

การจำลองกระบวนการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ แบบที่มีสารทำปฏิกิริยาสองชนิด

Simulation of Catalytic Processes in a TAP Reactor Involving Two Reactants

ปิยะพร ศรีเหนียงและผิงผาย พรณวดี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
Email:Piyaporn.Srinang@gmail.com, fengphi@ku.ac.th

บทคัดย่อ

การทดลองแบบที่มีผลตอบสนองแบบพัลส์ถูกใช้สำหรับการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ผลตอบสนองที่ได้จากการทดลองสามารถให้ข้อมูลของกระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในปฏิกรณ์แบบ งานวิจัยนี้ได้จำลองแบบเชิงตัวเลขเพื่อหาลักษณะเฉพาะของการแปลงผันของก๊าซที่หาจากโค้งตอบสนองระหว่างการทดลองแบบปั๊มโพรบซึ่งมีก๊าซทำปฏิกิริยาสองชนิดถูกฉีดสลับกันเข้าไปในปฏิกรณ์ ผลการจำลองแบบแสดงว่าสำหรับปฏิกิริยา Eley-Rideal การแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับแบบไม่ผันกลับลดลงเมื่อเลขพัลส์เพิ่มขึ้น ในขณะที่การแปลงผันของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยาเพิ่มเมื่อเลขพัลส์เพิ่มขึ้น และเมื่อเลขพัลส์สูงเพียงพอการแปลงผันของก๊าซทั้ง 2 ชนิดจะคงที่ สำหรับปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood ที่การดูดซับเป็นแบบไม่ผันกลับ การแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดจะลดลงเมื่อเลขพัลส์เพิ่มขึ้น และเมื่อเลขพัลส์สูงมากพอค่าการแปลงผันจะลดลงจนเป็นศูนย์ ผลลัพธ์ในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าลักษณะเฉพาะของผลตอบสนองสามารถให้ข้อมูลของกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในเบื้องต้นได้

คำสำคัญ

การทดลองแบบปั๊มโพรบ การทดลองพัลส์โพรบ การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

Abstract

TAP pulse response experiments are used for heterogeneous catalytic reaction study. The responses obtained from the experiments can provide information of the catalytic processes occurred in the TAP reactor. In this research, numerical simulation was performed to determine characteristics of the gas conversions determined from the response curves during a pump-probe TAP experiment involving two reactant gases alternatively injected into the reactor. It was found that for the Eley-Rideal scheme, the gas conversion of the reactant gas adsorbed on the surface decreases with the pulse number while the gas conversion of another reacting gas increases with the pulse number. Each gas conversion becomes constant when the pulse number is sufficiently high. For the Langmuir-Hinshelwood when the adsorption of the gas is irreversible, both gas conversions decrease with the pulse number and become zero for a large-enough pulse number. These results show that the characteristics of the pulse response can primarily suggest possible reaction mechanisms.

Keywords

TAP experiment, Pump-probe experiment, heterogeneous catalytic reaction

1. คำนำ

แทป (TAP, Temporal Analysis of Products) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์[1-3] การทดลองแทปทำโดยฉีดก๊าซในลักษณะพัลส์ด้วยวาล์วพัลส์เข้าไปภายในปฏิกรณ์แทป ซึ่งภายในมีอนุภาคของแข็ง (อนุภาคเฉื่อยหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา) โมเลกุลก๊าซที่เคลื่อนออกจากปฏิกรณ์ ถูกตรวจวัดด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ซึ่งรายงานผลเป็นโค้งตอบสนองของก๊าซหนึ่งๆที่มีความเข้ม (intensity) เปลี่ยนแปลงตามเวลาและเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลของก๊าซนั้นที่ทางออกของปฏิกรณ์

การทดลองแทปมีลักษณะเด่นที่สำคัญคือ ปริมาณก๊าซที่เข้าสู่ปฏิกรณ์มีปริมาณน้อยมากในแต่ละพัลส์ เมื่อเปรียบเทียบกับจำนวนแอคทีฟไซต์ (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ในระหว่างการทดลองหนึ่งพัลส์ ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงสถานะเดิม ดังนั้นข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เคมีที่ได้จึงเชื่อมโยงกับสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คงที่ การทดลองแบบนี้เรียกว่าการทดลองพัลส์เดี่ยว (single-pulse experiment) แต่เมื่อทดลองใช้พัลส์จำนวนมาก การเปลี่ยนแปลงของโค้งผลตอบสนองจะถูกสังเกตได้ การเปลี่ยนแปลงของโค้งผลตอบสนองนี้เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองแบบนี้เรียกว่าการทดลองหลายพัลส์ (multiple pulse experiment) สามารถใช้ตรวจติดตามการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างละเอียด

การทดลองปั๊มโพรบ (Pump-Probe Experiment) เป็นแบบหนึ่งของการทดลองแทปที่มีสารทำปฏิกิริยา

สองชนิดซึ่งมักจะใช้ในการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะฉีดสารตั้งต้นชนิดแรกซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดูดซับ แล้วฉีดสารตั้งต้นอีกชนิดหนึ่งเข้าสู่ปฏิกรณ์ เพื่อไปทำปฏิกิริยาโต้ตอบสนองของสารทั้ง 2 ชนิด และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์เพื่ออธิบายกลไกของปฏิกิริยา เช่น กลไกการเกิดปฏิกิริยาต่างๆของไนโตรเจนออกไซด์ (NOX) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัม [4-6] กลไกการออกซิเดชันของสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย โดยใช้ยูเรเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [7] และการออกซิเดทีฟดีไฮโดรจีเนชันของโพรเพน (Oxidative dehydrogenation of propane, ODHP) บนตัวเร่งปฏิกิริยา V-Mg-O [8]

การแปลผลการทดลองแทปมักจะไม่ตรงไปตรงมา และมักเกี่ยวข้องกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่อธิบายปรากฏการณ์ในปฏิกรณ์ จนถึงปัจจุบันได้มีการพัฒนาผลลัพธ์เชิงทฤษฎีที่เป็นประโยชน์กับการแปลผลการทดลองแทปแบบพัลส์เดี่ยว (single pulse experiment) [9] และการฉีดก๊าซชนิดเดียวหลายครั้งต่อเนื่องกันที่เรียกว่า การทดลองหลายพัลส์ (multiple pulse experiment) [10] แต่ยังไม่มียุทธศาสตร์เชิงทฤษฎีสำหรับการทดลองปั๊มโพรบ งานวิจัยนี้ได้จำลองแบบเชิงตัวเลขเพื่อให้ได้ผลลัพธ์เชิงทฤษฎีที่จะเป็นประโยชน์ต่อการแปลผลเบื้องต้น (primary interpretation) สำหรับการทดลองปั๊มโพรบการจำลองแบบจะสนใจกลไกปฏิกิริยา Eley-Rideal และ Langmuir-Hinshelwood ที่การดูดซับของก๊าซเป็นแบบไม่ผันกลับ (irreversible)

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A พื้นที่หน้าตัดของเบด (ตร.ม)

C_A ความเข้มข้นของก๊าซ A (โมล/ลบ.ม.)

