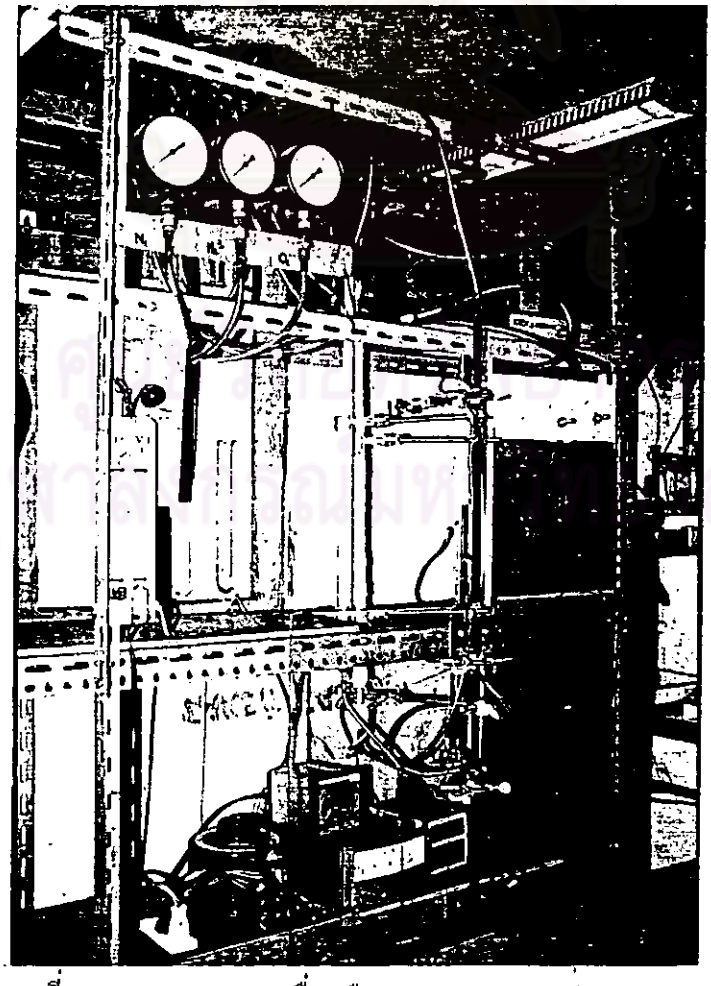
หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3
การทดลอง

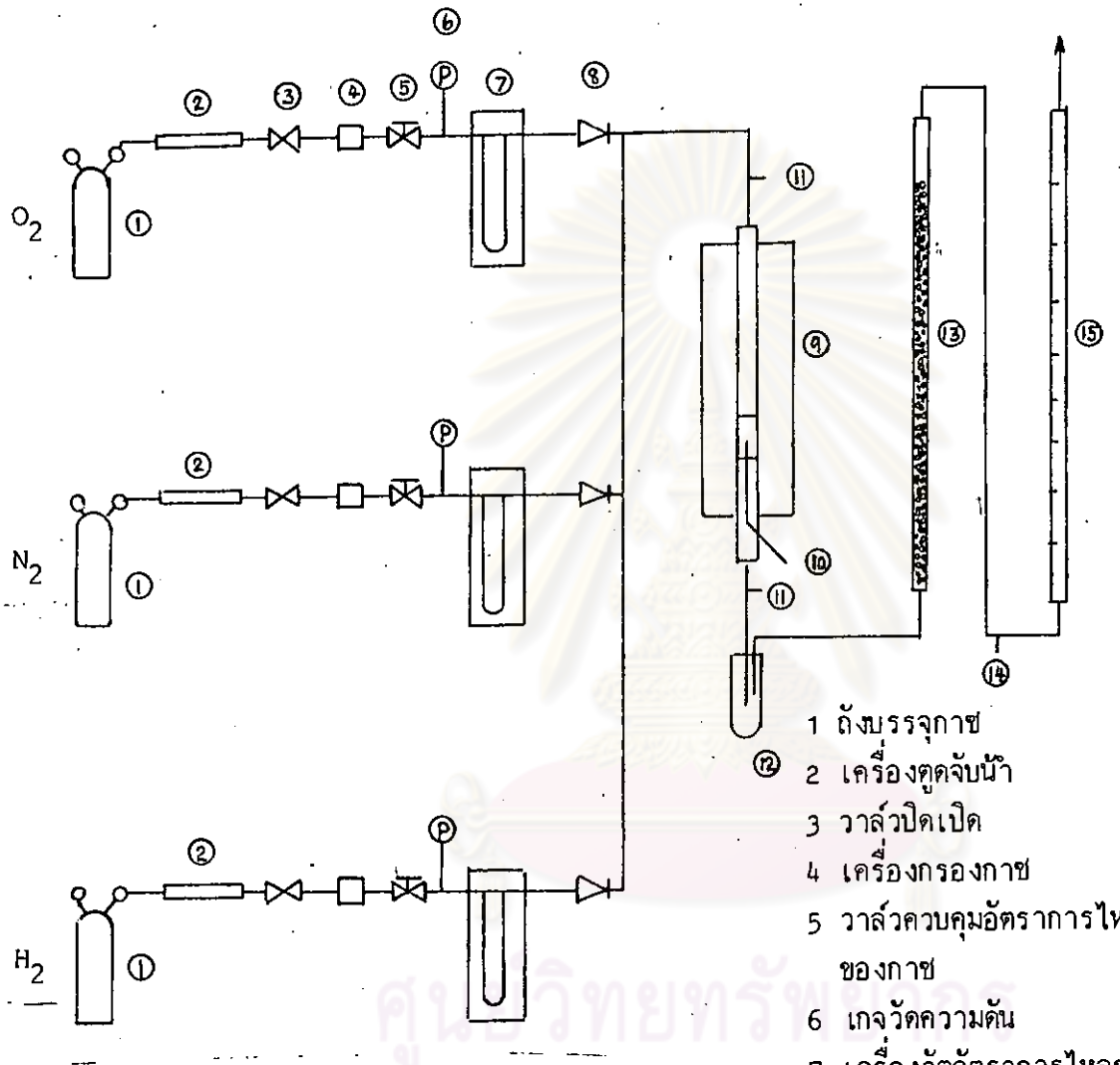
การทดลองทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในห้องปฏิบัติการ เราจำเป็นต้องสร้างเตาปฏิกรณ์เคมี (chemical reactor) เล็กๆ ขึ้นมาเพื่อหลีกเลี่ยงความยุ่งยากและสิ่งที่ไม่จำเป็นอันเกิดขึ้นเนื่องมาจากเครื่องมือการทดลองและการทำการทดลอง เตาปฏิกรณ์เคมีดังกล่าวมีมากมายหลายแบบมีทั้งข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป ผู้สนใจในรายละเอียดสามารถหาอ่านได้ตามเอกสารอ้างอิงที่ให้ไว้ (3), (11), (12), (13) ผู้ทำการทดลองจะเลือกใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบไหนนั้นก็ขึ้นอยู่กับความเหมาะสม เตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในที่นี้เป็นเตาปฏิกรณ์แบบเบดหยุดนิ่ง (fixed-bed reactor) เนื่องจากสร้างได้ง่ายราคาถูก ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีพอสมควรและเป็นที่นิยมใช้กัน

