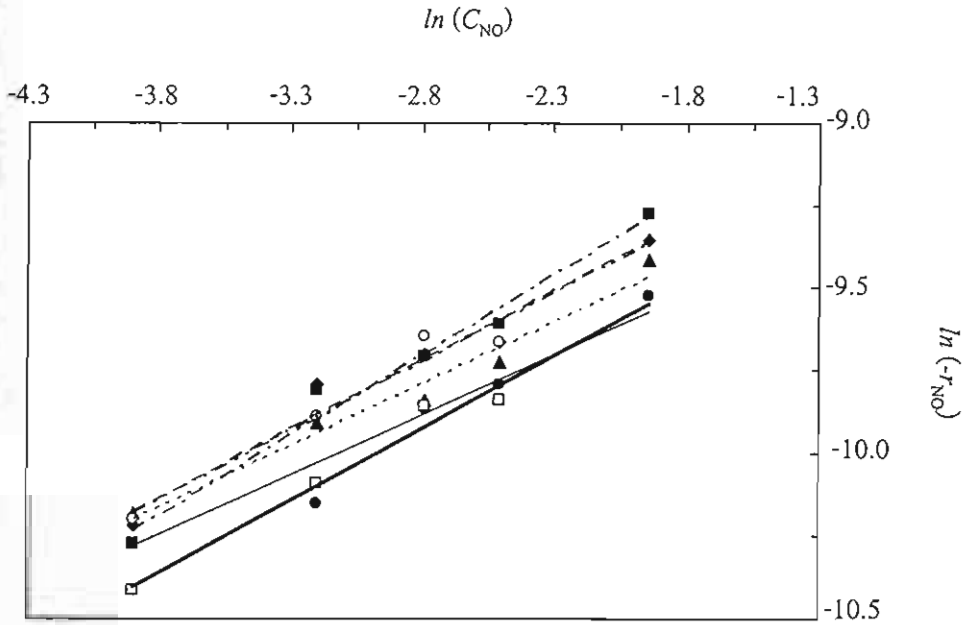
รูปที่ 4.5 ผลของความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่: C_{NO} (mol·m^{-3}): 0.0204 (■); 0.0409 (◆); 0.0613 (▲);0.0818 (●); 0.1431 (□)



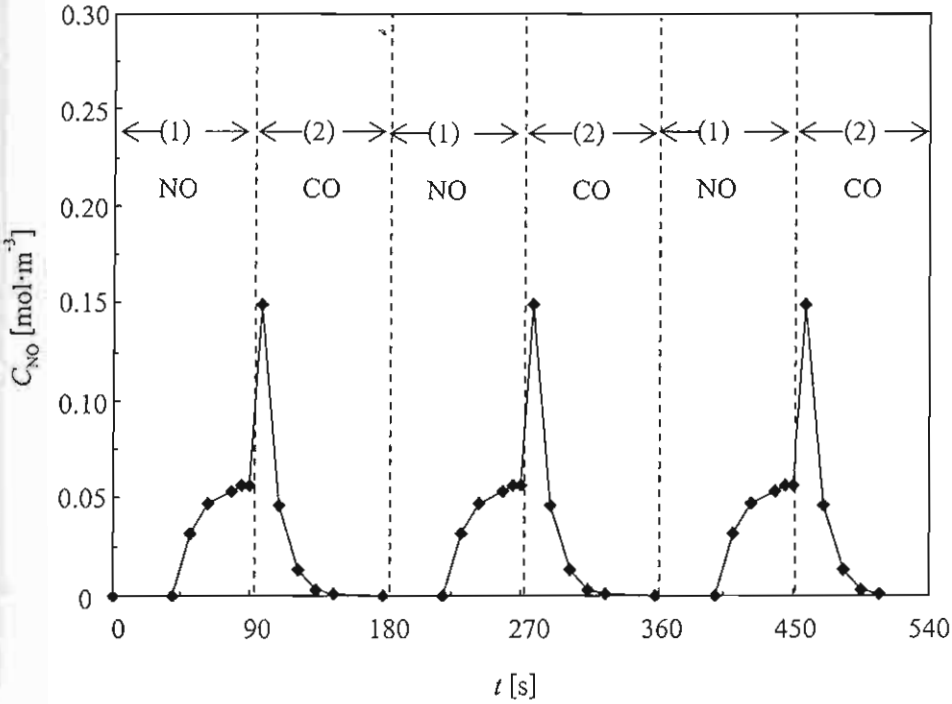
ปที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่: C_{CO} (mol·m^{-3}): 0.0409 (●); 0.0613 (◆); 0.1022 (▲); 0.1431 (■); 0.2045 (○); 0.2454 (□)



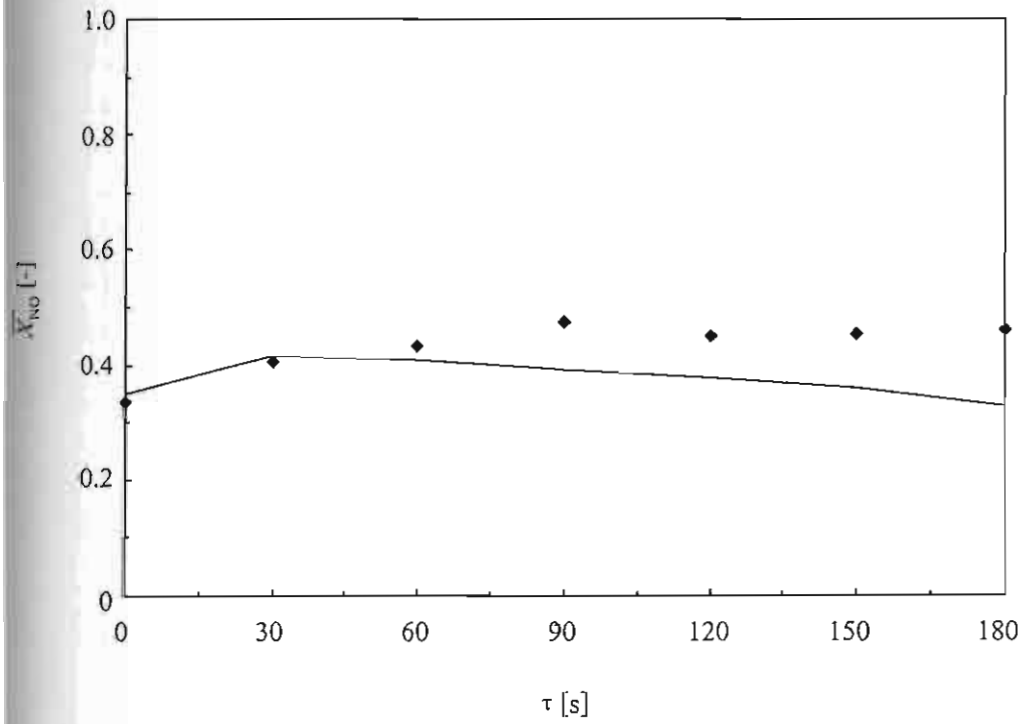
รูปที่ 4.7 อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่อความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มีค่าคงที่: C_{NO} (mol·m^{-3}): (■, ——) 0.0204; 0.0409 (◆, – – –); 0.0613 (▲, - - - -); 0.0818 (●, –·–·); 0.1431 (□, –··–).



รูปที่ 4.8 อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ เมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าคงที่: C_{CO} (mol·m^{-3}):0.0409 (●, ——); 0.0613 (◆, – – –); 0.1022 (▲, - - - -); 0.1431 (■,–·–·); 0.2045 (○ ,–··–);0.2454 (□, ——).



รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ตามเวลา



รูปที่ 4.10 อิทธิพลของ Cycling period ที่มีต่อค่าการแปลงผันเฉลี่ยของไนตริกออกไซด์

(■) ผลการทดลอง (——) ผลการคำนวณ

ตารางที่ 4.1 สมการแสดงอัตราเร็วสำหรับการเกิดปฏิกิริยาโดยกลไกแบบต่างๆ

Model / variable	[I] $-r_{NO} = n(k_3\theta_{NO}\theta_{CO} + k_9\theta_{NO}\theta_N)$	[II] $-r_{NO} = 2n(k_{11}\theta_N^2 + k_9\theta_{NO}\theta_N)$	[III] $-r_{NO} = 2n(k_{11}\theta_N^2 + k_9\theta_{NO}\theta_N)$
θ_{NO}	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$
θ_{CO}	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$
θ_N	$\theta_v\alpha$	$1-(K_{NO}C_{NO}+K_{CO}C_{CO}+1)\theta_v$	$1-(K_{NO}C_{NO}+K_{CO}C_{CO}+1)\theta_v$
θ_v	$\frac{1}{(A+\alpha^*)^2}$	$\frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$	$\frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$
a	-	$A^2k_{11}-2Ak_9K_{NO}C_{NO}$	$A^2k_{11}-2Ak_9K_{NO}C_{NO}-2k_3K_{NO}K_{CO}C_{NO}C_{CO}$
b	-	$2k_9K_{NO}C_{NO}-2Ak_{11}$ $-2k_4K_{CO}C_{CO}C_{NO}-2k_5K_{NO}C_{NO}C_{CO}$	$2k_9K_{NO}C_{NO}-2Ak_{11}$ $-2k_4K_{CO}C_{CO}C_{NO}-2k_5K_{NO}C_{NO}C_{CO}$
c	-	k_2	k_2
A	$1+K_{NO}C_{NO}+K_{CO}C_{CO}$	$1+K_{NO}C_{NO}+K_{CO}C_{CO}$	$1+K_{NO}C_{NO}+K_{CO}C_{CO}$

$$*\alpha = \frac{\sqrt{(k_9K_{NO}C_{NO})^2+4k_3k_{11}K_{NO}K_{CO}C_{NO}C_{CO}}-k_9K_{NO}C_{NO}}{2k_{11}}$$