C_A^* ความเข้มข้นไร้มิติของก๊าซ A, $C_A^* = \frac{C_A \varepsilon_b AL}{N_{pA}}$

C_B ความเข้มข้นของก๊าซ B (โมล/ลบ.ม.)

C_B^* ความเข้มข้นไร้มิติของก๊าซ B, $C_B^* = \frac{C_B \varepsilon_b AL}{N_{pB}}$

C_C ความเข้มข้นของก๊าซ C (โมล/ลบ.ม.)

C_C^* ความเข้มข้นไร้มิติของก๊าซ C, $C_C^* = \frac{C_C \varepsilon_b AL}{N_{pA}}$

D_{eA} สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซ A (ตร.ม./วินาที)

D_{eB} สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซ B (ตร.ม./วินาที)

D_{eC} สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซ C (ตร.ม./วินาที)

F_i^* อัตราการไหลที่ทางออกไร้มิติของก๊าซ
ได้แก่ A B และ C โดยที่ $F_i^* = \frac{F_i \varepsilon_b L^2}{N_{pi} D_{ei}}$

k_{aA} ค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา
ของก๊าซ A (ลบ.ม.ของก๊าซ/โมลวินาที)

k_{aA}^* ค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับไร้มิติของก๊าซ A,
 $k_{aA}^* = \frac{k_{aA} \varepsilon_b L^2}{D_{eA}}$ โดยที่ $k_{aA} = \frac{k_{aA} a_s \delta_V (1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b}$

k_{aB} ค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา
ของก๊าซ B (ลบ.ม.ของก๊าซ/โมลวินาที)

k_{aB}^* ค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับไร้มิติของก๊าซ B,
 $k_{aB}^* = \frac{k_{aB} \varepsilon_b L^2}{D_{eB}}$ โดยที่ $k_{aB} = \frac{k_{aB} a_s \delta_V (1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b}$

k_{dC} ค่าคงที่อัตราเร็วการคายซับของก๊าซ C (1/วินาที)

k_{dC}^* ค่าคงที่อัตราเร็วการคายซับไร้มิติของก๊าซ C,
 $k_{dC}^* = \frac{k_{dC} \varepsilon_b L^2}{D_{eA}}$

k_{r1} ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา Eley-Rideal
(ลบ.ม/โมลวินาที)

k_{r1}^* ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาไร้มิติของ Eley-
Rideal, $k_{r1}^* = \frac{k_{r1} \varepsilon_b L^2}{D_{eA}}$ โดยที่ $k_{r1} = \frac{k_{r1} a_s \delta_V (1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b}$

k_{r2} ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา Langmuir-Hin-
shelwood (ตร.ม/โมลวินาที)

k_{r2}^* ตัวแปรไร้มิติของค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา
Langmuir-Hinshelwood, $k_{r2}^* = \frac{k_{r2} \varepsilon_b L^2}{D_{eA}}$ โดยที่
 $k_{r2} = \frac{k_{r2} a_s \delta_V (1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b}$

L ความยาวของเบด (เมตร)

N_{cat} เลขตัวเร่งปฏิกิริยา, $N_{cat} = (1 - \varepsilon_b) AL \frac{a_s S_v}{N_{pA}}$

N_{pA} จำนวนโมลของก๊าซ A ที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ (โมล)

N_{pB} จำนวนโมลของก๊าซ B ที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ (โมล)

t เวลา (วินาที)

z พิกัดในแนวแกนปฏิกรณ์ (เมตร)

R_{Np} อัตราส่วนเชิงโมลไร้มิติระหว่างสารตั้งต้น A และ B
ที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์, $R_{Np} = \frac{N_{pB}}{N_{pA}}$

R_{De1} อัตราส่วนระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ
นุดเซนไร้มิติของก๊าซ B ต่อ A, $R_{De1} = \frac{D_{eB}}{D_{eA}}$

R_{De2} อัตราส่วนระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่แบบ
นุดเซนไร้มิติของก๊าซ C ต่อ A,

s แอ็กทีฟไซต์ที่ว่างบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

สัญลักษณ์อักษรกรีก

ε_b เศษส่วนช่องว่าง (Fractional Voidage) ของเบด

ξ ระยะทางไร้มิติตามความยาวของปฏิกรณ์, $\xi = \frac{z}{L}$

τ เวลาไร้มิติ, $\tau = \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2}$

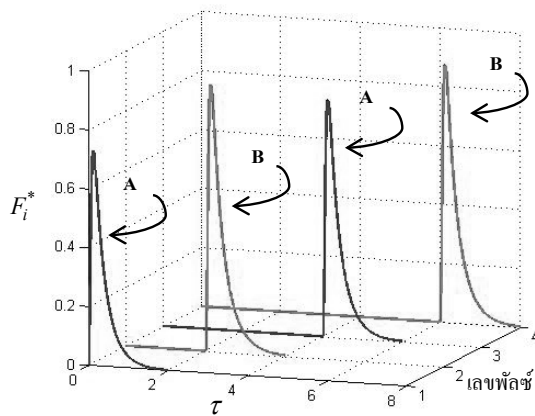
θ_A เศษส่วนปกคลุมผิวของแอ็กทีฟไซต์ที่ดูดซับ
ก๊าซ A

θ_B เศษส่วนปกคลุมผิวของแอ็กทีฟไซต์ที่ดูดซับ
ก๊าซ B

θ_C เศษส่วนปกคลุมผิวของแอ็กทีฟไซต์ที่ดูดซับ
ก๊าซ C

2. แบบจำลองทางคณิตศาสตร์และวิธีการคำนวณ

การทดลองปั๊มโพรบทำโดยการฉีดสารตั้งต้น 2 ชนิดสลับกัน การฉีดสารตั้งต้นชนิดแรกเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบ เรียกว่าปั๊ม (pump) และการฉีดสารตั้งต้นชนิดที่สองเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบ เรียกว่า โพรบ (probe)



ภาพที่ 1 ตัวอย่างผลการทดลองปั๊มโพรบ

ภาพที่ 1 แสดงภาพจำลองแบบคร่าวๆ สำหรับผลการทดลองแบบปั๊มโพรบที่ก๊าซ A ถูกฉีดก่อน (พัลส์ที่ 1) และฉีดสลับกับก๊าซ B โค้งที่ได้เป็นความเข้มของสัญญาณไฟฟ้าที่เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหล (F_i^*) ของก๊าซแต่ละชนิดซึ่งพล็อตกับเวลา (τ) ที่เลขพัลส์ต่างๆ