3.1 เครื่องมือทำการทดลอง

รูป 3.1 แสดงภาพเครื่องมือทำการทดลอง การพิจารณาส่วนต่างๆ ของเครื่องมือ



รูปที่ 3.1 แสดงภาพเครื่องมือทำการทดลอง



1 ถังบรรจุกาซ
2 เครื่องดูดจับน้ำ
3 วาล์วปิดเปิด
4 เครื่องกรองกาซ
5 วาล์วควบคุมอัตราการไหลของกาซ
6 เกจวัดความดัน
7 เครื่องวัดอัตราการไหลของกาซแบบมาโนมิเตอร์
8 เช็ควาล์ว (check valve)
9 เตาปฏิกรณ์เคมี
10 เครื่องวัดอุณหภูมิ (thermocouple)
11 จุดเก็บตัวอย่างกาซ
12 เครื่องควบแน่นน้ำ
13 เครื่องดูดจับน้ำ
14 จุดเก็บตัวอย่างกาซ
15 เครื่องวัดอัตราการไหลของกาซแบบฟองสบู่ (bubble flow meter)

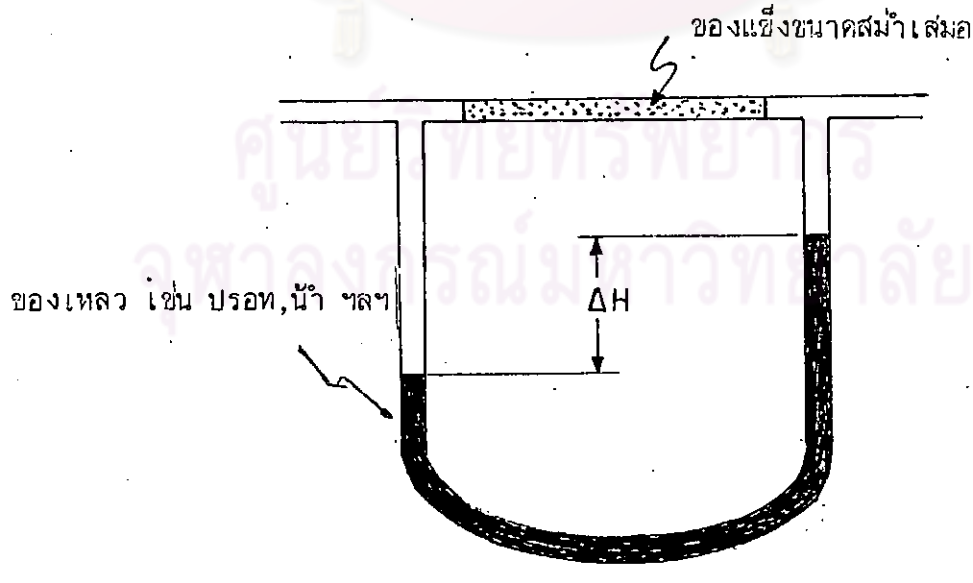
รูปที่ 3.2 แสดงแผนภาพทิศทางการไหลของกาซในเครื่องมือทำการทดลอง (flow diagram)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การทดลองในรูปภาพที่3.1จะยุ่งยาก เพื่อความสะดวกและง่ายเราจะพิจารณาแผนภาพของการไหล (flow diagram)ของเครื่องมือทำการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.2

เพื่อความปลอดภัยในการทำการทดลอง เราใช้กาซไนโตรเจนเป็นกาซทำให้กาซผสมระหว่างกาซไฮโดรเจนกับกาซออกซิเจนเจือจาง และใช้ปริมาณกาซไฮโดรเจน ในการทดลองน้อยลง พิจารณาตามรูปภาพที่ 3.2 กาซจากถังบรรจุกาซจะไหลผ่านเกจควบคุมความดัน (pressure regulator) ผ่านวาล์วปิดเปิด ผ่านตัวกรองกาซ ผ่านวาล์วควบคุมอัตราการไหลของกาซ (needle valve) ผ่านเกจวัดความดัน ผ่านเครื่องมือวัดอัตราการไหลของกาซแบบมาโมมิเตอร์ ผ่านวาล์วควบคุมทิศทางไหล (check valve)เข้าสู่ท่อผสม ผ่านเข้าเตาปฏิกรณ์เคมี ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ และสามารถทราบค่าอุณหภูมิได้โดยใช้เครื่องวัดอุณหภูมิ ดังจุดที่ 10 (thermocouple)กาซที่ผ่านเตาปฏิกรณ์เคมีหลังจากทำปฏิกิริยากันแล้ว จะถูกส่งผ่านเข้าเครื่องควบแน่นดักจับน้ำไว้บางส่วน และน้ำจะถูกดักจับอีกครั้งด้วยซิลิกาเจล(siliga gel) บรรจุอยู่ในหลอดแก้ว หลังจากผ่านเครื่องดักจับน้ำแล้ว กาซที่ได้จะแห้งเราจะเก็บตัวอย่างกาซที่จุดที่ 14 นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องกาซโครมาโตกราฟฟี(gas chromatography) และวัดอัตราการไหลของกาซเชิงปริมาตรที่ออกจากเตาปฏิกรณ์เคมีด้วยเครื่องมือวัดอัตราการไหลแบบฟองสบู่ (bubble flow meter)