ตารางที่ 4.2 พารามิเตอร์ที่ได้

$k_{a,CO}$	95	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$k_{d,CO}$	0.34	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$k_{a,NO}$	38	s^{-1}
$k_{d,NO}$	0.05	s^{-1}
k_4	0.035	s^{-1}
k_5	0.035	s^{-1}
k_9	0.0004	s^{-1}
k_{11}	0.014	s^{-1}
n	0.0205	$mol \cdot kg^{-1}$

5. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินา โดยอาศัยข้อมูลจากการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวและสภาวะไม่คงตัวร่วมกัน โดยการทดลองภายใต้สภาวะไม่คงตัวใช้วิธี Bang-Bang Periodic Operation เพื่อหาสมการแสดงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นรวมทั้งตัวแปรทางจลนพลศาสตร์อื่น ๆ ผลการทดลองภายใต้สภาวะคงตัวแสดงให้เห็นว่า ในขณะที่ความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นจำทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่ความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา สมการแสดงอัตราเร็วแบบ Power rate law ที่ได้เป็น ดังนี้

$$-r_{NO} = 2.146 \times 10\text{-}4\, C_{NO}^{0.45}\, C_{CO}^{0.03}$$

สำหรับผลการศึกษาภายใต้สภาวะไม่คงตัวแสดงให้เห็นว่า รูปแบบของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ที่ได้จากการคำนวณขึ้นกับค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นอย่างชัดเจน โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลองทั้งภายใต้สภาวะคงตัวและไม่คงตัว เป็นดังนี้

$$\text{CO} + \text{s} \underset{}{\overset{K_{CO}}{\rightleftharpoons}} \text{CO-s}$$

$$\text{NO} + \text{s} \overset{K_{NO}}{\rightleftharpoons} \text{NO-s}$$

$$\text{CO} + \text{NO-s} \xrightarrow{k_4} \text{CO2} + \text{N-s}$$

$$\text{CO-s} + \text{NO} \xrightarrow{k_5} \text{CO2} + \text{N-s}$$

$$\text{NO-s} + \text{N-s} \xrightarrow{k_9} \text{N2O} + 2\text{s}$$

$$2\text{N-s} \xrightarrow{k_{11}} \text{N2} + 2\text{s}$$

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธ์และพารามิเตอร์ของการเกิดปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้นสามารถหาได้โดยนำข้อมูลที่ได้จาก periodic operation และวิธีศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาแบบธรรมดามาพิจารณาร่วมกัน ซึ่งผลที่ได้จากการวิเคราะห์ดังกล่าวจะให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาและพารามิเตอร์ที่มีความน่าเชื่อถือในการนำไปใช้งานมากกว่าการวิเคราะห์โดยอ้างอิงผลการทดลองที่ได้จากการทดลองใดเพียงการทดลองเดียวเท่านั้น

Output ที่ได้จากโครงการ

1. ผลงานตีพิมพ์

1.1 วารสารวิชาการภายในประเทศ

ชื่อเรื่อง จลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินา (Preliminary Kinetics of CO+NO Reaction Over Rh/Al_2O_3)

ชื่อวารสาร วิศวสารลาดกระบัง

สถานภาพ ตีพิมพ์แล้วในฉบับ ปีที่ 22 ฉบับที่ 3 เดือนกันยายน 2548

1.2 วารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ชื่อเรื่อง Application of bang-bang periodic operation to kinetic study for heterogeneous catalytic reaction: NO-CO reaction over Rh/Al_2O_3

ชื่อวารสาร Applied Catalysis A: General

สถานภาพ จัดส่งต้นฉบับเพื่อการตีพิมพ์ (submitted)

2. นักวิจัยรุ่นใหม่ คือ นางสาวรัตนาภร ยวงสวัสดิ์ กำลังทำงานวิจัยต่อเนื่องในระดับปริญญาโทอยู่ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ภาคผนวก

ISSN 0125-1724

วิศวสาร

ลาดกระบัง

คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

LADKRABANG ENGINEERING JOURNAL

Volume 22 Number 3 September 2005

จลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมบนอะลูมินา

Preliminary Kinetics of CO+NO Reaction over Rh/Al_2O_3

รัตนาภร ยวงสวัสดิ์* ดวงกมล ณ ระนอง* ประกอบ กิจไชยา* และ Takashi Aida**

*ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

**Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไนตริกออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมที่มีอะลูมินาเป็นตัวรองรับ โดยทำการทดลองเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัว ณ อุณหภูมิ 150 °C เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบเบดบรรจุซึ่งภายในมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ 0.15 g ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองที่ทำการศึกษาอยู่ในช่วง C_{CO} = 0.0409 – 0.2454 mol·m^{-3} และ C_{NO} = 0.0204 – 0.1431 mol·m^{-3} ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอันดับปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 0 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีค่าเท่ากับ 0.45 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ จากนั้นจึงนำข้อมูลเกี่ยวกับ Infrared spectroscopy ของปฏิกิริยาที่มีผู้รายงานไว้มาพิจารณาประกอบเพื่อนำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม

Abstract

The preliminary kinetics of CO+NO reaction over Rh/Al_2O_3 has been investigated based on the steady-state rate measurement. The experiment was performed at 150 °C using a packed-bed reactor which contained 0.15 g of the catalyst. Concentration of the two reactants were varied in the ranges of C_{CO} = 0.0409 – 0.2454 mol·m^{-3} and C_{NO} = 0.0204 – 0.1431 mol·m^{-3}. The experimental result showed that the orders of the reaction were 0 and 0.45 with respect to the concentration of CO and NO, respectively. Finally, an appropriate mechanism was proposed for the reaction based on the experimental result and infrared spectroscopy information reported in literatures.

1. บทนำ

ปริมาณการใช้รถยนต์ที่เพิ่มสูงขึ้นในแต่ละปีส่งผลให้ปัญหามลภาวะทางอากาศรุนแรงขึ้น ดังนั้นจึงได้มีการคิดค้นและพัฒนาระบบบำบัดไอเสียขึ้นเพื่อลดระดับความเป็นพิษของแก๊สที่ถูกปล่อยออกจากเครื่องยนต์ลงให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามทาง (Three-way catalyst) ที่มีพลาตินัม (Pt), โรเดียม (Rh) และพาลาเดียม (Pd) เป็นองค์ประกอบหลัก ทำหน้าที่ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพร้อมกัน ดังสมการ

$$CO + NO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$$

$$C_mH_n + (m + \frac{1}{2}n)O_2 \rightarrow \frac{1}{2}H_2O + m\,CO_2$$

โรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO สูง แต่มีราคาแพงเมื่อเทียบกับพลาตินัมและพาลาเดียม ดังนั้นจึงได้มีการพยายามศึกษาพฤติกรรมต่าง ๆ สำหรับปฏิกิริยานี้โดยใช้โรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้เป็นแนวทางในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาสามทางให้มีประสิทธิภาพในการใช้งานสูงสุด

จากการสำรวจข้อมูลในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO บนตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมทั้งที่เป็นแบบผลึกชนิดเดียว (single crystal) และที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบมีตัวรองรับ (supported metal) [1-4] พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยานี้ คือ N_2O, N_2 และ CO_2 โดยปฏิกิริยาย่อยที่อาจเกิดขึ้นได้ทั้งหมด คือ

$$CO + s \rightleftharpoons CO_a \quad (1)$$

$$NO + s \rightleftharpoons NO_a \quad (2)$$

$$CO_a + NO_a \longrightarrow CO_2 + N_a + s \quad (3)$$

$$CO + NO_a \longrightarrow CO_2 + N_a \quad (4)$$

$$CO_a + NO \longrightarrow CO_2 + N_a \quad (5)$$

$$2NO_a \longrightarrow N_2 + 2O_a \quad (6)$$

$$2\,NO_a \longrightarrow N_2O + O_a + s \quad (7)$$

$$NO_a + s \longrightarrow N_a + O_a \quad (8)$$

$$NO_a + N_a \longrightarrow N_2O + 2s \quad (9)$$

$$NO_a + N_a \longrightarrow N_2 + O_a + s \quad (10)$$

$$2N_a \longrightarrow N_2 + 2s \quad (11)$$

$$CO_a + O_a \longrightarrow CO_2 + 2s \quad (12)$$

นอกจากนี้ยังพบว่าโครงสร้างและประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ยังส่งผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาด้วย

ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาทาง Infrared spectroscopy ของปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO บนโรเดียม [1-3] แสดงให้เห็นว่าสปีชีส์ที่พบบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีทั้ง NO และ CO โดย NO ถูกดูดซับได้ 2 รูปแบบ คือ แบบเชิงเส้น ($Rh{-}NO^{\delta+}$, $Rh{-}NO$ และ $Rh{-}NO^{\delta-}$) และแบบ dinitrosyl ($Rh(NO)_2$) ส่วน CO ถูกดูดซับได้ 3 รูปแบบ คือ แบบเชิงเส้น ($Rh{-}CO$) แบบบริดจ์ (Rh_2CO) และแบบ gem-dicarbonyl ($Rh(CO)_2$)

2. วัตถุประสงค์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO บน Rh/Al_2O_3 โดยทำการทดลองเพื่อวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะคงตัวและวิเคราะห์ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้จาก Infrared spectroscopy ที่ได้มีผู้รายงานไว้มาประกอบการพิจารณาเพื่อเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยา

3. การทดลอง

3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/Al_2O_3 (1% โดยน้ำหนัก, ขนาด 60-80 mesh) ถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังโดยใช้สารละลายของ $RhCl_3{\cdot}3H_2O$ และการปรับสภาพถูกทำที่อุณหภูมิ 450°C โดยแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ ออกซิเดชันด้วยแก๊สออกซิเจน แล้วจึงรีดักชันต่อด้วยแก๊สไฮโดรเจน

3.2 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ปฏิบัติการภายใต้สภาวะอนุพันธ์ (Differential condition) ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.15 g

สารตั้งต้นทั้งสองถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ในช่วงของความเข้มข้นต่างๆ ดังนี้คือ C_{CO}= 0.0409 – 0.2454 $mol{\cdot}m^{-3}$ และ C_{NO}= 0.0204 – 0.1431 $mol{\cdot}m^{-3}$ และใช้แก๊สฮีเลียมสำหรับปรับความเข้มข้น อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 150 °C อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นเท่ากับ $8.33 \times 10^{-7}\ m^3{\cdot}s^{-1}$