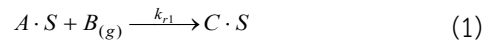
งานวิจัยนี้สนใจลักษณะเฉพาะของโค้งเหล่านี้ระหว่างการทดลองปั๊มโพรบในการทดลองแบบปริมาณที่ทำได้ง่าย คือ ค่าการแปลงผันของก๊าซ (Gas Conversion) ซึ่งปกติทำได้โดยการใช้สารมาตรฐานภายใน (Internal Standard) ซึ่งก็คือก๊าซเฉื่อยที่ฉีดเข้าไปพร้อมกับก๊าซทำปฏิกิริยา จากการเปรียบเทียบโค้งของก๊าซทำปฏิกิริยาและโค้งของก๊าซเฉื่อย (ไม่ได้แสดงในภาพที่ 1) ก็จะหาการแปลงผันได้ [1]

งานวิจัยนี้จะจำลองแบบเพื่อหาลักษณะเฉพาะนี้สำหรับปฏิกิริยา Eley-Rideal และ Langmuir-Hin-

shelwood เพื่อประโยชน์ในการแปลผลเบื้องต้นและจะหาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะเฉพาะเหล่านี้กับความเข้มข้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในที่นี้จะอธิบายด้วยเศษส่วนปกคลุมผิวซึ่งเปลี่ยนไปตามเลขพัลส์ตลอดการทดลอง

2.1 ปฏิกิริยา Eley-Rideal

ปฏิกิริยา Eley-Rideal เป็นปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอีกชนิดหนึ่งที่เป็นก๊าซ [11] สมการปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยา Eley-Rideal เป็นดังนี้



โมเลกุลของก๊าซ B ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของก๊าซ A ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ C บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการ 1) จากนั้นจึงคายซับเป็นก๊าซ C (สมการ 2) แอ็กทีฟไซต์ที่ว่างสำหรับการดูดซับ (S) ในที่นี้สมมติว่าก๊าซ A ถูกดูดซับแบบไม่ผันกลับ และตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชนิดที่ไม่มีรูพรุน

สมการอนุรักษ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยาในเฟสก๊าซและที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์เขียนในรูปไร้มิติ เพื่อลดจำนวนตัวแปรในชุดของสมการอนุพันธ์ การกำหนดนิยามของตัวแปรไร้มิติสอดคล้องกับที่รายงานใน Gleaves et al. (1997)

สมการอนุรักษ์มวลในเฟสก๊าซสำหรับก๊าซ A ซึ่งเป็นก๊าซปั๊ม :

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \xi^2} - k_{ac}^* C_A^* (1 - \theta_A - \theta_C) \quad (3)$$

สมการที่ (3) แสดงให้เห็นว่าก๊าซ A ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา จะเท่ากับก๊าซ A ที่แพร่อยู่ตามแนวแกน

ปฏิกิริยาลบกับก๊าซ A ที่หายไปจากเฟสก๊าซ เนื่องจาก
การถูกดูดซับบนแอททิฟไซต์ที่ว่าง

ความหมายของสัญลักษณ์แต่ละตัวแสดงใน
หัวข้อคำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

สมการอนุรักษ์มวลในเฟสก๊าซสำหรับก๊าซ B
ซึ่งเป็นก๊าซโพรบ :

$$\frac{\partial C_B^*}{\partial \tau} = R_{De1} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \xi^2} - k_{r1}^* C_B^* \theta_A \quad (4)$$

สมการที่ (4) แสดงให้เห็นว่าก๊าซ B ที่เปลี่ยนแปลง
ไปตามเวลา จะเท่ากับก๊าซ B ที่แพร่อยู่ตามแนวแกน
ปฏิกิริยาลบกับก๊าซ B ที่หายไปจากเฟสก๊าซ เนื่องจาก
ทำปฏิกิริยากับก๊าซ A ที่ถูกดูดซับอยู่แล้ว

สมการอนุรักษ์มวลในเฟสก๊าซสำหรับก๊าซ C
ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ :

$$\frac{\partial C_C^*}{\partial \tau} = R_{De2} \frac{\partial^2 C_C^*}{\partial \xi^2} + N_{cat} k_{dC}^* \theta_C \quad (5)$$

สมการที่ (5) แสดงให้เห็นว่าก๊าซ C ที่เปลี่ยนแปลง
ไปตามเวลา จะเท่ากับก๊าซ C ที่แพร่อยู่ตามแนวแกน
ปฏิกิริยารวมกับก๊าซ C ที่เพิ่มขึ้นจากการคายซับ

สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

$$N_{cat} \frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = k_{aA}^* C_A^* (1 - \theta_A - \theta_C) - k_{r1}^* C_B^* \theta_A R_{Np} \quad (6)$$

$$N_{cat} \frac{\partial \theta_C}{\partial \tau} = k_{r1}^* C_B^* \theta_A R_{Np} - N_{cat} k_{dC}^* \theta_C \quad (7)$$

สมการที่ (6) แสดงให้เห็นว่า θ_A ที่เปลี่ยนแปลง
ไปตามเวลา จะเท่ากับ θ_A ที่เพิ่มขึ้นจากการถูกดูดซับ
ของก๊าซ A ลบกับ θ_A ที่หายไปจากการทำปฏิกิริยากับ
ก๊าซ B และสมการที่ (7) แสดงให้เห็นว่า θ_C ที่เปลี่ยนแปลง
ไปตามเวลา จะเท่ากับ θ_C ที่เพิ่มขึ้นจากการทำปฏิกิริยา
ระหว่างก๊าซ B กับก๊าซ A ที่ถูกดูดซับอยู่แล้ว ลบกับ
 θ_C ที่หายไปจากการคายซับ

เงื่อนไขเริ่มต้นและสภาวะขอบของระบบเขียน
ในรูปตัวแปรไร้มิติได้ ดังนี้

สภาวะเริ่มต้น :

$$\tau = 0, \quad C_A^* = 0 \quad (8),$$

$$\tau = 0, \quad C_B^* = 0 \quad (9),$$

$$\tau = 0, \quad C_C^* = 0 \quad (10)$$

สภาวะขอบที่ทางเข้าปฏิกรณ์:

$$\xi = 0, \quad \frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = \delta(\tau - 0^+) \quad (11),$$

$$\xi = 0, \quad \frac{\partial C_B^*}{\partial \xi} = \delta(\tau - 0^+) \quad (12),$$

$$\xi = 0, \quad \frac{\partial C_C^*}{\partial \xi} = 0 \quad (13)$$

สภาวะขอบที่ทางออกปฏิกรณ์:

$$\xi = 1, \quad C_A^* = 0 \quad (14)$$

$$\xi = 1, \quad C_B^* = 0 \quad (15)$$

$$\xi = 1, \quad C_C^* = 0 \quad (16)$$

สมการที่ (8) ถึง (10) หมายถึงที่เวลาเริ่มต้นไม่มี

ก๊าซภายในปฏิกรณ์ สมการที่ (11) ถึง (12) ใช้ฟังก์ชัน
เดลต้า เพื่อแสดงการไหลเข้าของก๊าซในช่วงเวลา
แคบๆ ที่พัลส์วาล์วเปิดและปิดอย่างรวดเร็ว และ
สมการที่ (14) ถึง (16) กำหนดให้ความเข้มข้นของก๊าซ
ที่ทางออกของปฏิกรณ์มีค่าเป็นศูนย์

