บทที่ 5
สรุปผลการทดลอง

<u>สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์ ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนอลูมินา (CuO/Al_2O_3) ที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ค่าต่างๆ กัน</u>

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองในหัวข้อ 1 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ออกไซด์บนอลูมินา ที่มีปริมาณคอปเปอร์ออกไซด์ 10% จะให้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงที่สุด ในทุกอุณหภูมิที่ทำการทดลอง โดยมีค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์ต่ำสุดและสูงสุดเท่ากับ 0.7786 และ 0.9613 ที่อุณหภูมิ 200 และ 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

<u>สภาวะขจัดผลความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อน ระหว่างบรรยากาศของของไหลกับผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา</u>

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองในหัวข้อ 2 พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์กับตัวประกอบเวลามีลักษณะเป็นเส้นโค้ง โดยการทดลอง 2 ชุดที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหนักไม่เท่ากัน พบว่าการทดลองทั้ง 2 ชุดให้ความสัมพันธ์เป็นเส้นโค้งทับกันที่ช่วงตัวประกอบเวลาเท่ากับ 0 ถึง 0.31 g cat. hr. / mole feed และเส้นโค้งไม่ทับกันที่ช่วงตัวประกอบเวลามากกว่า 0.31 g cat. hr. / mole feed โดยการทดลองในชุดที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนักมาก มีสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์มากกว่าการทดลองชุดที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยที่ตัวประกอบเวลาเท่ากัน เนื่องจากที่ตัวประกอบเวลามาก ความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนมีค่ามาก จึงมีผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย อัตราการไหลของสารตั้งต้นต่ำ ทำให้ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารตั้งต้นระหว่างบรรยากาศของของไหลกับผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยามีมากขึ้น ไนโตรเจนออกไซด์จึงทำปฏิกิริยาได้น้อย สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์จึงต่ำกว่าการทดลองชุดที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาก ที่ตัวประกอบเวลาเท่ากับ 0.31 g cat. hr. / mole feed เป็นตัวประกอบเวลาที่สูงสุดที่ทำให้เกิดสภาวะขจัดผลของความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนระหว่างบรรยากาศของของไหลกับผิวด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา คิดเป็นอัตราการไหลของสารตั้ง

ต้นเท่ากับ 135.7501 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 0.1003 กรัม และคำนวณเป็นเวลาที่สัมผัสได้เท่ากับ 0.0348 วินาที หรือเป็นความเร็วเชิงสเปซได้เท่ากับ 28.7356 วินาที$^{-1}$

จากการทดลองของ Shelef. M และ Gandhi, H.S. (43) ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 100 ถึง 800 องศาเซลเซียส และช่วงความเร็วเชิงสเปส 5000 ถึง 40000 ชั่วโมง$^{-1}$ โดยมีคอปเปอร์โครไมท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์มีค่าขึ้นกับความเร็วเชิงสเปสที่เพิ่มขึ้น โดยการศึกษาที่อุณหภูมิ 673 องศาเซลเซียส พบว่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์มีค่าลดลงเมื่อความเร็วเชิงสเปสเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองในหัวข้อ 2 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์จะลดลงเมื่อความเร็วเชิงสเปสเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปในลักษณะเดียวกับผลการทดลองของนักวิจัยข้างต้น

<u>สภาวะขจัดผลความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อน จากสารตั้งต้นและผลิตผลผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา</u>

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองในหัวข้อ 3 ได้ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแบ่งพิจารณาเป็น 2 ช่วง โดยการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดตั้งแต่ 165×10^{-6} เมตร ถึง 337.5×10^{-6} เมตร ได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาคงที่ที่สภาวะการทดลองเหมือนกัน และเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่กว่า 337.5×10^{-6} เมตร อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงอย่างมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเล็กกว่า 337.5×10^{-6} เมตร เป็นขนาดที่ทำให้เกิดสภาวะขจัดผลความต้านทานการถ่ายเทมวลและความร้อนของสารตั้งต้นและผลิตผลผ่านรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สัดส่วนการเปลี่ยนรูปไนโตรเจนออกไซด์และอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองในหัวข้อ 4 พบว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในลักษณะเป็นเส้นตรง โดยมีสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูงสุดเท่ากับ 0.4208 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สำหรับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิก็มีลักษณะเช่นเดียวกัน โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดเท่ากับ 0.3018×10^{-3} Mole NO Reacted / hr ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลอง

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองในหัวข้อ 5 พบว่าเมื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 7 ชั่วโมง สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์มีค่าลดลงอย่างคงที่เพียงเล็กน้อย โดยมีค่าลดลงเท่ากับ 0.0388 คิดเป็น 4.2078% เมื่อเทียบกับสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์เมื่อเริ่มเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้สาเหตุที่ทำให้แอคติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง อาจเกิดจากสาเหตุ 2 ประการ คือ การถูกรีดิวซ์ด้วยไฮโดรเจนที่มีในระบบ ทำให้ CuO เปลี่ยนสภาพไปเป็น Cu^{2+} และผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองในหัวข้อ 6 ถึง 9 สามารถหาค่าคงที่ต่างๆสำหรับสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สนใจได้ ดังนี้

$$-r_A = 1.0499 \times 10^{18} \times e^{-538.9680 / T} \times C_{NO}^{1.71} \times C_{H2}^{1.09}$$