ก่อนเริ่มทำการทดลองทุกครั้งจะทำการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 450 °C ดังนี้ คือ ออกซิไดส์ด้วยแก๊สออกซิเจน จากนั้นรีดิวส์ด้วยแก๊สไฮโดรเจน

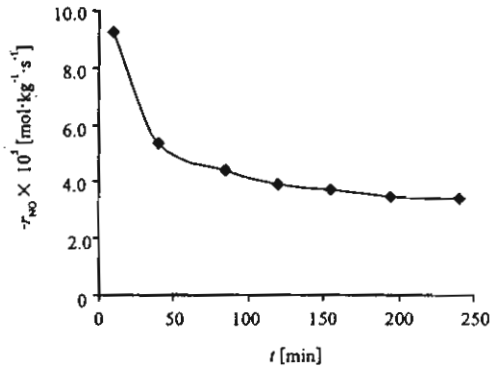
ความเข้มข้นของแก๊สผสมที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph) ที่มีตัวตรวจวัดแบบนำความร้อน (TCD)

และมีคอลัมน์แยกสาร 2 ชนิด (Porapak Q สำหรับแยก N_2O, CO_2 และ Molecular sieve 5A สำหรับแยก NO, CO, N_2) ต่ออนุกรมกันโดยมีคอลัมน์เปล่าอยู่ระหว่างกลาง อัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณจากจำนวนโมลของ NO ที่ถูกใช้ไปต่อหน่วยเวลาต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ

$$-r_{NO} = \frac{X_{NO} C_{NO,in} v_0}{\Delta W} \qquad (13)$$

4. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

รูปที่ 1 แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มมีค่าคงที่เมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 120 นาที งานวิจัยนี้จึงถือว่าระบบเข้าสู่สภาวะคงตัวเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 120 นาที และนำข้อมูลอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ เวลานี้มาใช้ในการวิเคราะห์ผลต่อไป



รูปที่ 1 แสดงการเปลี่ยนแปลงความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาตามเวลา (C_{NO}= 0.0204 mol·m^{-3} และ C_{CO}= 0.0409 mol·m^{-3})

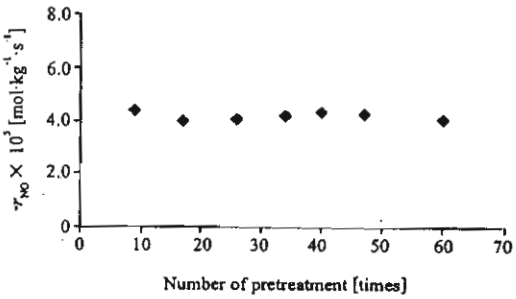
4.1 ผลของการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองเพื่อวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาต้องมีความว่องไวคงที่หรือมีการเสื่อมสภาพน้อยมากในระหว่างที่ใช้งาน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเริ่มทำการทดลองทุกครั้ง รูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่าจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพมีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย (ค่าความผิดพลาดไม่เกิน ±4.35%) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าวิธีและสภาวะที่เลือกใช้ในการฟื้นฟูสภาพมีความเหมาะสมและผลการทดลองที่ได้เหมาะที่จะนำมาวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

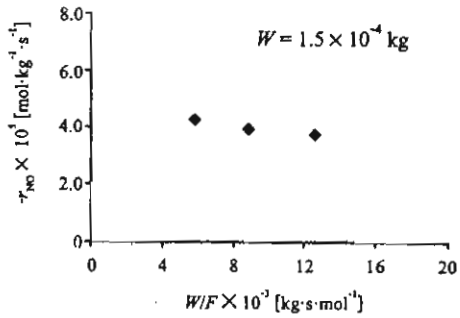
4.2 ผลของอัตราการไหลรวมของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากผลการทดลองในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างคงที่แม้ว่าอัตราส่วนระหว่าง *W/F* เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าในช่วงที่ทำการทดลองการถ่ายเทมวลสารผ่านชั้นฟิล์มรอบนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้น้อยมาก ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อัตราการไหลรวมเท่ากับ 8.33 × 10^{-7} m^3·s^{-1} ในการทดลองเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่อไป

นอกจากนี้เมื่อทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กกว่า 80 mesh อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง จึงสรุปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 60-80 mesh มีขนาดเล็กพอที่จะทำให้สามารถละทิ้งผลของการถ่ายเทมวลสารภายในอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาได้



รูปที่ 2 แสดงผลของจำนวนครั้งของการฟื้นฟูสภาพต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (C_{NO}= 0.0204 mol·m^{-3}, C_{CO}= 0.0409 mol·m^{-3})

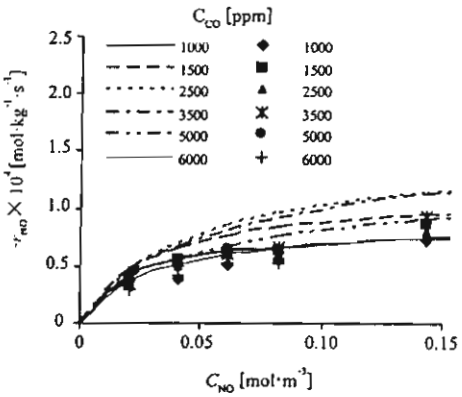


รูปที่ 3 แสดงผลของอัตราการไหลของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา (C_{NO}= 0.0204 mol·m^{-3}, C_{CO}= 0.0409 mol·m^{-3})

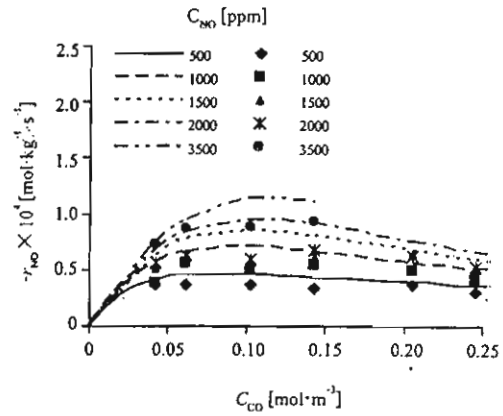
4.3 ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

รูปที่ 4 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ NO ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นของ CO คงที่ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของ NO และจากความชันของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln $-r_{NO}$ และ ln C_{NO} (รูปที่ 6) สามารถหาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ NO ได้เท่ากับ 0.42

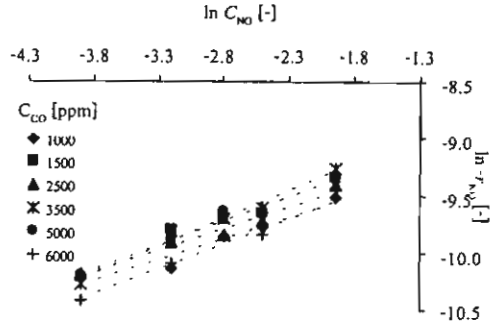
รูปที่ 5 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ CO ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของ NO คงที่ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างคงที่ แม้ว่าความเข้มข้นของ CO จะเปลี่ยนแปลงในช่วงที่ทำการทดลอง และจากความชันของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln $-r_{NO}$ และ ln C_{CO} (รูปที่ 7) หาอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ CO ได้เท่ากับ 0.03 จึงสามารถเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นได้ดังนี้



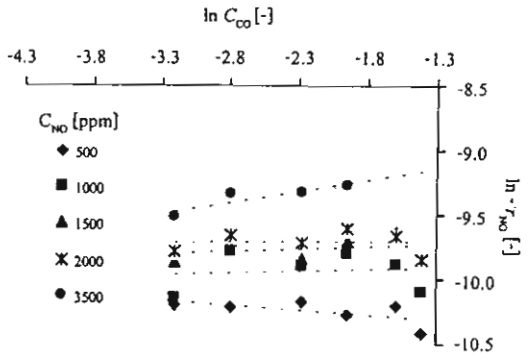
รูปที่ 4 แสดงผลของความเข้มข้นของ NO ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของ CO คงที่ (สัญลักษณ์แทนค่าจากการทดลอง; เส้นแทนค่าจากการคำนวณจากกลไกแบบII)



รูปที่ 5 แสดงผลความเข้มข้นของ CO ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความเข้มข้นของ NO คงที่ (สัญลักษณ์แทนค่าจากการทดลอง; เส้นแทนค่าจากการคำนวณจากกลไกแบบII)



รูปที่ 6 แสดงอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของNO เมื่อความเข้มข้นของ CO คงที่



รูปที่ 7 แสดงอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของCO เมื่อความเข้มข้นของ NO คงที่

$$-r_{NO} = k\, C_{NO}^{0.42}\, C_{CO}^{0.03} \qquad (14)$$

จากนั้นเมื่อนำอันดับปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราในสมการที่ (14) ไปใช้เป็นค่าเริ่มต้นเพื่อคำนวณค่าที่ถูกต้องมากขึ้น โดยวิธี Nonlinear regression จะได้ Power rate law ดังสมการที่ (15)

$$-r_{NO} = 2.146 \times 10^{-4}\, C_{NO}^{0.45}\, C_{CO}^{0} \qquad (15)$$

4.4 การเลือกกลไกการเกิดปฏิกิริยา

กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO บน Rh/Al_2O_3 ถูกเสนอขึ้นโดยใช้ข้อมูลจากการศึกษาเกี่ยวกับ

Infrared spectroscopy โดยอยู่ภายใต้สมมติฐานที่ว่าอัตราการดูดซับและการคายซับของสารตั้งต้นเกิดขึ้นเร็วมากเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาในขั้นอื่น ดังนั้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการดูดซับของสารตั้งต้นทั้งสองจึงอยู่ภายใต้สภาวะสมดุล ดังสมการ

$$CO + s \rightleftharpoons CO_s \quad (1)$$

$$NO + s \rightleftharpoons NO_s \quad (2)$$

สำหรับขั้นการทำปฏิกิริยากันโดยตรงระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองชนิดอาจเกิดได้ 3 รูปแบบ ดังนี้ คือ