3.1.1 เครื่องวัดอัตราการไหลของกาซแบบมาโนมิเตอร์



รูปที่ 3.3 แสดงเครื่องมือวัดอัตราการไหลของกาซแบบมาโนมิเตอร์

ในการวัดอัตราการไหลของกาซวิธีการหนึ่งที่สามารถใช้ได้คือ การวัดหาความสัมพันธ์ของความดันลด เนื่องจากเบดที่หยุดนิ่งและมีขนาดของแข็งที่บรรจุภายในเบดค่อนข้างสม่ำเสมอกับอัตราการไหลของกาซ สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรทั้งสองนี้ สำหรับกรณีเบดของของแข็งที่หยุดนิ่ง (fixed bed)คือสมการ Ergun ดังแสดงในสมการ(3.1) (20)

$$\frac{\Delta P\ g_c \Phi_s D_p}{L\ \rho\ V^2(1-\varepsilon)}\ \frac{\varepsilon^3}{} = \frac{150\ (1-\varepsilon)}{\Phi_s D_p V\ \rho/\mu} + 1.75 \qquad (3.1)$$

เมื่อ ΔP = ความดันลดระหว่างเบดของของแข็งที่หยุดนิ่ง

L = ความสูงเบด

g_c = ตัวประกอบสัดส่วนตามกฎของนิวตัน (Newton's law proportionality factor)

Φ_s = สเฟียริซิตีหรือค่าแสดงความเป็นทรงกลม (sphericity)

D_p = เส้นผ่าศูนย์กลางของของแข็ง

ε = ความพรุนของเบดหรือสัดส่วนปริมาตรช่องว่างภายในเบดต่อปริมาตรของเบดทั้งหมด

V = ความเร็วซุปเปอร์ฟิเชียล (superficial velocity)

ρ = ความหนาแน่นของกาซ

μ = ความหนืดของกาซ

กรณีที่ค่าตัวเลขเรย์โนลด์ (Re) $= \frac{D_p V \rho}{\mu}$ มีค่าน้อยเทอมแรกทางขวามือ จะมีค่ามากกว่า 1.75 มาก สมการ 3.1 จะกลายเป็น

$$\frac{\Delta P g_s\ s D_p\ \varepsilon^3}{L\ SV^2\ 1-\varepsilon} = \frac{150\ (1-\varepsilon)}{\Phi_s D_p\ V\ \rho/\ \mu} \qquad (3.2)$$

หรือ

$$\frac{\Delta P}{L}\ g_c = \frac{150\ (1-\varepsilon)^2 Q\mu}{\Phi_s 2\varepsilon^3 D_p 2\ A_b} \qquad (3.3)$$

เมื่อ Q = อัตราการไหลของกาซเชิงปริมาตร

A_b = พื้นที่หน้าตัดของเบด

สมการ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันลดระหว่างเบดกับอัตราการไหลของกาซเชิงปริมาตรในลักษณะแปรเป็นสัดส่วนกัน

กรณีที่ค่าตัวเลขเรย์โนลด์มีค่าสูงมาก สมการ (3.1) จะกลายเป็น

$$\frac{\Delta P}{L}\frac{g_c \Phi_s D_p}{f V^2}\frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = 1.75 \qquad (3.4)$$

หรือในรูปความสัมพันธ์ระหว่าง ΔP กับ Q คือ

$$\frac{\Delta P}{L} g_c = \frac{1.75\ (1-\varepsilon) \rho Q^2}{\Phi_s D_p \varepsilon^3 A_b^2} \qquad (3.5)$$

ซึ่งสมการ 3.5 แสดงความสัมพันธ์ในรูปของสมการฟาราโบลา

กรณีค่าตัวเลขเรย์โนด์ไม่สูงหรือต่ำเกินไป ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔP กับ Q จากสมการ (3.1) จะกลายเป็น

$$\frac{\Delta P}{L} g_c = \frac{150\ (1-\varepsilon)^2 Q \mu}{\Phi_s \varepsilon^3 D_p A_b} + \frac{1.75\ (1-\varepsilon) \rho Q^2}{\Phi_s D_p \varepsilon^3 A_b^2} \qquad (3.6)$$

สมการ 3.6 มีรูปสมการเป็นสมการโพลีโนเมียล (polynomial equation) ยกกำลังสอง

สมการ (3.3), (3.5), (3.6) เราสามารถประยุกต์เข้าใช้กับรูปที่ 3.3 ไม่ว่าค่าตัวเลขเรย์โนลด์มากหรือน้อยก็ตาม เราก็สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันลดระหว่างเบดของของแข็งที่หยุดนิ่ง กับอัตราการไหลเชิงปริมาตรของกาซที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ จากความสัมพันธ์อันนี้ ทำให้เราทราบอัตราการไหลเชิงปริมาตรของกาซ เพียงแต่ทราบค่าความดันลดระหว่างเบดของของแข็งเท่านั้น แล้วอาศัยความสัมพันธ์จากสมการสภาวะกาซอุดมคติ ($PV = nRT$) เมื่อ P คือความดันกาซ V คือปริมาตรกาซ R คือค่าคงที่กาซ n คือจำนวนโมลของกาซ T คืออุณหภูมิที่สภาวะนั้นๆ ในหน่วยองศาเคลวิน (K) เราก็จะทราบค่าอัตราการไหลของกาซเชิงโมล สมการ (3.1) สามารถใช้ได้ดีกับเบดของของแข็งที่มีลักษณะทรงกลมสม่ำเสมอหรือทรงกระบอกสม่ำเสมอ (20) ตัวอย่างของความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดันลดระหว่างเบดของของแข็งซึ่งการทดลองในที่นี้ใช้สำลี กับอัตราการไหลของกาซเชิงปริมาตรได้แสดงเอาไว้ในภาคผนวก ก และทุก ๆ ครั้งที่มีการทำการทดลองเราจำเป็นต้องตรวจสอบความสัมพันธ์นี้ ด้วยเครื่องมือวัดอัตราการไหลของกาซเชิงปริมาตรแบบใช้ฟองสบู่ (bubble flow meter)