แสดงว่าปฏิกิริยามีอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 1.71 เมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไนโตรเจน ออกไซด์ และเท่ากับ 1.09 เมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไฮโดรเจน โดยมีอันดับรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 2.80 มีแฟคเตอร์แห่งความถี่เท่ากับ 1.0499×10^{18} และพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 4.4812 kJ / mole และเมื่อนำความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา มาแทนค่าในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา สามารถคำนวณเป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ได้ เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลอง พบว่ามีความผิดพลาดมากที่สุดเท่ากับ 9.7385% ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และมีสัดส่วนของไนโตรเจนออกไซด์ในสารตั้งต้นเท่ากับ 0.1181% โดยปริมาตร

จากการทดลองของ Bauerle, G.L. และ Nobe.K (39) พบว่า ปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจน จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ซึ่งทำการทดลองโดยใช้ Ru/Al_2O_3 และ $SrRuO_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลอง กรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Ru/Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส จะได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์เท่ากับ 0.1 แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและมีค่าสูงสุดเท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส และกรณีตัวเร่งปฏิกิริยา $SrRuO_3$ ได้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์ต่ำสุดเท่ากับ 0.2 ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และสูงสุดเท่ากับ 0.79 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 6.1 และ 6.2 โดยเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์จะมีค่ามากขึ้น

จากข้อมูลของ Newman, D.J. (44) ซึ่งได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจน บนตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น Pt, Cr, Ag, CuO, CeO เป็นต้น พบว่าสัดส่วนจำนวนโมลของไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจน ($NO:H_2$) ในสารตั้งต้น ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด มีค่าเท่ากับ 1 : 0.5 ถึง 1 : 1.5 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในหัวข้อ 6.1 และ 6.2 ที่ให้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์ต่ำ กรณีสัดส่วนจำนวนโมลของไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจนมีค่า 1 : 9 ถึง 1 : 36 และให้สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของไนโตรเจนออกไซด์สูง กรณีสัดส่วนจำนวนโมลของไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจนมีค่า 1 : 1 ถึง 1 : 2.5

จากข้อมูลของ Hinshelwood, C.N. (45) พบว่าปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์กับไฮโดรเจน มีอันดับรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 3 และอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์มากกว่า โดยอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์ มีค่าเท่ากับ 2 และอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไฮโดรเจน มีค่าเท่ากับ 1 และสมการเคมี $2NO + 2H_2 \text{ ----------> } N_2 + 2H_2O$ เป็นสมการแสดงผลรวมของปฏิกิริยา และได้เสนอถึงกลไกของปฏิกิริยา ได้ดังนี้

$$2NO + H_2 \xrightarrow{k_1} N_2 + H_2O_2 \qquad \text{(ช้า)}$$

$$H_2O_2 + H_2 \xrightarrow{k_2} 2H_2O \qquad \text{(เร็ว)}$$

จากผลการทดลองในหัวข้อ 6.1 และ 6.2 ได้อันดับรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 2.80 โดยมีอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์และความเข้มข้นของไฮโดรเจน เท่ากับ 1.71 และ 1.09 ตามลำดับ แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าขึ้นกับความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์เป็นหลัก โดยพิจารณาจากอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไนโตรเจนออกไซด์มีค่ามากกว่าอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับความเข้มข้นของไฮโดรเจน

จากการทดสอบโดยสมการ Thiel Modulus พบว่าค่า $\Phi_s = (-r)r_p^2 / D_{eff}C_s < 1/|n|$ นั่นคือไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้น อันเนื่องจากปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา และจากค่า Thiel Modulus แสดงให้เห็นว่าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา และยังพบอีกว่าผลของความแตกต่างของอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เมื่อทดสอบแล้วพบว่า $|\Delta H|(-r)r_p^2 / \lambda T_s < T_s R / E$

<u>แนวทางการศึกษาในอนาคต</u>

สำหรับแนวทางการศึกษาในอนาคต ควรจะเป็นการศึกษาถึงกลไก (Mechanism) ของปฏิกิริยา ว่าขั้นตอนใดใน 3 ขั้นตอน อันได้แก่ Adsorption, Surface Reaction และ Desorption เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งศึกษาถึงสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของขั้นตอนดังกล่าวด้วย นอกจากนี้ยังสามารถศึกษาปฏิกิริยาในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ได้ เช่น Fe_2O_3, SiO_2, V_2O_5 เป็นต้น