2.1 ปฏิกิริยาLangmuir-Hinshelwood

ปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood เป็น
ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น 2 ชนิดที่ถูกดูด
ซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [11] งานวิจัยนี้กำหนด
ขอบเขตให้ก๊าซ A และ B ถูกดูดซับแบบไม่ผัน
กลับ สมการปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยา Langmuir-
Hinshelwood เป็นดังนี้



โมเลกุลของก๊าซ A ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของก๊าซ B ที่ถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ C บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (สมการ 17) จากนั้นจึงคายซับเป็นก๊าซ C (สมการ 2) ในที่นี้สมมติว่า A และ B ดูดซับบนแอ็กทีฟไซต์ชนิดเดียวกัน

สมการอนุรักษ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยาในเฟสก๊าซและที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แสดงได้ดังนี้

สมการอนุรักษ์มวลในเฟสก๊าซสำหรับก๊าซ A ซึ่งเป็นก๊าซป้อน :

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \xi^2} - k_{aA}^* C_A^* (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C) \quad (18)$$

สมการอนุรักษ์มวลในเฟสก๊าซสำหรับก๊าซ B ซึ่งเป็นก๊าซโพรบ :

$$\frac{\partial C_B^*}{\partial \tau} = R_{De1} \frac{\partial^2 C_B^*}{\partial \xi^2} - k_{aB}^* C_B^* (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C) \quad (19)$$

สมการที่ (18) และ (19) แสดงให้เห็นว่าก๊าซ A และ B ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา จะเท่ากับก๊าซ A และ B ที่แพร่อยู่ตามแนวแกนปฏิกรณ์ลบกับก๊าซ A และ B ที่หายไปจากเฟสก๊าซเนื่องจากการถูกดูดซับบนแอ็กทีฟไซต์ที่ว่าง

สมการอนุรักษ์มวลในเฟสก๊าซสำหรับก๊าซ C ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ :

$$\frac{\partial C_C^*}{\partial \tau} = R_{De2} \frac{\partial^2 C_C^*}{\partial \xi^2} + N_{cat} k_{dC}^* \theta_C \quad (20)$$

สมการที่ (20) แสดงให้เห็นว่าก๊าซ C ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา จะเท่ากับก๊าซ C ที่แพร่อยู่ตามแนวแกนปฏิกรณ์รวมกับก๊าซ C ที่เพิ่มขึ้นจากการคายซับ

สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

$$N_{cat} \frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = k_{aA}^* C_A^* (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C) - k_{r2}^* \theta_A \theta_B \quad (21)$$

$$N_{cat} \frac{\partial \theta_B}{\partial \tau} = k_{aB}^* C_B^* R_{Np} (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C) - k_{r2}^* \theta_A \theta_B \quad (22)$$

$$N_{cat} \frac{\partial \theta_C}{\partial \tau} = k_{r2}^* \theta_A \theta_B - N_{cat} k_{dC}^* \theta_C \quad (23)$$

สมการที่ (21) และ (22) แสดงให้เห็นว่า θ_A และ θ_B ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา จะเท่ากับ θ_A และ θ_B ที่เพิ่มขึ้นจากการถูกดูดซับของก๊าซ A และ B บนแอ็กทีฟไซต์ที่ว่าง ลบกับ θ_A และ θ_B ที่หายไปจากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซ A และ B ที่ถูกดูดซับและสมการที่ (23) แสดงให้เห็นว่า θ_C ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา จะเท่ากับ θ_C ที่เพิ่มขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซ A และ B ที่ถูกดูดซับ ลบกับ θ_C ที่หายไปจากการคายซับ

สภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบสำหรับสมการ (19) - (21) ได้แสดงไว้ในสมการ (8) - (16)

ในการทดลองที่ป้อนผลที่ตรวจวัดออกมาคือ ผลตอบสนองของความเข้มข้นซึ่งเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลขาออกของก๊าซที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ดังนั้นคำตอบของการคำนวณจึงเป็นอัตราการไหลขาออกของก๊าซ สามารถเขียนในรูปตัวแปรไร้มิติได้ดังนี้

$$F_i^* = - \left. \frac{\partial C_i^*}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \quad (24)$$

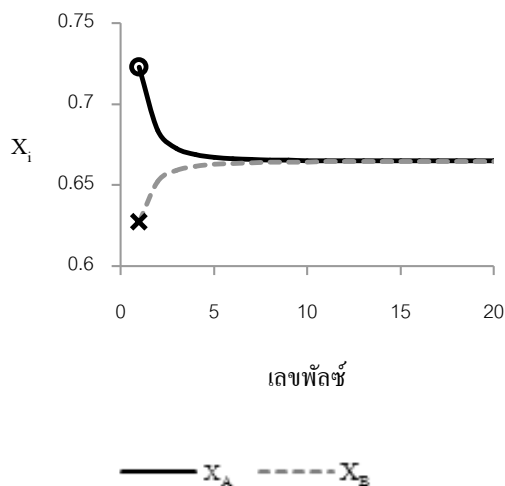
อัตราการไหลขาออก มีความสัมพันธ์กับการแปลงผัน (conversion, X) ของก๊าซทำปฏิกิริยา ดังนี้

$$X_i = 1 - \int_0^{\infty} F_i^* d\tau \quad (25)$$

การคำนวณจะเกี่ยวข้องกับอัตราส่วนจำนวนแอ็กทีฟไซต์ที่ดูดซับก๊าซในปฏิกรณ์ต่อจำนวนแอ็กทีฟไซต์ทั้งหมดในปฏิกรณ์ $\bar{\theta}_i$ ซึ่งหาได้จาก

$$\bar{\theta}_i = \frac{\int_{\xi_1}^{\xi_2} \theta_i d\xi}{(\xi_2 - \xi_1)} \quad (26)$$

ค่าของ $\bar{\theta}_i$ ที่เปลี่ยนแปลงจะสัมพันธ์กับการแปลงผันของก๊าซตั้งต้น การหาผลลัพธ์เชิงตัวเลขทำได้โดยอาศัยโปรแกรม COMSOL ซึ่งคำนวณโดยใช้วิธี Finite Element ผลของเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) ต่อลักษณะเฉพาะของการแปลงผันของสารตั้งต้นจะรายงานในบทความนี้ด้วย



ภาพที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่าง X_i กับเลขพัลซ์

สำหรับปฏิกิริยา Eley-Rideal ที่มีการดูดซับแบบไม่ผันกลับ อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างสารตั้งต้น A และ B เท่ากับ 1 ($R_{Np} = 1$) และเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) เท่ากับ 1