3.1.2 เตาปฏิกรณ์เคมี (chemical reactor)

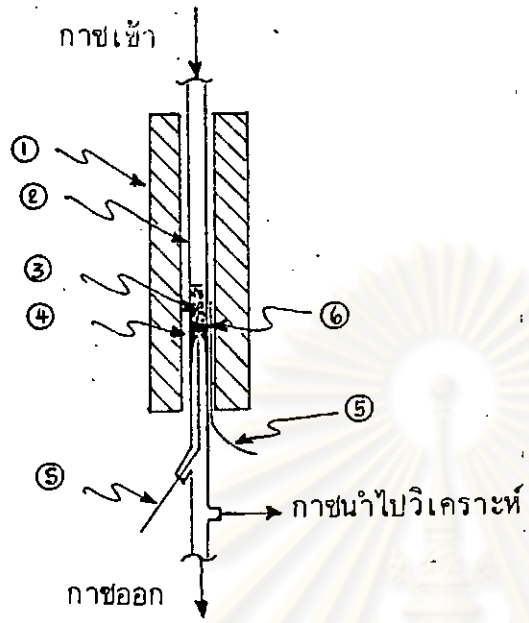
รูปภาพที่ 3.4 แสดงภาพของเตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในการทดลองทำด้วยแก้วควอทซ์

ใช้ในการทำการทดลองที่อุณหภูมิไม่เกิน 1000 °ซ และทำด้วยแก้วไพเรก(pyrex) ใช้ในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 500 °ซ

รูปที่ 3.4 แสดงภาพเตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในการทดลอง ศรชี้ในภาพแสดงบ่าที่รองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดของลักษณะเตาปฏิกรณ์เคมีแสดงในรูปที่ 3.5



1 เตาควบคุมอุณหภูมิ
2 เตาปฏิกรณ์เคมีทำด้วยแท่งแก้ว
3 ตัวเร่งปฏิกิริยา
4 บ่าสำหรับรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา
5 เครื่องวัดอุณหภูมิ
6 ใยแก้วรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 3.5 แสดงรายละเอียดของเตาปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในการทดลอง

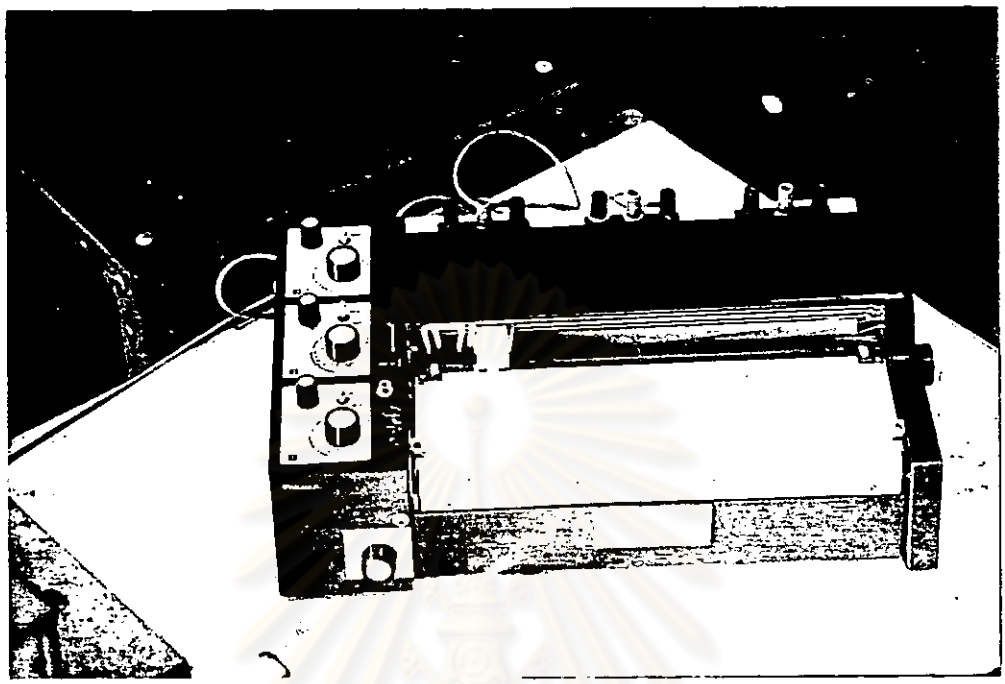
จากรูปที่ 3.5 หมายเลข 1 คือ เตาควบคุมอุณหภูมิต่อเข้าไว้กับเครื่องควบคุมอุณหภูมิ RKC รุ่นseries RE 96และหม้อแปลงที่ปรับค่าแรงดันไฟฟ้าได้ (variac) ด้วยการควบคุมอุณหภูมิด้วยเครื่องมือดังกล่าว ผลปรากฏว่า ให้ค่าอุณหภูมิแม่นยำอยู่ในช่วงที่ยอมรับค่าได้กล่าวคือ อ่านค่าอุณหภูมิได้ผลดังนี้ 100 $\pm$ 0.5 °ซ, 200 $\pm$ 1 °ซ, 400 $\pm$ 2 °ซ จะพบว่าความผิดพลาดของค่าอุณหภูมิที่อ่านได้ไม่เกิน 5 เปอร์เซนต์ หมายเลข 2 คือ เตาปฏิกรณ์เคมีทำด้วยแท่งแก้วควอทซ์หรือแก้วไพเรก เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 5.25 มิลลิเมตร ความยาว 35 เซนติเมตร ความหนา 1 มิลลิเมตร ภายในตัวเตาเองจะมีบ่าเป็นที่รองรับใยแก้วและตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงที่หมายเลข 4 ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการทดสอบ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 100-250 เมช (mesh) ตามระบบ Tyler ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง 10-50 มิลลิกรัม ความสูงของเบดอยู่ในช่วงตั้งแต่ 1.5 มิลลิเมตร ขึ้นไป สำหรับเหตุผลจะอธิบายเอาไว้ในหัวข้อการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องวัดอุณหภูมิที่ใช้ในที่นี้คือ เทอร์โมคัปเปอร์(thermocouple) ชนิด K วัดอุณหภูมิภายในเบด และผิวผนังภายนอกเตาปฏิกรณ์เคมี ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.5 ตำแหน่งหมายเลข 5 ก่อนทำการทดลองเราจำเป็นต้องทดสอบความถูกต้องแม่นยำในการวัดของเครื่องวัดอุณหภูมิ ในที่นี้ได้ทดสอบกับเทอร์โมมิเตอร์ ผลปรากฏว่าอ่านค่าอุณหภูมิที่ 0 °ซ ได้เท่ากัน