[I] $CO_s + NO_s \rightarrow CO_2 + N_s + s$ (3)

[II] $CO + NO_s \rightarrow CO_2 + N_s$ (4)

$CO_s + NO \rightarrow CO_2 + N_s$ (5)

[III] $CO_s + NO_s \rightarrow CO_2 + N_s + s$ (3)

$CO + NO_s \rightarrow CO_2 + N_s$ (4)

$CO_s + NO \rightarrow CO_2 + N_s$ (5)

ผลงานวิจัยที่ผ่านมา [2] ชี้ให้เห็นว่าการเกิดของ N_2O เป็นไปตามสมการที่ (9) และการเกิดของ N_2 เป็นไปตามสมการที่ (11)

$$NO_s + N_s \rightarrow N_2O + 2s \quad (9)$$

$$2N_s \rightarrow N_2 + 2s \quad (11)$$

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงนำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าน่าจะอธิบายพฤติกรรมของปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO บน Rh/Al_2O_3 ได้ 3 กลไก คือ กลไก I Langmuir-Hinshelwood (L-H) mechanism ประกอบด้วยปฏิกิริยาที่ (1), (2), (3), (9) และ (11) กลไก II Eley-Rideal (E-R) mechanism ประกอบด้วยปฏิกิริยาที่ (1), (2), (4), (5), (9) และ (11) กลไก III L-H + E-R mechanism ประกอบด้วยปฏิกิริยาที่ (1), (2), (3), (4), (5), (9) และ (11) สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละกลไกแสดงดังตารางที่ 1

จากการลองปรับค่าคงที่ต่างๆ ในสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละกลไก เพื่อให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุด พบว่ามีเพียงสมการของกลไกที่ II เท่านั้น ที่เมื่อนำไปคำนวณหาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาแล้วให้ค่าที่ใกล้เคียงกับผลการทดลอง โดยผลที่ได้จากการคำนวณได้ถูกแสดงเปรียบเทียบกับผลการทดลองในรูปที่ 4 และ 5 ตารางที่ 2 แสดงตัวแปรและค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นที่ใช้ในการคำนวณ

ตารางที่ 1 สมการแสดงอัตราเร็วที่ได้จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 3 แบบ

สมการ - อัตราเร็ว / ค่าคงที่	[I] $-r_{NO} = n(k_3\theta_{NO}\theta_{CO} + k_9\theta_{NO}\theta_N)$	[II] $-r_{NO} = 2n(k_{11}\theta_N^2 + k_9\theta_{NO}\theta_N)$	[III] $-r_{NO} = 2n(k_{11}\theta_N^2 + k_9\theta_{NO}\theta_N)$
θ_{NO}	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$
θ_{CO}	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$
θ_N	$\theta_v\alpha$	$1-(K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO} + 1)\theta_v$	$1-(K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO} + 1)\theta_v$
θ_v	$\frac{1}{(A+\alpha^*)^2}$	$\frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$	$\frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$
a	-	$A^2k_{11} - 2Ak_9K_{NO}C_{NO}$	$A^2k_{11} - 2Ak_9K_{NO}C_{NO} - 2k_3K_{NO}K_{CO}C_{NO}C_{CO}$
b	-	$2k_9K_{NO}C_{NO} - 2Ak_{11} - 2k_4K_{CO}C_{CO}C_{NO} - 2k_5K_{NO}C_{NO}C_{CO}$	$2k_9K_{NO}C_{NO} - 2Ak_{11} - 2k_4K_{CO}C_{CO}C_{NO} - 2k_5K_{NO}C_{NO}C_{CO}$
c	-	k_2	k_2
A	$1 + K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO}$	$1 + K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO}$	$1 + K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO}$

$$* \alpha = \frac{\sqrt{(k_9K_{NO}C_{NO})^2 + 4k_3k_{11}K_{NO}K_{CO}C_{NO}C_{CO}} - k_9K_{NO}C_{NO}}{2k_{11}}$$

ตารางที่ 2 ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสม

K_{NO}	400	$m^3 \cdot mol^{-1}$
K_{CO}	194	$m^3 \cdot mol^{-1}$
k_4	0.042	s^{-1}
k_5	0.042	s^{-1}
k_9	0.001	s^{-1}
k_{11}	0.015	s^{-1}
n	0.0201	$mol \cdot kg^{-1}$

5. สรุป

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Rh/Al_2O_3 พบว่า อันดับการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 0 และ 0.45 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของ CO และ NO ตามลำดับ และกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Eley-Rideal mechanism ซึ่งขั้นตอนการทำปฏิกิริยากันโดยตรงของสารตั้งต้นเกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับกับสารตั้งต้นอีกชนิดหนึ่งที่อยู่ในสภาวะแก๊สสามารถอธิบายผลการทดลองได้ในช่วงที่ทำการศึกษา

ในการศึกษาขั้นต่อไปเพื่อประมาณค่าคงที่อัตราของแต่ละปฏิกิริยาย่อยของกลไกนี้สามารถทำได้โดยนำข้อมูลจลนพลศาสตร์เบื้องต้นที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปใช้ร่วมกับเทคนิคการศึกษาพฤติกรรมของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไม่คงตัว สมการแสดงอัตราเร็วที่ได้จะมีความน่าเชื่อถือและเหมาะสมสำหรับนำไปอธิบายพฤติกรรมของระบบภายใต้สภาวะที่ใกล้เคียงกับการใช้งานจริงได้มากขึ้น

6. สัญลักษณ์

$-r_{NO}$ อัตราการเกิดปฏิกิริยา $[mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}]$

X_{NO} ค่าการแปลงผันทางเคมีของ NO [-]

C_i ความเข้มข้นของสาร i $[mol \cdot m^{-3}]$

$C_{NO,in}$ ความเข้มข้นของ NO ที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์ $[mol \cdot m^{-3}]$

v_0 อัตราการไหลรวมของสารตั้งต้น $[m^3 \cdot s^{-1}]$

W น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา [kg]

F อัตราการไหลเชิงโมล $[mol \cdot s^{-1}]$

θ_i สัดส่วนของสาร i ที่อยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา [-]

k_j ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาย่อย j $[s^{-1}]$

K_i ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับของสาร i $[m^3 \cdot mol^{-1}]$

n ปริมาณตำแหน่งที่ว่องไวต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา $[mol \cdot kg^{-1}]$

v ตำแหน่งว่องไวที่ว่าง

i NO, CO, N

7. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (เลขที่โครงการ MRG4680085) และคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

8. เอกสารอ้างอิง

[1] F. Solymosi and J. Sarkany. "An infrared study of the surface interaction between NO and CO on Rh/Al_2O_3 catalyst." Application of Surface Science, vol.3, 1978. pp. 68-82.

[2] H. Permana, K. Y. Simon Ng, C. H. F. Peden, S. J. Schmieg, D. K. Lambert and D. N. Belton. "Adsorbed Species and Reaction Rates for NO-CO over Rh (111)." Journal of Catalysis, vol.164, 1996. pp. 194-206.

[3] D. Na-Ranong 2002. "NO-CO Reaction over Noble Metal Catalysts Under Periodic Operation." Ph.D. Thesis of Tokyo Institute of Technology.

[4] P. Granger, C. Dujardin, J. F. Paul and G. Leclercq. "An overview of kinetic and spectroscopic investigations on three-way catalysts: mechanistic aspects of the CO+NO and $CO+N_2O$ reactions." Journal of Molecular Catalysis A, vol.228, 2004. pp. 241-253.

[5] V. P. Zhdanov and B. Kasemo "Mechanism and kinetics of the NO-CO reaction on Rh." Surface Science Report, vol. 29, 1997. pp.31-90.

Application of bang-bang periodic operation to kinetic study for heterogeneous catalytic reaction: NO-CO reaction over Rh/Al_2O_3

Duangkamol Na-Ranong[a,*], Ratanaporn Yuangsawad[a], Prakob Kitchaiya[a] and Takashi Aida[b]

[a]*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,*

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520 Thailand

[b]*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology,*

O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

Abstract

A bang-bang periodic operation was applied together with a conventional steady-state rate measurement in order to study the kinetics of NO-CO reaction over Rh/Al_2O_3 at 150 °C. Steady-state rate data showed that the reaction order was 0.03 with respect to CO concentration and 0.45 with respect to NO concentration. Under the bang-bang periodic condition, deformation of NO concentration wave resulting from strong adsorption of NO and CO was observed at the outlet of the packed-bed reactor. Three plausible mechanisms those can explain strong adsorption of reactants with insignificant self-inhibition effect on the rate were proposed. Discrimination of the mechanisms was performed according to the results obtained at the steady-state as well

as under the periodic condition. Kinetic parameters of the mechanism satisfied the experimental results were then determined by fitting the calculated relation between $-r_{NO}$ vs. reactant concentration and the NO concentration wave with the experimental ones. Finally, reliability of the model was evaluated by simulating performance of the reaction under other periodic conditions using the selected mechanism and its determined parameters.

Keywords: Kinetics, Heterogeneous catalytic reaction, Rate parameter, NO-CO reaction, Rhodium, Periodic operation

1. Introduction

NO-CO reaction over noble metal catalysts has been widely investigated for several decades since it is an important reaction occurring in an automotive catalytic converter. Muraki and Fujitani [1] studied periodic performance of several noble metal catalysts for the reaction. They found that in a low temperature region, when NO and CO were alternatively introduced into a reactor, time-average conversion of NO was remarkably enhanced for Pt whereas it was insignificantly influenced by the

*Corresponding author: Tel.&Fax.: +66-2-739-2418, E-mail: knduangk@kmitl.ac.th

operation for Rh. These different behaviors were explained correlated to the degree of alleviation of CO self-poisoning for the catalysts by the operation. Our previous work has also shown an interesting result that the periodic performance of a two-stage catalyst bed reactor used for the reaction depended remarkably on the order of the catalysts placed inside [2]; the reactor having Pt/Al_2O_3 at the inlet- and Rh/Al_2O_3 at the outlet-side gave higher time-average conversion of NO than the reverse packed one. In order to clarify these phenomena, a suitable reaction mechanism with adequate kinetic parameters for each catalyst is necessity.