3. ผลและวิจารณ์

ผลการคำนวณจะรายงานการแปลงผันของก๊าซหลังจากสิ้นสุดการทดลองฉีดก๊าซแต่ละชนิดกับเลขพัลซ์ และรายงานโปรไฟล์ของ θ ตามแนวแกนปฏิกรณ์ที่บางเลขพัลซ์ เพื่อจะได้เข้าใจลักษณะเฉพาะของความสัมพัทธ์ระหว่างการแปลงผันของก๊าซกับเลขพัลซ์

3.1 ปฏิกิริยา Eley-Rideal

ภาพที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการแปลง

ผันของก๊าซ A (X_A) และ B (X_B) กับเลขพัลซ์ สำหรับปฏิกิริยา Eley-Rideal ที่ก๊าซ A ถูกดูดซับแบบไม่ผันกลับ และก๊าซ B ทำปฏิกิริยากับ A ที่ถูกดูดซับบนผิว ในที่นี้ปริมาณสารตั้งต้น A และ B ที่ฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์มีปริมาณที่เท่ากัน ($R_{Np} = 1$) และเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) เท่ากับ 1 จะเห็นได้ว่าโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง X_A กับเลขพัลซ์มีแนวโน้มที่ลดลง แล้วคงที่เมื่อเลขพัลซ์เพิ่มขึ้น และโค้งความสัมพันธ์ระหว่าง X_B กับเลขพัลซ์มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น แล้วคงที่เมื่อเลขพัลซ์เพิ่มขึ้น

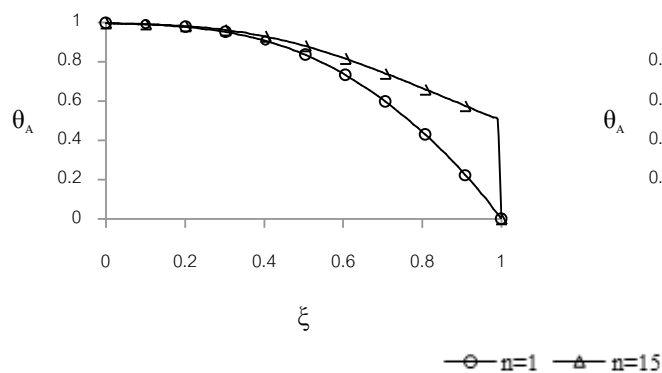
ส่วนภาพที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ_A กับพิกัดไร้มิตตามแนวแกนปฏิกรณ์ (ξ) ภาพที่ 3 (ก) แสดงโปรไฟล์ของ θ_A หลังจากสิ้นสุดการทดลองฉีดก๊าซ A พัลซ์ที่ 1 (O) และพัลซ์ที่ 15 (Δ) และภาพที่ 3 (ข) แสดงโปรไฟล์ของ θ_A หลังจากสิ้นสุดการทดลองฉีดก๊าซ B พัลซ์ที่ 1 (O) และพัลซ์ที่ 15 (Δ) ในที่นี้การทดลองฉีดสลับระหว่างก๊าซ A และ B และเลขพัลซ์จะนับเรียงสำหรับการฉีดก๊าซชนิดเดียวกัน

ภาพที่ 3 (ก) แสดงให้เห็นว่าที่เลขพัลซ์เท่ากับ 1 โปรไฟล์ของ θ_A ตามแนวแกนปฏิกรณ์มีค่าลดลงจากทางเข้าปฏิกรณ์ ($\xi=0$) จนกระทั่งเป็นศูนย์ที่ทางออกของปฏิกรณ์ ($\xi=1$) เนื่องจากที่ทางเข้าปฏิกรณ์จะมีความเข้มข้นของก๊าซมากที่สุด และจะลดลงตามความยาวของปฏิกรณ์จนเป็นศูนย์ที่ทางออกของปฏิกรณ์ [12] ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับก๊าซได้มากที่ทางเข้าปฏิกรณ์

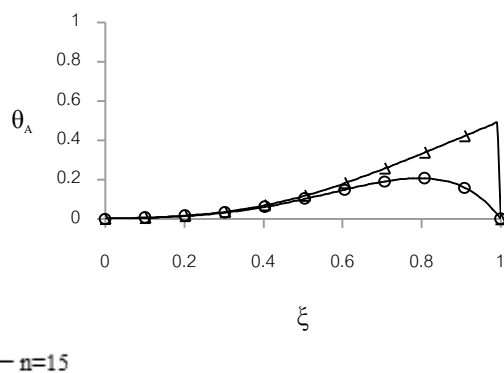
ผลการจำลองแบบที่แสดงในภาพที่ 2 และ 3 นี้เป็นกรณีที่จำนวนโมเลกุลของ A ที่ฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์เท่ากับจำนวนของแอ็กทีฟไซต์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นค่าของ $\bar{\theta}_A$ ซึ่งแสดงในสมการที่ (26) หรือพื้นที่ใต้โค้งในภาพที่ 3 (ก) สำหรับพัลซ์ที่ 1 จึงเท่ากับค่าการแปลงผันของก๊าซ A ในพัลซ์เดียวกัน (O ในภาพที่ 2) ซึ่งเท่ากับ 0.7229

เมื่อฉีดก๊าซ A พัลส์ที่ 1 แล้ว จึงฉีดก๊าซ B พัลส์ที่ 1 ภาพที่ 3 (ข) แสดงโปรไฟล์ของ θ_A หลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ B พัลส์ที่ 1 (O) จะเห็นได้ว่าโปรไฟล์ของ θ_A มีขนาดเล็กลง โดย θ_A จะลดลงมากที่บริเวณด้านหน้าของปฏิกรณ์ เนื่องจากมีความเข้มข้นของก๊าซมากที่สุดที่บริเวณนี้ ทำให้พื้นที่ใต้โค้งโปรไฟล์ของ θ_A ลดลงเหลือ 0.0959 โดยปริมาณของ θ_A ที่หายไปจะดุลกับปริมาณของก๊าซ B ที่หายไปจากเฟสก๊าซ ดังนั้น $\bar{\theta}_A$ ในภาพที่ 3 (ก) ลบกับ $\bar{\theta}_A$ ในภาพที่ 3 (ข) ซึ่งเท่ากับ 0.6270 จึงเท่ากับค่าการแปลงผันของก๊าซ B ในพัลส์ที่ 1 (X ในภาพที่ 3)

เนื่องจากการแปลงผันของก๊าซ A เกิดจากการดูดซับของก๊าซ A บนแอททิฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่าง ดังนั้นการแปลงผันของก๊าซ A จึงมีค่ามากที่สุด ในพัลส์แรก เพราะมีจำนวนของแอททิฟไซต์ที่ว่างมาก