และอ่านค่าอุณหภูมิที่น้ำเดือดเทอร์โมมิเตอร์อ่านค่าได้ 100 °ซ เครื่องวัดอุณหภูมิอ่านค่าได้ 100 °ซ เท่ากัน แสดงว่าเครื่องวัดอุณหภูมิ ให้ผลการวัดที่เชื่อถือได้ สัญญาณที่อ่านได้จากเครื่องวัดอุณหภูมิ จะถูกแปลออกมาเป็นตัวเลขด้วยเครื่องแปลสัญญาณ Eurothem รุ่น 141 ดังแสดงในรูปที่ 3.1

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณและคุณภาพกาซ

เครื่องมือวิเคราะห์กาซในที่นี้ใช้เครื่อง กาซโครมาโตรกราฟฟี ของบริษัท GOW-MAC รุ่น series 150 ดังแสดงในรูปที่ 3.6 คอลัมน์นี้ใช้แยกกาซบรรจุไว้ด้วยMS-5A (molecular sieve 5 A) ซึ่งสามารถแยกกาซ H_2, O_2, N_2 อันเป็นกาซที่ใช้ในการทดลองออกจากกันได้ กาซที่ผ่านการแยกแล้วถูกส่งผ่านขดลวดหาปริมาณและคุณภาพของกาซ โดยอาศัยหลักการเปรียบเทียบค่าความนำความร้อนของกาซตัวอย่างกับกาซพา (carrier gas) ในที่นี้คือ กาซอาร์กอน แปลสัญญาณออกเป็นสัญญาณไฟฟ้า ส่งผ่านเข้าเครื่องบันทึกสัญญาณ (recorder) ขดลวดหาปริมาณและคุณภาพของกาซโดยอาศัยหลักการดังกล่าว เรียกว่า ตัวตรวจวิเคราะห์กาซแบบเปรียบเทียบค่าความนำความร้อน (thermal conductivity detector) รูปที่ 3.7 แสดง เครื่องบันทึกสัญญาณ สัญญาณไฟฟ้าจะถูกเปลี่ยนสัญญาณด้วยเครื่องมือทางกลออกมาเป็นรูป เรียกว่า โครมาโตแกรม (chromatogram) ดังแสดงในภาคผนวกข จากโครมาโตแกรมของกาซตัวอย่าง นำไปเปรียบเทียบกับโครมาโตรแกรมของกาซมาตรฐาน (standard gas) จะสามารถวิเคราะห์กาซได้ทั้งทางคุณภาพและปริมาณ วิธีวิเคราะห์กาซแสดงตัวอย่างในภาคผนวก ข.

รูปที่ 3.6 แสดงเครื่องกาซโครมาโตรกราฟฟีของบริษัท GOW MAC จำกัด รุ่น series 150 ใช้เครื่องวิเคราะห์กาซแบบเปรียบเทียบค่าความนำความร้อน



รูปที่ 3.7 แสดงเครื่องบันทึกสัญญาณ (recorder) ของบริษัท OHGURA จำกัด สำหรับรายละเอียดและทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับเครื่องกาซโครมาโตรกราฟฟีในที่นี้จะไม่กล่าวถึง ผู้สนใจหาอ่านได้จากหนังสือเกี่ยวกับเรื่องนี้ได้โดยทั่วไป (21), (22)

สภาวะการวิเคราะห์หาปริมาณกาซของเครื่องกาซโครมาโตรกราฟฟีในที่นี้มีดังนี้ อัตราการไหลของกาซพา 30 ซม.^{3} / นาที ชนิดคอลัมน์บรรจุด้วย MS5A ขนาด 80-100 เมช ความยาวคอลัมน์ 3 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน $\frac{1}{8}$ นิ้ว อุณหภูมิตัวฉีด (injector)และคอลัมน์ 60 °ซ อุณหภูมิตัวตรวจ 80 °ซ กระแสไฟฟ้าสำหรับตัวตรวจ 80 มิลลิแอมป์

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบมีด้วยกัน 4 ชนิดคือ โลหะพลาตินัม นิเกิล ทองแดง โคบอลท์ นั่งอยู่บนซับพอร์ท (support)อะลูมินา (Al_2O_3) ที่มีพื้นที่ผิวทั้งหมด (BET surface area) 70 เมตร^2/กรัม และ 350 เมตร^2/กรัม เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างกาซไฮโดรเจนกับกาซออกซิเจนเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแบบทันทีทันใด (instanteneous reaction) จึงควรเลือกใช้ซับพอร์ทที่มีพื้นที่ผิว BET ไม่จำเป็นต้องสูงมาก และเนื่องจาก ห้องปฏิบัติการวิจัยในที่นี้มีซับพอร์ทที่มีค่าพื้นที่ผิว BET เพียง 70 เมตร^2/กรัม และ 350 เมตร^2/กรัม เท่านั้น จึงเลือก