Information on kinetics of NO-CO reaction over rhodium catalyst have been reviewed by Zhdanov [3]. There are several mechanisms proposed in the literature and the kinetics of this reaction seems to be sensitively depended on types of the catalyst used and ranges of the investigated condition. Although there are some arguments in details of each mechanism, all the proposed mechanisms were discussed based on reversible adsorptions of NO and CO at steady-state. Several reaction pathways were proposed for the formation of products. Surface reaction presented in the literature could be summarized as the followings.

$$NO + s \rightleftharpoons NO\text{-}s \qquad (1)$$

$$CO + s \rightleftharpoons CO\text{-}s \qquad (2)$$

$$CO\text{-}s + NO\text{-}s \rightarrow CO_2 + N\text{-}s + s \quad (3)$$

$$CO + NO\text{-}s \rightarrow CO_2 + N\text{-}s \quad (4)$$

$$CO\text{-}s + NO \rightarrow CO_2 + N\text{-}s \quad (5)$$

$$2\ NO\text{-}s \rightarrow N_2 + 2\ O\text{-}s \quad (6)$$

$$2\ NO\text{-}s \rightarrow N_2O + O\text{-}s + s \quad (7)$$

$$NO\text{-}s + s \rightarrow N\text{-}s + O\text{-}s \quad (8)$$

$$NO\text{-}s + N\text{-}s \rightarrow N_2O + 2\ s \quad (9)$$

$$NO\text{-}s + N\text{-}s \rightarrow N_2 + O\text{-}s + s \quad (10)$$

$$2\ N\text{-}s \rightarrow N_2 + 2\ s \quad (11)$$

$$CO\text{-}s + O\text{-}s \rightarrow CO_2 + 2\ s \quad (12)$$

Unfortunately, we could not find the mechanism with kinetics parameters which could predict the above mentioned periodic behaviors of the rhodium catalyst.

Our previous work [4] have showed that application of bang-bang periodic operation was an effective method for studying kinetics of somewhat complicated system such as NO-CO reaction over Pt/Al_2O_3. Rh has similar adsorption characteristic with Pt; NO and CO are strongly adsorbed onto the catalytic site, the proposed technique should be, therefore, effective for the kinetics study for NO-CO reaction over Rh/Al_2O_3, as well. However, some evidences from infrared spectroscopic study [5, 6]

showed that several types of adsorbed species which could not be observed on Pt site (e.g. $Rh(NO)_2$, $Rh(CO)_2$ and NO-Rh-CO) are formed on Rh site. The existence of these twin species could lead to complicated reaction path for the reaction over Rh.

In this work, we applied the bang-bang periodic operation to study the kinetics of NO-CO reaction over Rh/Al_2O_3 at 150°C. Based on the obtained results, an adequacy of this technique for studying kinetics of a complicated heterogeneous catalytic reaction was discussed.

2. Experimental

A catalyst, 1wt%Rh/Al_2O_3, was prepared by impregnation method using a γ-alumina (JRC-ALO-4, Catalyst Society of Japan, 60-80 mesh) and an aqueous solution of rhodium trichloride ($RhCl_3 \cdot 3H_2O$) as a precursor. The procedure was similar to the one employed for the preparation of 1wt% Pt/Al_2O_3 in our previous work [7] except that the Rh/Al_2O_3 was oxidized in a flow of oxygen at 450°C for 3 h and subsequently reduced in a flow of hydrogen at 500°C for 3 h. Before each reaction test, the catalyst was pretreated at 450°C in flowing of pure oxygen for 1 h and then of pure hydrogen for 1 h.

An apparatus was the same as the one employed in our previous work [7]. The rate of reaction was measured at steady-state using a fixed-bed reactor packed with 0.15

g of the Rh/Al_2O_3 catalyst. The reaction temperature was 150 °C and the total flow rate of the feed was 50 $ml \cdot min^{-1}$ (8.33×10^{-7} $m^3 \cdot s^{-1}$). The tested range of reactant concentration was 0.0204 to 0.1431 $mol \cdot m^{-3}$ (500-3000 ppm) for NO and 0.0409 to 0.2454 $mol \cdot m^{-3}$ (1000-6000 ppm) for CO. Concentration of NO was measured online using a NO_X analyzer (NOA–7000, Shimadzu). Concentration of other gases in the effluent of the reactor was measured using a gas chromatograph with two packing materials connected in series; porapak Q and molecular sieve 5A. The rate of reaction ($-r_{NO}$) was calculated from the overall rate of NO reduction.

Bang-bang periodic operation was conducted by alternately feeding the reactants into the fixed-bed reactor. Concentration of each reactant in the feed was controlled as a square wave with $\overline{C}_{NO}$ = 0.0446 $mol \cdot m^{-3}$ and $\overline{C}_{CO}$ = 0.223 $mol \cdot m^{-3}$ by digital mass flow controller. Split of NO (s_{NO}) was 0.5 and the phase lag was π radian. The cycling period (τ) varied in the range of 30-180 s. The reactor packed with 0.5g of the Rh/Al_2O_3 catalyst was operated isothermally at 150 °C.

3. Results and discussion

3.1 Behaviors of the reaction under steady and periodic conditions

The steady-state rate of NO reduction was measured under differential condition. Effects of external and internal mass transfer were neglected in our kinetic analysis

since the rates insignificantly changed with the feed flow rate and size of the catalyst. Figures 1 and 2 show that the rate gradually increased with the C_{NO} and almost constant with respect to the C_{CO}. The reaction orders with respect to C_{NO} and C_{CO} calculated from the logarithmic plots in Figs. 3 and 4 were 0.42 and 0.03, respectively. The orders were then used as initial guesses for nonlinear regression analysis of a power rate law and we obtained the power rate law expressed as Eq. (13).

$$-r_{NO} = 2.146 \times 10^{-4} C_{NO}^{0.45} C_{CO}^{0.03} \tag{13}$$

The orders indicate weak self-inhibition by NO and CO over Rh/Al_2O_3. Our previous IR study [6] showed that the active sites on Rh/Al_2O_3 can simultaneously adsorb two molecules of NO as $Rh\text{-}(NO)_2$ for NO adsorption and two molecules of CO as $Rh\text{-}(CO)_2$ for CO adsorption. The existence of these twin adsorbed species indicates the possibility of the formation of NO-Rh-CO during NO-CO reaction. This should be the reason for insignificant suppression of the rate by either NO or CO even the two reactants are strongly adsorbed onto the catalytic site.

Under the bang-bang periodic condition with a period of 180 s, the pattern of C_{NO} wave at the reactor outlet deformed as illustrated by the solid line in Fig. 5. The time-average conversion of NO, $\overline{X}_{NO}$, calculated from the curve was 0.41. In the NO

feeding half-cycle, NO was observed in gas phase after a short introduction period. This pattern indicates that NO can adsorbed onto the catalytic site and/or react with CO that remains on the surface. In the CO feeding half-cycle, NO suddenly appeared in the gas phase. These important characteristics of the response curve implied strong adsorption of the two reactants [2].

3.2 Mechanism for surface reaction

Several combinations of the elementary steps shown in section 1 were considered. Since our preliminary IR observation showed small amount of isocyanate species on the catalytic surface during the reaction, the steps involving the formation and the consumption of this species were not considered. Only three plausible mechanisms those can explain both steady-state and periodic behaviors of the reaction described in section 3.1 were selected for further discussion. The number given for each elementary reaction is corresponding to that in section 1.

Mechanism *I*

$$\mathrm{NO} + \mathrm{s} \underset{k_{d,NO}}{\overset{k_{a,NO}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{NO\text{-}s} \qquad (1)$$

$$\mathrm{CO} + \mathrm{s} \underset{k_{d,CO}}{\overset{k_{a,CO}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CO\text{-}s} \qquad (2)$$

$$\mathrm{CO\text{-}s} + \mathrm{NO\text{-}s} \xrightarrow{k_3} \mathrm{CO_2} + \mathrm{N\text{-}s} + \mathrm{s} \qquad (3)$$

$$\mathrm{NO\text{-}s} + \mathrm{N\text{-}s} \xrightarrow{k_9} \mathrm{N_2O} + 2\,\mathrm{s} \qquad (9)$$

$$2\,\text{N-s} \xrightarrow{k_{11}} N_2 + 2\,\text{s} \qquad (11)$$

Mechanism *II*

$$\text{NO} + \text{s} \underset{k_{d,NO}}{\overset{k_{a,NO}}{\rightleftharpoons}} \text{NO-s} \qquad (1)$$

$$\text{CO} + \text{s} \underset{k_{d,CO}}{\overset{k_{a,CO}}{\rightleftharpoons}} \text{CO-s} \qquad (2)$$

$$\text{CO} + \text{NO-s} \xrightarrow{k_4} CO_2 + \text{N-s} \qquad (4)$$

$$\text{CO-s} + \text{NO} \xrightarrow{k_5} CO_2 + \text{N-s} \qquad (5)$$

$$\text{NO-s} + \text{N-s} \xrightarrow{k_9} N_2O + 2\,\text{s} \qquad (9)$$

$$2\,\text{N-s} \xrightarrow{k_{11}} N_2 + 2\,\text{s} \qquad (11)$$

Mechanism *III*

$$\text{NO} + \text{s} \underset{k_{d,NO}}{\overset{k_{a,NO}}{\rightleftharpoons}} \text{NO-s} \qquad (1)$$

$$\text{CO} + \text{s} \underset{k_{d,CO}}{\overset{k_{a,CO}}{\rightleftharpoons}} \text{CO-s} \qquad (2)$$

$$\text{CO-s} + \text{NO-s} \xrightarrow{k_3} CO_2 + \text{N-s} + \text{s} \qquad (3)$$

$$\text{CO} + \text{NO-s} \xrightarrow{k_4} CO_2 + \text{N-s} \qquad (4)$$

$$\text{CO-s} + \text{NO} \xrightarrow{k_5} CO_2 + \text{N-s} \qquad (5)$$

$$\text{NO-s} + \text{N-s} \xrightarrow{k_9} N_2O + \text{s} \qquad (9)$$

$$2\,\text{N-s} \xrightarrow{k_{11}} N_2 + 2\,\text{s} \qquad (11)$$

Reactions (1) and (2) represent reversible adsorption of NO and CO, respectively. In all the mechanisms, NO and CO are adsorbed on the same active site and do not dissociate by themselves. Only NO-s, CO-s and N-s were considered as adsorbed species. N_2O, N_2 and CO_2 are the products formed. N_2O is produced by the reaction between NO-s and N-s, reaction (9). N_2 is produced by the recombination of N-s, reaction (11). These three mechanisms mainly differ on 2 points; 1) the number of active site required for the reaction and 2) how the two reactants react together. For mechanism *I*, each reactant is firstly adsorbed onto an active site and the adsorbed molecules successively react together via reaction (3); Langmuir-Hinshelwood (L-H) mechanism. For mechanism *II*, the two reactants react via reactions (4) and (5). As discussed in section 3.1 that NO-Rh-CO may form during the reaction but its absorption band were not observed in IR spectrum, we write reactions (4) and (5) to represent the following two successive reactions.