(ก) θ_A ตามแนวแกนปฏิกรณ์หลังจากฉีดก๊าซ A



(ข) θ_A ตามแนวแกนปฏิกรณ์หลังจากฉีดก๊าซ B

ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง θ_A หลังจากฉีดก๊าซ A (ก) และ B (ข) พัลส์ที่ 1 (O) และ 20 (Δ) กับพิกัดไร้มิติตามแนวแกนปฏิกรณ์ (ξ) สำหรับปฏิกิริยา Eley-Rideal ที่มีการดูดซับแบบไม่ผันกลับ อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างสารตั้งต้น A และ B เท่ากับ 1 ($R_{Np} = 1$) และเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) เท่ากับ 1

เนื่องจากมีปริมาณของ θ_A ในปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นจากการสะสมของ θ_A จากพัลส์ก่อนหน้า ทำให้ก๊าซ B สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ θ_A ได้มากขึ้นเป็นผลให้การแปลงผันของก๊าซ B มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเลขพัลส์เพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงเลขพัลส์ที่ 15 การแปลงผันของก๊าซ B จะคงที่

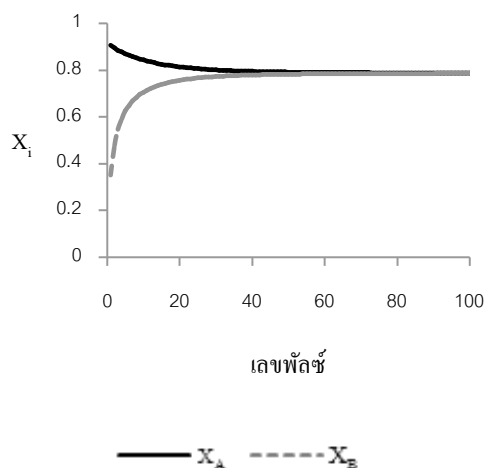
ที่สุด ทำให้ก๊าซ A สามารถดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากที่สุด และหลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ B พบว่ายังเหลือ θ_A ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาอยู่ตามแนวแกนปฏิกรณ์ ทำให้ปริมาณของแอททิฟไซต์ที่ว่าง ($1-\theta_A$) สำหรับการดูดซับก๊าซ A ในพัลส์ถัดไปมีค่าลดลง เป็นผลให้การแปลงผันของก๊าซ A ลดลงในพัลส์ถัดไป อย่างไรก็ตาม ปริมาณของ θ_A ตามแนวแกนปฏิกรณ์จะเพิ่มขึ้นตามเลขพัลส์จนถึงพัลส์ที่ 15 (ตามที่แสดงในภาพที่ 3 (ก)) ซึ่งโปรไฟล์ของ θ_A จะคงที่หลังจากพัลส์นี้

การแปลงผันของก๊าซ B เกิดจากปฏิกิริยา Eley-Rideal ระหว่างก๊าซ B กับก๊าซ A ที่ถูกดูดซับอยู่บนผิว ดังนั้นการแปลงผันของก๊าซ B จึงมีค่าน้อยที่สุดในพัลส์แรก เพราะมีปริมาณของ θ_A น้อยที่สุด หลังจากนั้นการแปลงผันของก๊าซ B จะมีค่าเพิ่มขึ้น

หลังจากการฉีดก๊าซ A และ B ที่เลขพัลส์ 15 เป็นต้นไป โพรไฟล์ของ θ_A จะมีรูปร่างสลับไปมาระหว่างภาพที่ 3 (ก) กับภาพที่ 3 (ข) การแปลงผันของก๊าซ A และ B มีค่าคงที่และเท่ากันหลังจากพัลส์ที่ 15 สาเหตุที่การแปลงผันของก๊าซ A และ B มีค่าเท่ากันเนื่องจากในแบบจำลองนี้กำหนดให้ก๊าซ A ที่ถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับก๊าซ B ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1

ผลการจำลองแบบสำหรับค่าคงที่ของการดูดซับและค่าคงที่ปฏิกิริยาอื่นๆ ให้ลักษณะเฉพาะคล้ายคลึงกันคือค่าการแปลงผันของก๊าซ A น้อยลงจนคงที่ และของ B เพิ่มขึ้นจนคงที่เมื่อเลขพัลส์เพิ่มขึ้น

ผลการจำลองแบบเมื่อเปลี่ยน N_{cat} จาก 1 เป็น 10 แสดงในภาพที่ 4 จะเห็นว่ารูปแบบการเปลี่ยนแปลงของค่า X_A และ X_B เป็นรูปแบบคล้ายคลึงกับกรณีตัวเลขตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 คือ X_A และ X_B คงที่ เมื่อเลขพัลส์มากพอ แต่ความเร็วในการลดลงของ X_A และการเพิ่มขึ้นของ X_B ก่อนจะเข้าสู่ค่าคงที่แตกต่างกัน โดยที่

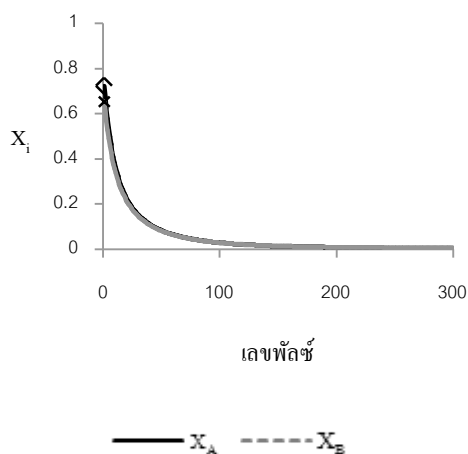


ภาพที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง X_i กับเลขพัลส์ สำหรับปฏิกิริยา Eley-Rideal ที่มีการดูดซับแบบไม่ผันกลับ อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างสารตั้งต้น A และ B เท่ากับ 1 ($R_{Np} = 1$) และเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) เท่ากับ 10

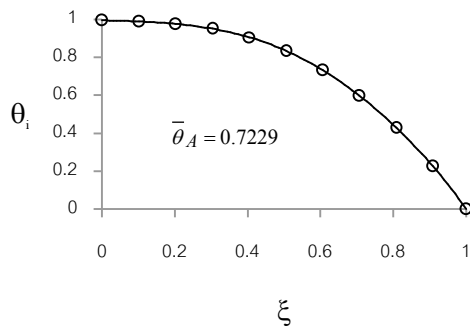
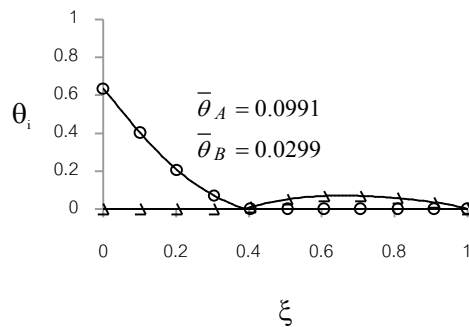
เลขตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 10 การเปลี่ยนแปลงของค่า X_A และ X_B จะเกิดขึ้นช้ากว่ากรณีที่เลขตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของสารตั้งต้นที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ในหนึ่งพัลส์มีปริมาณน้อยกว่าจำนวนแอทไฟไซต์ถึง 10 เท่า ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างช้าๆ