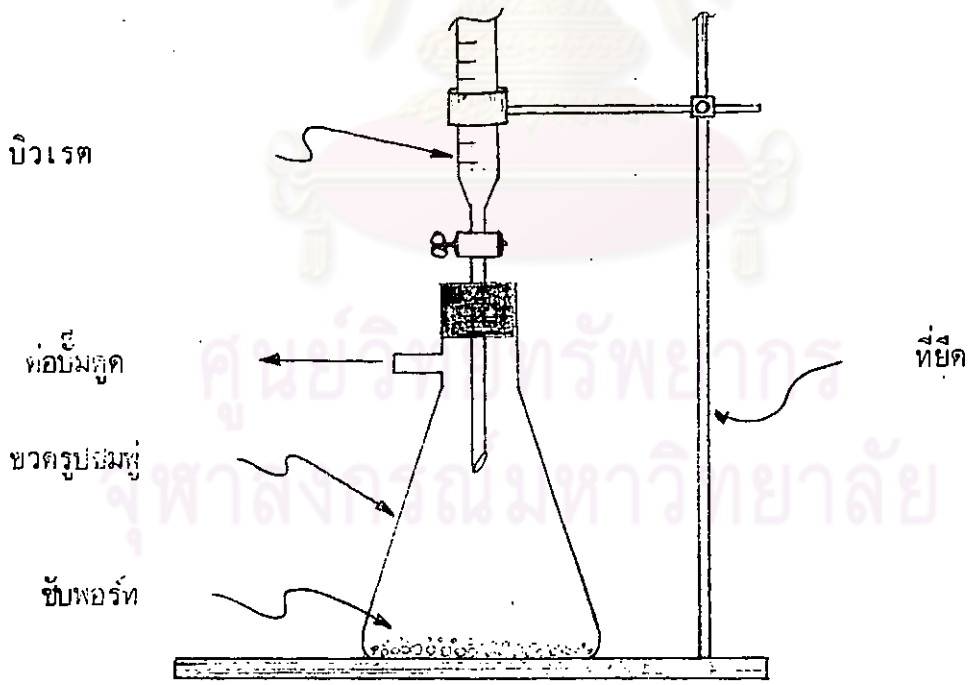
ใช้ซับพอร์ทชนิดแรก การเลือกใช้ซับพอร์ทชนิดหลังมีผลส่งถึงทางด้านราคาของซับพอร์ทที่แพงกว่าด้วย

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้วิธีการเตรียมแบบดูดซับ (impregnation) แบบแห้ง วิธีการเตรียมโดยสังเขปมีดังต่อไปนี้

ก. ชั่งน้ำหนักของซับพอร์ทตามที่ต้องการเตรียม

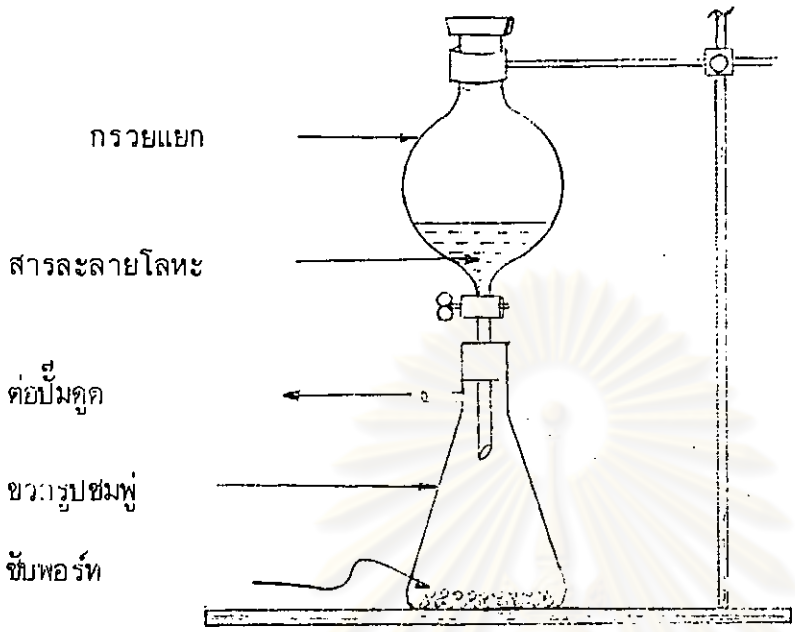
ข. ทดลองคำนวณหาปริมาตรของรูพรุนต่อน้ำหนักของซับพอร์ทดังอาศัยเครื่องมือตามรูป 3.8 ใช้ปั๊มดูดอากาศภายในขวดแก้วชมพู่ แล้วหยดน้ำลงไปแทนที่ช่องว่างรูพรุนภายในซับพอร์ท ก็จะทราบปริมาตรของรูพรุนโดยประมาณต่อน้ำหนักของซับพอร์ท

ค. เตรียมสารละลายของโลหะที่ต้องการ คำนวณความเข้มข้นจากปริมาตรของรูพรุนซับพอร์ทที่ต้องการเตรียม และปริมาณโดยน้ำหนักของโลหะที่ต้องการนั่งบนซับพอร์ท วิธีการคำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก ค สารที่ใช้เตรียมสารละลายโลหะต่างๆ ได้แก่ สารผสมกรดคลอโรพลาตินิก (H_2PtCl_6) ,สารประกอบไนเตรทของนิเกิล ($NiNO_3.6H_2O$) , สารประกอบไนเตรทของโคบอลท์ ($CoNO_3.3H_2O$) ,สารประกอบซัลเฟตของทองแดง ($CuSO_4.6H_2O$)