$$\begin{array}{lll} \text{CO + NO-s} & \searrow^{\text{slow}} & \\ & & \text{NO-s-CO} \\ \text{CO-s + NO} & \nearrow^{\text{slow}} & \end{array} \qquad (14)$$

$$\text{NO-s-CO} \xrightarrow{\text{fast}} \text{CO}_2 + \text{N-s} \qquad (15)$$

In this point of view, reactions (4) and (5) are Eley-Redial-like steps that one of the

reactants is pre-adsorbed onto one active site (reaction (14)) and when the other comes to this site they react simultaneously (reaction (15)). Once NO-s-CO species is formed by reaction (14), it is suddenly consumed by reaction (15). Although reactions (4) and (5) may proceed with different rate, it is difficult to distinguish the difference. We, therefore, assumed that these two steps proceed with the same rate. For mechanism *III*, reactions (3), (4) and (5) were included. In other words, the rate of reaction (3) and the rate of reaction (4) or (5) are comparable and the reactants are consumed by both L-H and E-R-like mechanisms.

In order to derive the steady-state rate expression for each mechanism, equilibrium adsorption of NO and CO were assumed. The obtained rate expression for each mechanism is summarized in Table 1.

3.3 Model discrimination and parameter determination

For further analysis, the steady-state results shown in Figs. (1)-(2) and the periodic behavior shown in Fig.5 were calculated using the rate expressions in Table 1 and a plug-flow reactor model. The mass conservation equation for gas phase in the flow reactor is expressed as Eq. (16). The balances of the surface species for each mechanism are expressed in Eqs. (18) - (26).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\rho_P}{\varepsilon}(F\frac{\partial C_i}{\partial W} + r_{c,i}) \tag{16}$$

where

$$r_{c,i} = n(k_{a,i}C_i\theta_v - k_{d,i}\theta_i) \tag{17}$$

Mechanism I

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_4C_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \tag{18}$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_5C_{NO}\theta_{CO} \tag{19}$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_4C_{CO}\theta_{NO} + k_5C_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \tag{20}$$

Mechanism II

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} - k_4C_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \tag{21}$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_3\theta_{CO}C_{NO} - k_5C_{NO}\theta_{CO} \tag{22}$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_3\theta_{NO}\theta_{CO} + k_4C_{CO}\theta_{NO} + k_5C_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \tag{23}$$

Mechanism III

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_{a,NO}C_{NO}\theta_v - k_{d,NO}\theta_{NO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} - k_9\theta_{NO}\theta_N \tag{24}$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{a,CO}C_{CO}\theta_v - k_{d,CO}\theta_{CO} - k_3\theta_{CO}\theta_{NO} \tag{25}$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_3\theta_{NO}\theta_{CO} - k_9\theta_{NO}\theta_N - k_{11}\frac{\theta_N^2}{2} \tag{26}$$

By varying value of the parameters in each mechanism, all the mechanisms can reproduce the dependence of the $-r_{NO}$ on C_{NO} and C_{CO} and the important characteristics of the deformed wave of the C_{NO}. However, for mechanism *I*, we could not use the same set of the parameters to obtain good resemblance of experimental and calculated results for both the steady-state and the periodic behaviors. Therefore, mechanism *I* was discarded. Simulation using mechanism *III* could reproduce the experimental results only when k_3 was much less than k_4 ($k_3 < 10k_4$). This indicates that reaction (3) was much slower than reactions (4) and (5), and hence it is unnecessary to consider step 3 in the mechanism *III*. Therefore, mechanism *III* was also discarded.

Calculation was further performed for mechanism *II* in order to determine the rate parameter of each step. The calculation showed that the parameters affected shape of the deformed C_{NO} wave in different ways. $k_{a,NO}$, $k_{a,CO}$, $k_{d,CO}$ and k_9 mainly affected the shape of the C_{NO} wave in region *I*. The larger $k_{a,NO}$, $k_{d,CO}$ and k_9, the lower C_{NO}. C_{NO} increased more gradually when the $k_{a,CO}$ was higher. The $k_{d,NO}$ mainly affected the shape of the C_{NO} wave in region *II*; the larger $k_{d,NO}$, the higher the C_{NO}. The parameters k_4, k_5 and n affected the shape of the C_{NO} wave in both regions *I* and *II*; the larger k_4 and k_5, the higher the C_{NO} in region *I* and the lower the C_{NO} in region *II*. The

parameter n affected the shape in regions *I* and *II* with different manners; the larger n, the lower the C_{NO} in region *I* and the higher the C_{NO} in region *II*. k_{11} did not affect the shape of the C_{NO} wave.

The calculated results giving the smallest deviation ($\gamma = 0.002596$) obtained by the parameters listed in Table 2 were the best fitted and were shown in Figs. (5), (6) and (7).

3.4 Evaluation of model reliability

Figure 8 shows that $\overline{X}_{NO}$ was insignificantly affected by a cycling period of operation. The $\overline{X}_{NO}$ obtained under the periodic condition was closed to the X_{NO} obtained at steady-state ($\tau = 0$ s), even for the long period of operation. We simulated the dependence of $\overline{X}_{NO}$ on the period using mechanism *II* and found that the simulation result could reproduce the important characteristic of the experimental results shown in Fig. 8, even they were not employed for the parameter determination in section 3.3. This indicates that the mechanism and parameters obtained by analyzing the deformed pattern of the C_{NO} wave under bang-bang periodic condition as well as the effect of C_{NO} and C_{CO} on the rate at steady-state are reasonably adequate for predicting the reaction performance under both steady and unsteady conditions.

4. Conclusions

A reaction mechanism and kinetic parameters of NO-CO reaction over Rh/Al_2O_3 at 150°C were obtained from the simulations of both steady-state rate data and periodic performance. Use of the results obtained at steady-state or under periodic condition was not enough to discriminate reaction mechanisms for such a complicated reaction. The mechanism and the rate parameters obtained according to the proposed method can reproduce the important characteristic of periodic behavior of the reaction reasonably well even if those results were not used for estimating the kinetic parameters. Combination of steady and bang-bang periodic operations is an effective method for studying kinetics of such a complicated reaction.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge financial support by Thailand Research Fund (TRF) through the grant number MRG 4680085.

References

1. H. Muraki, Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 414.
2. T. Aida, D. Na-Ranong, R. Kobayashi, H. Niiyama, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 4449.
3. V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Report* 29 (1997) 31.

4. D. Na-Ranong, T. Aida, H. Niiyama, *Applied Catalysis A: General* 234 (2002) 103.

5. H. Arai, H. Tominaga, *J. Catal.* 43 (1976) 131.

6. D. Na-Ranong, T. Yoshiga, T. Aida, H. Niiyama, The proceedings of RSCE 2000.

7. D. Na-Ranong, PhD. Thesis, Tokyo Institute of Technology, 2002.

Table 1. Rate expressions for the NO-CO reaction over Rh/Al_2O_3

Model / variable	[I] $-r_{NO} = n(k_3\theta_{NO}\theta_{CO} + k_9\theta_{NO}\theta_N)$	[II] $-r_{NO} = 2n(k_{11}\theta_N^2 + k_9\theta_{NO}\theta_N)$	[III] $-r_{NO} = 2n(k_{11}\theta_N^2 + k_9\theta_{NO}\theta_N)$
θ_{NO}	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$	$K_{NO}C_{NO}\theta_v$
θ_{CO}	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$	$K_{CO}C_{CO}\theta_v$
θ_N	$\theta_v\alpha$	$1-(K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO} + 1)\theta_v$	$1-(K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO} + 1)\theta_v$
θ_v	$\frac{1}{(A+\alpha^*)^2}$	$\frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$	$\frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$
a	-	$A^2k_{11} - 2Ak_9K_{NO}C_{NO}$	$A^2k_{11} - 2Ak_9K_{NO}C_{NO} - 2k_3K_{NO}K_{CO}C_{NO}C_{CO}$
b	-	$2k_9K_{NO}C_{NO} - 2Ak_{11}$ $-2k_4K_{CO}C_{CO}C_{NO} - 2k_5K_{NO}C_{NO}C_{CO}$	$2k_9K_{NO}C_{NO} - 2Ak_{11}$ $-2k_4K_{CO}C_{CO}C_{NO} - 2k_5K_{NO}C_{NO}C_{CO}$
c	-	k_2	k_2
A	$1 + K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO}$	$1 + K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO}$	$1 + K_{NO}C_{NO} + K_{CO}C_{CO}$

$$* \alpha = \frac{\sqrt{(k_9K_{NO}C_{NO})^2 + 4k_3k_{11}K_{NO}K_{CO}C_{NO}C_{CO}} - k_9K_{NO}C_{NO}}{2k_{11}}$$