3.2 ปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood

ภาพที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการแปลงผันของก๊าซ A (X_A) และ B (X_B) กับเลขพัลส์ สำหรับปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood ที่มีการดูดซับของสารตั้งต้น A และ B แบบไม่ผันกลับ โดยกำหนดให้สารตั้งต้น A และ B ที่ฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์มีปริมาณเท่ากัน และเลขตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ภาพที่ 5 แสดงว่าการแปลงผันของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดลดลงเมื่อเลขพัลส์เพิ่มขึ้น สาเหตุมาจากความเข้มข้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือเศษส่วนปกคลุมผิว (θ) ที่เปลี่ยนแปลงระหว่างการทดลอง



ภาพที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง X_i กับเลขพัลส์ สำหรับปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood ที่มีการดูดซับของสารตั้งต้น A และ B แบบไม่ผันกลับ อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างสารตั้งต้น A และ B เท่ากับ 1 ($R_{Np} = 1$) และเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) เท่ากับ 1

(ก) θ_A ตามแนวแกนปฏิกรณ์หลังจากฉีดก๊าซ A(ข) θ_A และ θ_B ตามแนวแกนปฏิกรณ์หลังจากฉีดก๊าซ B

ภาพที่ 6 ความสัมพันธ์ระหว่าง θ_A (o) และ θ_B (Δ) หลังจากฉีดก๊าซ A และ B ในพัลส์ที่ 1 กับพิกัดไร้มิติตามแนวแกนปฏิกรณ์ (ξ) สำหรับปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood ที่มีการดูดซับแบบไม่ผันกลับ อัตราส่วนเชิงโมระหว่างสารตั้งต้น A และ B เท่ากับ 1 ($R_{np} = 1$) และเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) เท่ากับ 1

ภาพที่ 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ_A (o) และ θ_B (Δ) กับพิกัดไร้มิติตามแนวแกนปฏิกรณ์ สำหรับการทดลองเดียวกันกับภาพที่ 5 ภาพที่ 6 (ก) แสดงโปรไฟล์ของ θ_A (o) หลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ A เข้าสู่ปฏิกรณ์ในพัลส์ที่ 1 และภาพที่ 6 (ข) แสดงโปรไฟล์ของ θ_A (o) และ θ_B (Δ) หลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ B เข้าสู่ปฏิกรณ์ในพัลส์ที่ 1

ภาพที่ 6 (ก) แสดงให้เห็นว่าโปรไฟล์ของ θ_A หลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ A ในพัลส์ที่ 1 เหมือนกับโปรไฟล์ θ_A ของปฏิกิริยา Eley-Rideal (ภาพที่ 3 (ก)) เพราะมีค่าคงที่ต่างๆ ในระบบเท่ากัน และมีค่าการแปลงผันของก๊าซ A ในพัลส์ที่ 1 (ภาพที่ 5 จุด $\diamond$) เท่ากับ 0.7229 เหมือนกัน

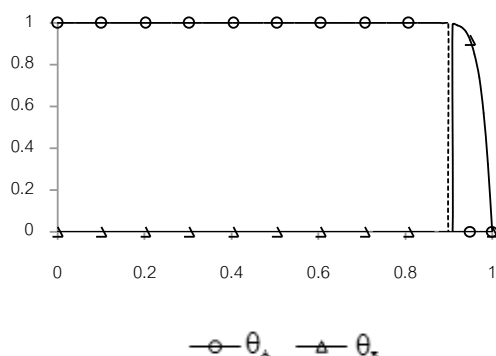
หลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ B เข้าสู่ปฏิกรณ์ในพัลส์ที่ 1 พบว่าโปรไฟล์ θ_A ลดลงตามความยาวปฏิกรณ์ จนถึงพิกัดหนึ่ง θ_A จะมีค่าเป็นศูนย์จนถึงทางออกของปฏิกรณ์ ทำให้พื้นที่ใต้โค้งของโปรไฟล์ θ_A ลงเหลือ 0.0991 นอกจากนี้ยังพบ θ_B บริเวณที่ θ_A มีค่าเป็นศูนย์ และมีพื้นที่ใต้โค้งเท่ากับ 0.0299 โดย

$\bar{\theta}_A$ ในภาพที่ 6 (ก) สลับกับ $\bar{\theta}_A$ ในภาพที่ 6 (ข) รวมกับ $\bar{\theta}_B$ ในภาพที่ 6 (ข) ซึ่งเท่ากับ 0.6537 จะดุลกับก๊าซ B ที่หายไปจากเฟสก๊าซ ซึ่งบ่งชี้ค่าการแปลงผันของก๊าซ B (X ภาพที่ 7) ที่มีค่าเท่ากับ 0.6537

สาเหตุที่โปรไฟล์ของ θ_A และ θ_B หลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ B เข้าสู่ปฏิกรณ์ในพัลส์ที่ 1 (ภาพที่ 6 (ข)) มีลักษณะเช่นนั้นเนื่องจากก๊าซ B ส่วนใหญ่ที่ฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์จะถูกดูดซับบริเวณช่วงหลังของปฏิกรณ์ เพราะบริเวณช่วงหลังของปฏิกรณ์จะมีแอ่งที่ฟิไซต์ที่ว่างสำหรับดูดซับมากกว่าบริเวณช่วงหน้าของปฏิกรณ์ และก๊าซ B ที่ถูกดูดซับนี้จะทำปฏิกิริยากับก๊าซ A ที่ถูกดูดซับอยู่ จึงทำให้ θ_A ในบริเวณช่วงหลังของปฏิกรณ์ลดลงมากกว่า θ_A บริเวณช่วงหน้าของปฏิกรณ์ จนกระทั่ง θ_A หมด (θ_A เป็นศูนย์) ดังนั้นจึงพบ θ_B บริเวณช่วงหลังของปฏิกรณ์ด้วย

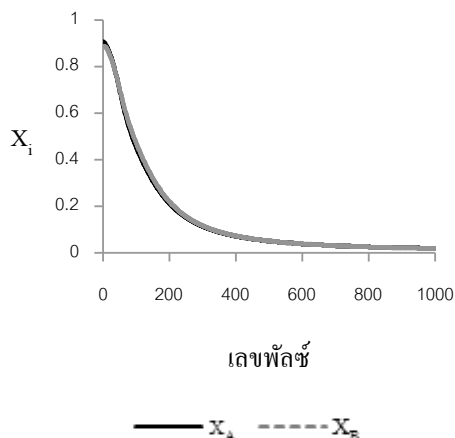
เนื่องจากค่าการแปลงผันของก๊าซ A และ B ในปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood ขึ้นกับการดูดซับของก๊าซบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการแปลงผันของทั้งก๊าซ A และ B จึงมีค่ามากที่สุดที่พัลส์แรก เพราะมี