Table 2 The obtained rate parameters

$k_{a,CO}$	95	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$k_{d,CO}$	0.34	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$k_{a,NO}$	38	s^{-1}
$k_{d,NO}$	0.05	s^{-1}
k_4	0.035	s^{-1}
k_5	0.035	s^{-1}
k_9	0.0004	s^{-1}
k_{11}	0.014	s^{-1}
n	0.0205	$mol \cdot kg^{-1}$

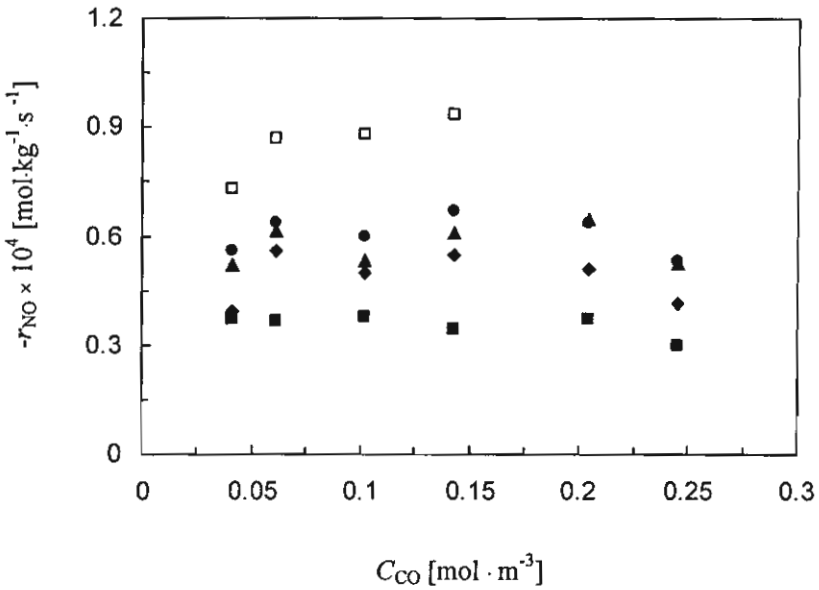


Fig. 1. Dependence of reaction rate on concentration of CO for various concentrations of NO at steady state: C_{NO} (mol·m^{-3}): 0.0204 (■); 0.0409 (◆); 0.0613 (▲); 0.0818 (●); 0.1431 (□)

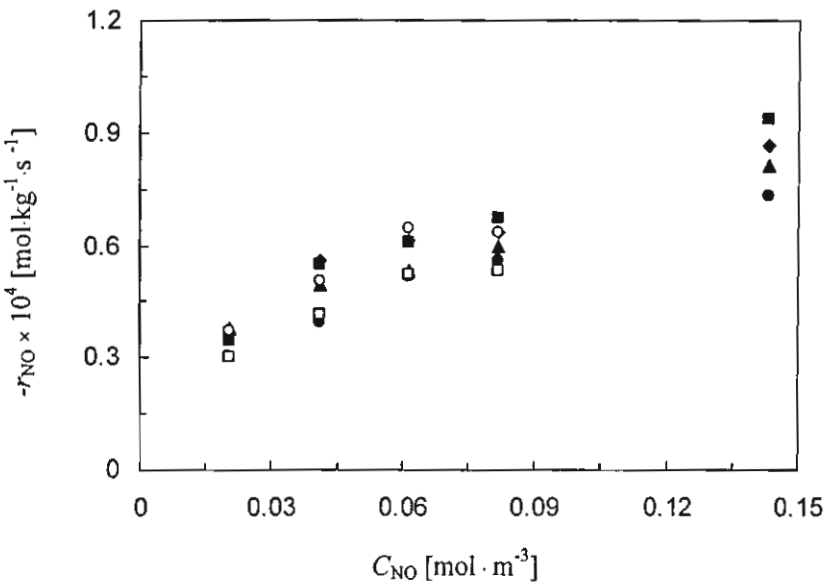


Fig. 2. Dependence of reaction rate on concentration of NO for various concentrations of CO at steady state: C_{CO} (mol·m^{-3}): 0.0409 (●); 0.0613 (◆); 0.1022 (▲); 0.1431 (■); 0.2045 (○); 0.2454 (□)

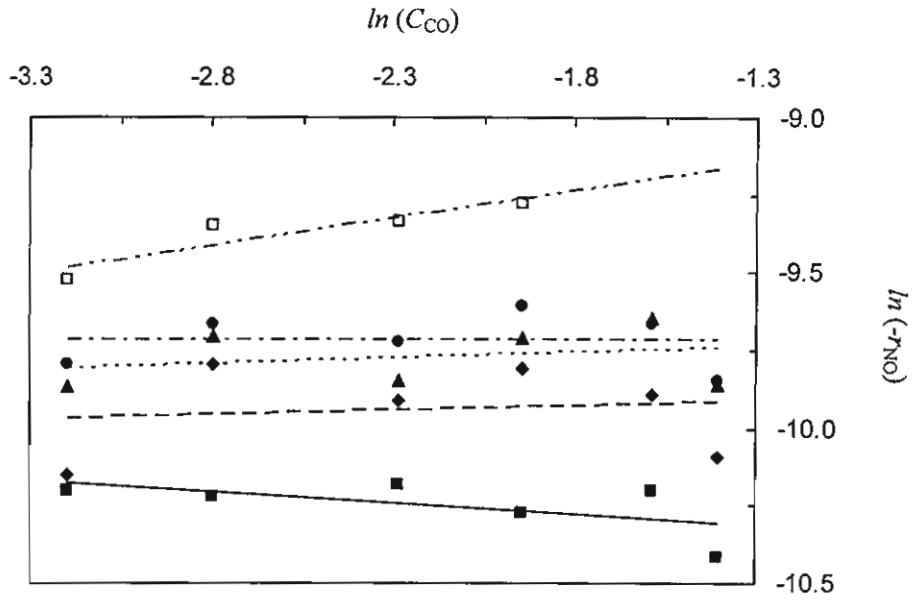


Fig. 3. Logarithmic plot of the reaction rate and CO concentration for various C_{NO} (mol·m^{-3}): 0.0204 (■, ——); 0.0409 (◆, – – –); 0.0613 (▲, - - - -); 0.0818 (●, – · – ·); 0.1431 (□, – · · –)

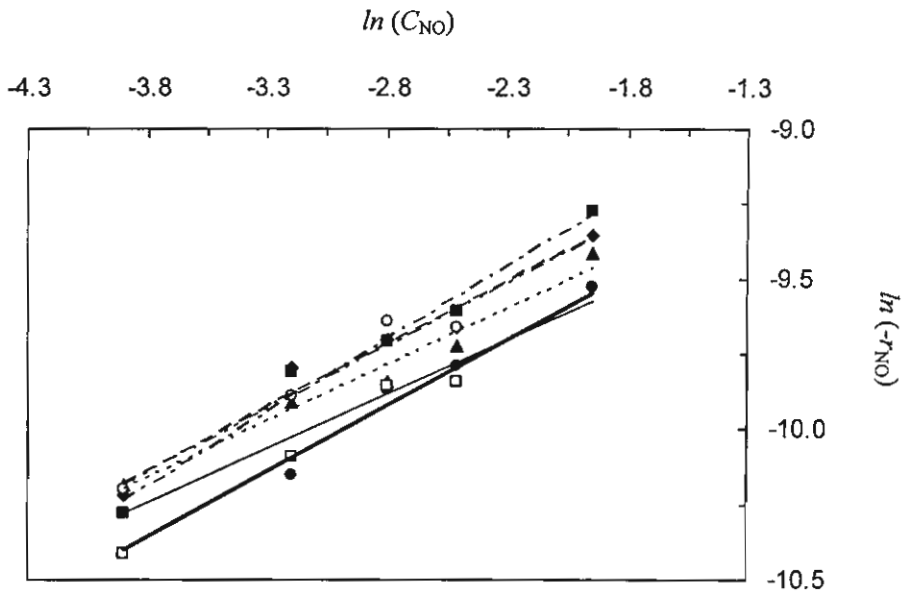


Fig. 4. Logarithmic plot of the reaction rate and NO concentration for various C_{CO} (mol·m^{-3}): 0.0409 (●, ——); 0.0613 (◆, – – –); 0.1022 (▲, - - - -); 0.1431 (■, – · – ·); 0.2045 (○, – · · –); 0.2454 (□, ——)

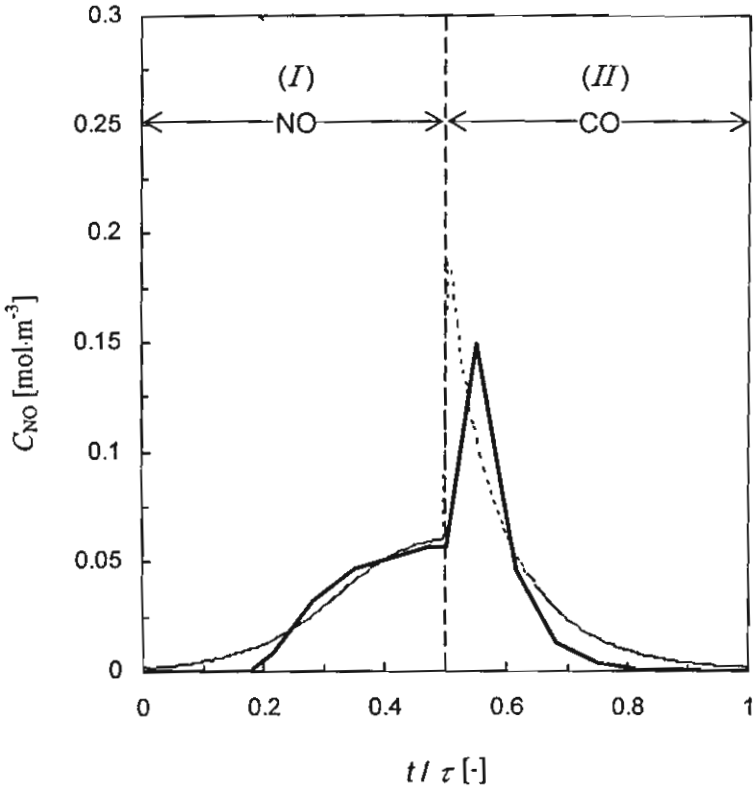


Fig. 5. NO concentration observed as a function of time on stream at outlet of the reactor: (——) experimental results; (- - - -) calculated results (Model *II*)