ปริมาณแอกทีฟไซต์ที่ว่าง ($1 - \bar{\theta}_A - \bar{\theta}_B$) สำหรับการดูดซับมากที่สุดที่พัลส์แรก และหลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ B ยังมี θ_A และ θ_B ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาอยู่ตามแนวแกนปฏิกรณ์ ทำให้ปริมาณแอกทีฟไซต์ที่ว่าง ($1 - \bar{\theta}_A - \bar{\theta}_B$) สำหรับการดูดซับน้อยลงในพัลส์ถัดไป เป็นผลให้การแปลงผันของก๊าซ A และ B มีค่าลดลงจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ เมื่อเลขพัลส์เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง θ_A (○) และ θ_B (Δ) หลังจากสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซ B ในพัลส์ที่ 300 กับพิกัดไร้มิตตามแนวแกนปฏิกรณ์ (ξ) สำหรับปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood ที่มีการดูดซับแบบไม่ผันกลับ อัตราส่วนเชิงโมระหว่างสารตั้งต้น A และ B เท่ากับ 1 ($R_{Np} = 1$) และเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) เท่ากับ 1

ภาพที่ 7 แสดงโปรไฟล์ของ θ_A และ θ_B หลังจากสิ้นสุดการทดลองฉีดก๊าซ B เข้าสู่ปฏิกรณ์พัลส์ที่ 300 สำหรับการทดลองเดียวกันกับภาพที่ 5 พบว่าเกิดการสะสมของก๊าซ A และ B ที่ถูกดูดซับ แต่ไม่เกิดปฏิกิริยาในตำแหน่งที่ต่างกัน โดยก๊าซ A จะถูกดูดซับอยู่ทางด้านหน้าของปฏิกรณ์ แล้วก๊าซ B จะถูกดูดซับอยู่ทางด้านหลังของปฏิกรณ์ จะสังเกตได้ว่าเมื่อสิ้นสุดการทดลองการฉีดก๊าซแต่ละครั้ง ก๊าซ A และ B จะไม่สามารถอยู่ที่พิกัดเดียวกันบนผิวได้ เนื่องจากแบบจำลองกำหนดว่า A และ B ที่ถูกดูดซับจะทำปฏิกิริยากัน



ภาพที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง X_i กับเลขพัลส์สำหรับปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood ที่มีการดูดซับของสารตั้งต้น A และ B แบบไม่ผันกลับ อัตราส่วนเชิงโมระหว่างสารตั้งต้น A และ B เท่ากับ 1 ($R_{Np} = 1$) และเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) เท่ากับ 10

เมื่อเปลี่ยนค่าของเลขตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 10 (ภาพที่ 8) พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของค่าการแปลงผันของก๊าซ A และ B มีรูปแบบคล้ายคลึงกันกับกรณีที่เลขตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 แต่กรณีที่เลขตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 10 การลดลงของค่า X_A และ X_B จะช้ากว่ากรณีที่เลขตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ซึ่งสามารถสังเกตได้จากจำนวนพัลส์ที่ใช้ในการทำให้ X_A และ X_B มีค่าเข้าใกล้ศูนย์

สรุป

งานวิจัยนี้จำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับการทดลองแบบปั๊มโพรบ กรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นชนิดที่ไม่มีรูพรุน โดยสนใจปฏิกิริยา Eley-Rideal และ Langmuir-Hinshelwood ผลการคำนวณสำหรับปฏิกิริยา Eley-Rideal กรณีที่การดูดซับของก๊าซ A เป็นแบบไม่ผันกลับ พบว่าโปรไฟล์ของ θ_A หลังจากสิ้นสุดการทดลองฉีดก๊าซ A และ B มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อ

เลขพัลส์เพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงเลขพัลส์ที่ใหญ่พอ โปรไฟล์ของ θ_A หลังจากสิ้นสุดการทดลองฉีดก๊าซ A และ B จะคงที่และมีรูปร่างสลับไปมา ดังนั้นการแปลงผันของก๊าซ A จะลดลงจนถึงจุดๆ หนึ่ง แล้วจะมีค่าคงที่ในทางกลับกันการแปลงผันของก๊าซ B จะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆ หนึ่งแล้วคงที่

สำหรับปฏิกิริยา Langmuir-Hinshelwood กรณีที่มีการดูดซับของก๊าซ A และ B เป็นแบบไม่ผันกลับ พบว่าหลังจากสิ้นสุดการทดลองฉีดก๊าซ A และ B จะเกิดการสะสมของก๊าซ A และ B ที่ถูกดูดซับ แต่ไม่เกิดปฏิกิริยาในตำแหน่งที่ต่างกัน ทำให้การแปลงผันของก๊าซ A และ B มีค่าลดลงเมื่อเลขพัลส์เพิ่มขึ้น

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเบื้องต้น ทำให้ผลลัพธ์ที่ได้ยังไม่ครอบคลุมกลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างกว้างขวาง แต่ได้แสดงให้เห็นว่าลักษณะเฉพาะของการแปลงผันของก๊าซสามารถใช้แยกแยะกลไกของปฏิกิริยาได้

อย่างไรก็ดีในอนาคตควรมีการทดลองจริงเพื่อนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับผลการคำนวณ

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

- [1] J.T. Gleaves, J.R. Ebner, T.C. Kuechler, Catal. Rev.-Sci. Eng. 30 (1988) 49-116.
- [2] J.T. Gleaves, G.S. Yablonsky, P. Phanawadee, Y. Schuurman, Appl. Catal. A: Gen. 160 (1997) 55-88.
- [3] J.T. Gleaves, G. Yablonsky, X. Zheng, R. Fushimi and P.L. Mills, J. Mol. Catal. A-Chemical 315 (2010) 108-134.
- [4] V. Medhekar, V. Balakotaiah, M.P. Harold, Catal. Today. 121 (2007) 226-236.
- [5] A. Kumar, M.P. Harold, V. Balakotaiah, J. Catal. 270 (2010) 214-223.
- [6] A. Kumar, V. Medhekar, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Appl. Catal. B: Environ. 90 (2009) 642-651.
- [7] C.S. Heneghan, G.J. Hutchings, S.R. O'Leary, S.H. Taylor, V.J. Boyd, I.D. Hudson, Catal. Today. 54 (1999) 3-12.
- [8] A. Pantazidis, S.A. Bucholzb, H.W. Zanthoff, Y. Schuurmana, C. Mirodatos, Catal. Today. 40 (1998) 207-214.
- [9] P. Phanawadee, M. Phongaksorn, N. Chaimongkol, A. Jaree, J. Limtrakul, Chem. Eng. J. 178 (2011) 366-374.
- [10] P. Phanawadee, N. Pongbotr, W. Soikham, T. Yooyao, J. Limtrakul, Chem. Eng. J. 115 (2005) 51-62.
- [11] Fogler. 2006. Elements of Chemical Reaction Engineering. Fourth ed. Pearson Education.
- [12] P. Phanawadee, S.O. Shekhtman, C. Jarungmanorom, G. S. Yablonsky, J. T. Gleaves, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 2215 – 2227.