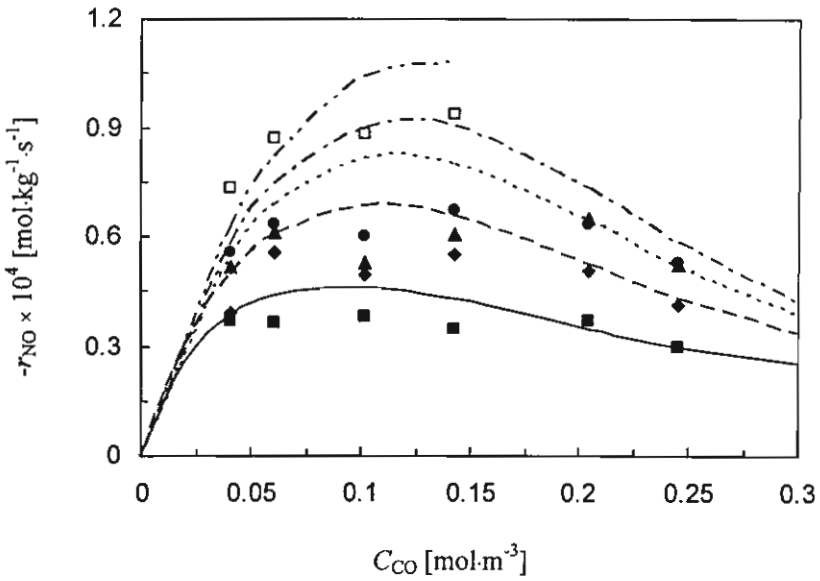


Fig. 6. Dependence of reaction rate on concentration of CO for various NO at steady state: C_{NO} (mol·m^{-3}): 0.0204 (■, ——); 0.0409 (◆, – – –); 0.0613 (▲, - - - -); 0.0818 (●, –·–·); 0.1431 (□, –··–). Plotted points were given for the experimental results. Curves were for the calculated results (Model *II*).

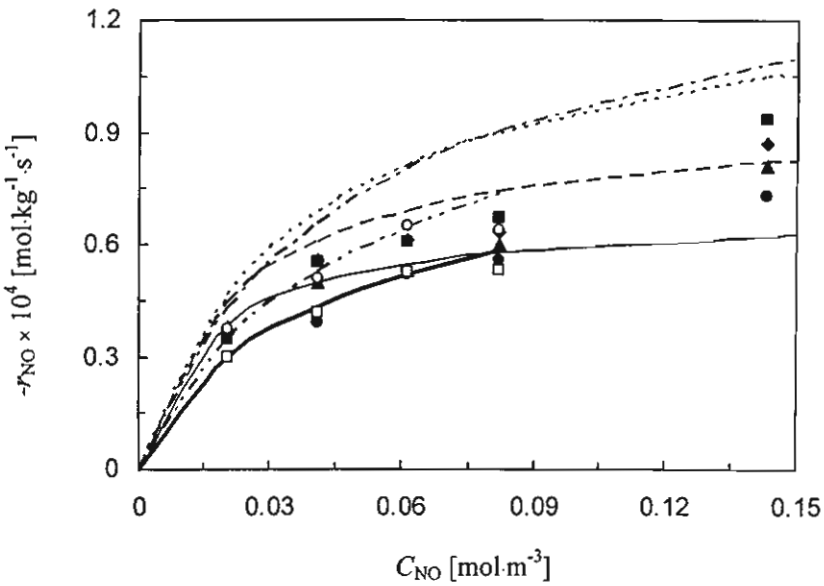


Fig. 7. Dependence of reaction rate on concentration of NO for various CO concentrations at steady state: C_{CO} (mol·m^{-3}): 0.0409 (●, ——); 0.0613 (◆, – – –); 0.1022 (▲, - - - -); 0.1431 (■, –·–·);0.2045 (○, –··–); 0.2454 (□, ——). Plotted points were given for the experimental results. Curves were for the calculated results (Model *II*).

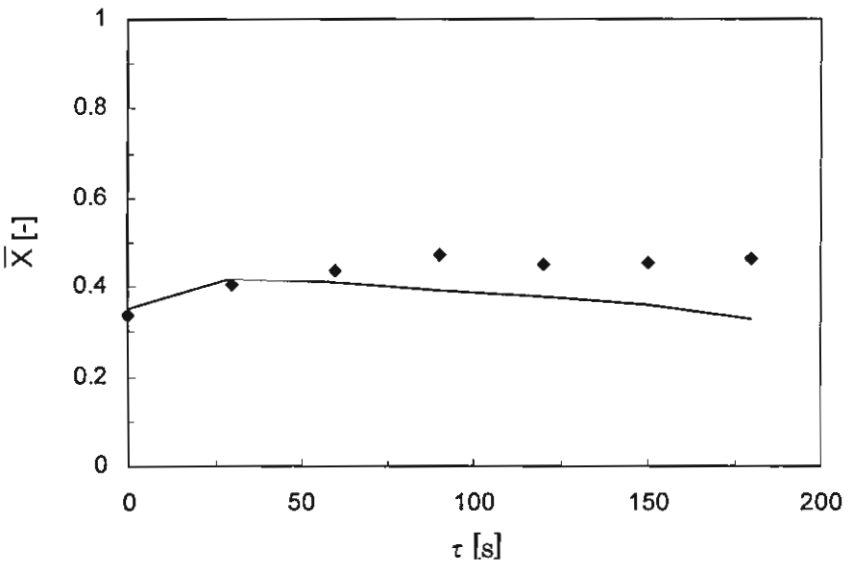
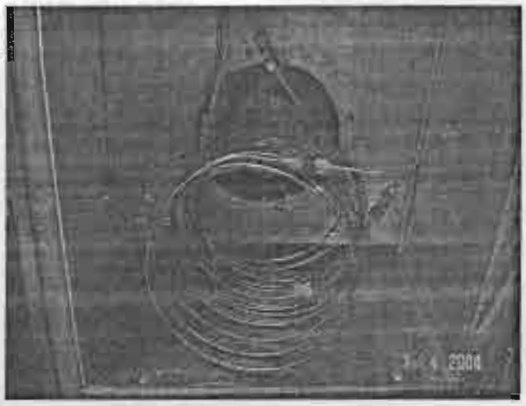


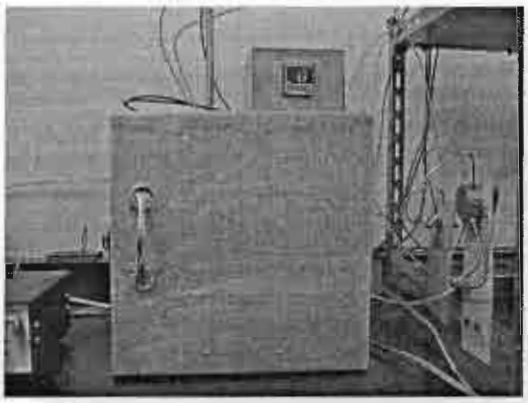
Fig. 8. Effect of cycling period on time-averaged conversion of NO: (◆) experimental results; (—) calculated results.

รูปภาพแสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ถูกสร้างขึ้นอย่างง่าย โดยมีองค์ประกอบหลักดังแสดงในรูป

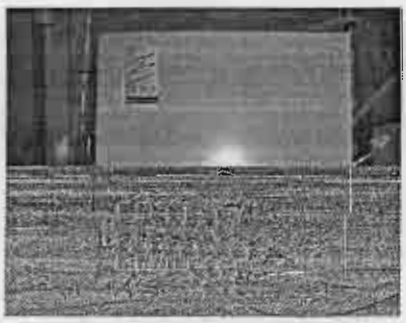


รูปที่ 1 คอลัมน์สำหรับแยกสาร



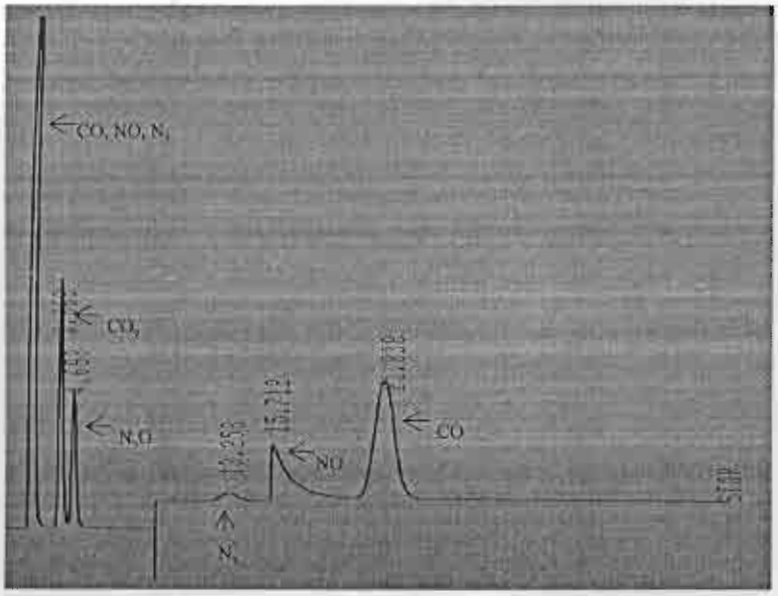
รูปที่ 2 ตู้อบสำหรับควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์

รูปที่ 3 อุปกรณ์บันทึกผล



รูปที่ 4 อุปกรณ์ตรวจวัดแบบนำความร้อนและชุดควบคุม

โครมาโทแกรมและรีเทนชันไทม์



รูปที่ 5 โครมาโทแกรมแสดงรีเทนชันไทม์ของสารต่าง ๆ ที่วัดแยกด้วยคอลัมน์ Porapak Q และ Molecular Seive 5A ที่ต่ออนุกรมกัน