รูป 3.8 แสดงเครื่องมือใช้หาปริมาตรรูพรุนของซับพอร์ทโดยการแทนที่ด้วยน้ำ

ง. เตรียมเครื่องทำการดูดซับแห้งดังรูปที่ 3.9 มีลักษณะคล้ายกับรูปที่ 3.8



รูป 3.9 แสดงชุดเครื่องมือการดูดซับสารละลายโลหะบนซับพอร์ท

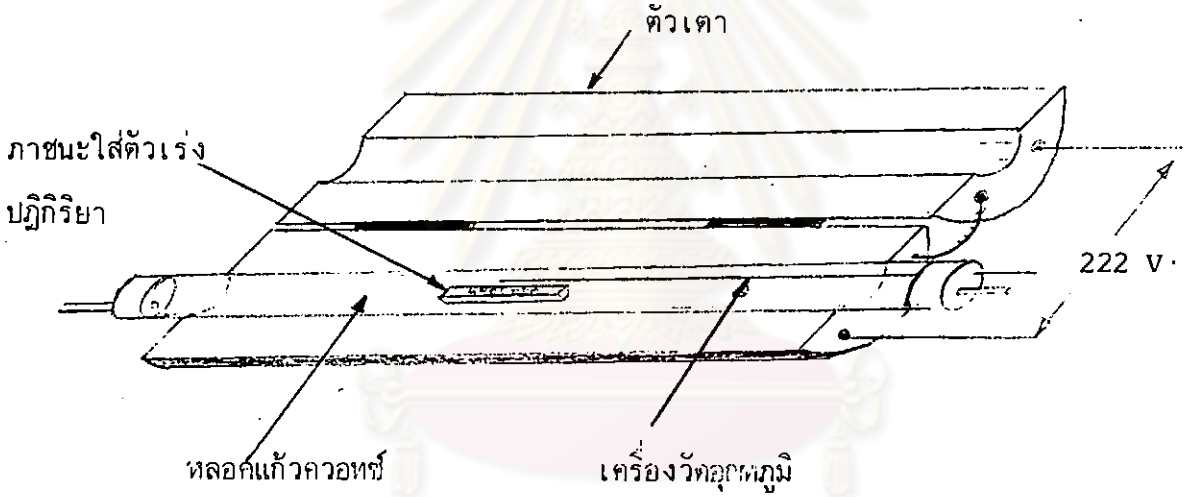
แตกต่างกันตรงที่ใช้กรวยแยกแทนบิวเรต เริ่มต้นปิเปตสารละลายโลหะที่คำนวณและเตรียมไว้แล้วตามข้อ ค ปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุนของซับพอร์ทที่อยู่ในขวดชมพู่ลงในกรวยแยก ให้ปั๊มดูดดูดเอาอากาศภายในขวดชมพู่ และในซับพอร์ทออกมา ให้เกิดความดันภายในขวดชมพู่เป็นแบบใต้บรรยากาศ ประมาณ 10 ปอนด์ ต่อตารางนิ้ว ประมาณ 10 นาที ค่อยๆ เปิดก๊อกกรวยแยกให้สารละลายโลหะหยดลงบนซับพอร์ทที่อยู่ภายในขวดชมพู่อย่างทั่วถึงทุกส่วน จนสารละลายหมดปิดก๊อกกรวยแยก ให้ปั๊มดูดดูดอากาศภายในขวดชมพู่ต่อไป อีกประมาณ 20 นาที เพื่อการกระจายของสารละลายโลหะบนซับพอร์ทเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ

จ. นำซับพอร์ทที่ได้จากข้อ (ง.) ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 70 °ซ 24 ชั่วโมง เพื่อไล่น้ำและให้โลหะกระจายไปบนซับพอร์ทอย่างสม่ำเสมอมากขึ้น

หลังจากทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามข้อ จ. แล้ว ขั้นตอนต่อไปคือการนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง (calcination) เพื่อให้สารประกอบโลหะอยู่ในรูปของผลึกที่เหมาะสม และเป็นการกำจัดอนุมูลธาตุหรือสารที่ไม่ต้องการออกไป เช่นอนุมูลไนเตรท, ธาตุออกซิเจน, หรืออื่นๆ และช่วยให้ผลึกสารประกอบออกไซด์โลหะจับบนซับพอร์ทได้แน่นมากขึ้น อุณหภูมิที่ใช้เผาสำหรับแต่ละโลหะมีค่าไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของโลหะนั้นๆ และลักษณะผลึกของโลหะออกไซด์ที่ต้องการ การปฏิบัติเกี่ยวกับเรื่องนี้ต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจทางด้านสาขาวิชาอินทรีย์เคมีและวิทยาศาสตร์-

พื้นผิว ซึ่งเรายังมีความรู้ความเข้าใจน้อย ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา จึงยึดถือตามที่มีการทำการทดลองกันมา สำหรับพลาตินัมใช้อุณหภูมิ 500 °ซ (23) นิเกิลที่อุณหภูมิ 500 °ซ (10) ทองแดงที่อุณหภูมิ 600 °ซ (10)และโคบอลท์ที่อุณหภูมิ 600 °ซ (10)

เครื่องมือเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง แสดงไว้ในรูปที่ 3.10



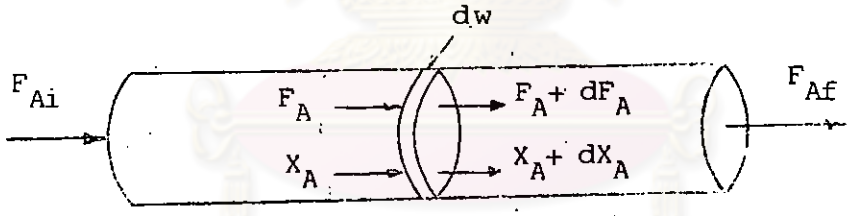
รูป 3.10 แสดงเครื่องมือใช้ในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง

จากรูปที่ 3.10 เราใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในภาชนะขนาดเล็กบรรจุภายในหลอดแก้วควอทซ์ ผ่านกาซไนโตรเจนเข้าไปด้วยอัตราเร็วเชิงปริมาตร 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เพิ่มอุณหภูมิประมาณ 5 °ซ/นาที จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ แล้วเผาต่อไปที่อุณหภูมินั้นเป็นเวลา 5 ชั่วโมง สำหรับนิเกิลและพลาตินัม และ 8 ชั่วโมงสำหรับทองแดง และโคบอลท์ ทั้งนี้เนื่องจากออกไซด์ของโลหะทองแดงและโคบอลท์จะทำให้อยู่ในรูปที่มีออกซิเจนน้อยนั้นต้องเผาที่อุณหภูมิสูงมาก ประมาณ 800 °ซ สำหรับทองแดงและ 900 °ซ สำหรับโคบอลท์ (10) แต่ในที่นี้ใช้อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากป้องกันอะลูมินาสลายตัว และการเกิดสารประกอบระหว่างโลหะกับอลูมินา (11) จึงใช้อุณหภูมิต่ำกว่า แต่เพิ่มระยะเวลาในการเผาให้มากขึ้น

หลังจากการเผาที่อุณหภูมิสูง ก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบ เราต้องรีดิวส์ให้สารประกอบออกไซด์โลหะ อยู่ในรูปโลหะหรือ โลหะออกไซด์ที่มีออกซิเจนน้อยที่สุด เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา Anderson(24) คำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่าอุณหภูมิเหมาะสมในการรีดิวส์โลหะกลุ่ม VIII ในตารางธาตุ รวมกับ ทองแดง, เงิน (Ag), ทอง(Au), และ เรเนียม (Re) คือช่วงอุณหภูมิ 300-500 °ซ ในทำนองเดียวกันกับการเผาที่อุณหภูมิสูง การรีดิวส์โลหะออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงต้องระวัง การเกิดสารประกอบระหว่างโลหะกับอะลูมินา และการสลายตัวของอะลูมินาด้วย Satterfield(11)เสนอแนะเอาไว้ว่าไม่ควรเกิน 600 °ซ สำหรับกรณีแรก และ 850 °ซ สำหรับกรณีหลัง นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้รีดิวส์เราต้องคำนึงถึงคุณสมบัติของโลหะด้วยว่ามีความยากง่ายในการรีดิวส์หรือไม่ หรือความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนมากหรือน้อย สำหรับพลาตินัมเราใช้อุณหภูมิ 300 °ซ ตามการทดลองของ J.M.Smith และ J.M.Mayo (23) ระยะเวลา 3 ชั่วโมง นิเกิลอุณหภูมิ 600 °ซ ระยะเวลา 5 ชั่วโมง และทองแดงกับโคบอลท์ 600-650 °ซ 8 ชั่วโมง

3.3 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา (3),(11),(25)

3.3.1 การหาค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาจากการทดลอง



รูปที่ 3.11 แสดง เคาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดหยุดนิ่งที่มีการไหลเป็นแบบปลัก (plug flow)

พิจารณาในส่วนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยๆ, dw, ในรูปที่ 3.1 มีการเปลี่ยนแปลงการไหลของสาร A เป็น dF_A เนื่องจากการทำปฏิกิริยามีค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารเปลี่ยนแปลงไป dX_A จากการทำสมดุลย์มวลสารของสาร A รอบ dw ที่สภาวะไม่ขึ้นกับเวลา (steady state) จะได้ว่า

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_w)\, dw \qquad (3.7)$$

เมื่อ F_A = อัตราการไหลเข้าเชิงมวลของสาร ในส่วนน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

r_w = อัตราเร็วปฏิกิริยาของสาร ต่อหน่วยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

จากนิยามสัดส่วนการเปลี่ยนรูป

$$X_A = \frac{F_{Ai} - F_A}{F_{Ai}} \tag{3.8}$$

หรือ $$F_A = F_{Ai} - F_{Ai}X_A \tag{3.9}$$

ดิฟเฟอเรนชิเอทสมการ (3.9) จะได้

$$dF_A = d\,[F_{Ai}(1-X_A)] \tag{3.10}$$

แทนค่าสมการ (3.10) ลงในสมการ (3.7) ได้ว่า

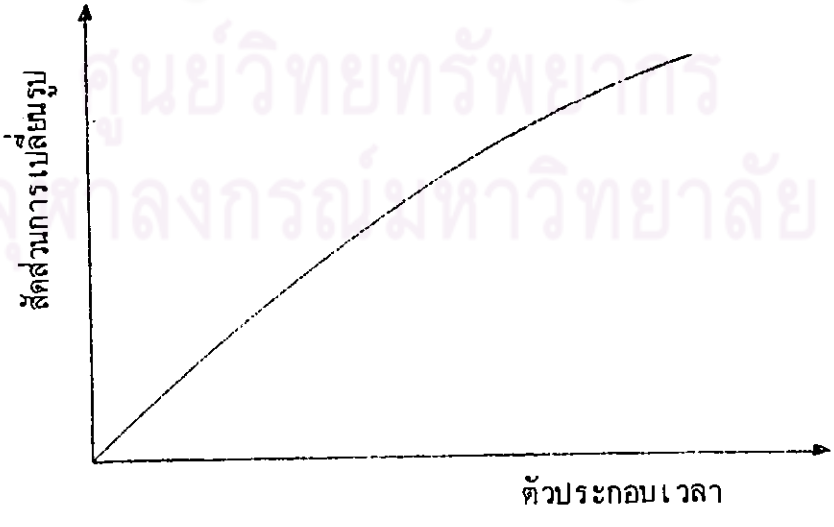
$$F_{Ai}dX_A = (-r_w)\,dw$$

หรือ $$(-r_w) = F_{Ai}\frac{dX_A}{dw} \tag{3.11}$$

เพราะว่า F_{Ai} คงที่ สมการ (3.11) เขียนใหม่ได้ว่า

$$(-r_w) = \frac{dX_A}{d(w/F_{Ai})} \tag{3.12}$$

สมการ (3.12) แสดงให้เห็นว่า ถ้ามีความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับค่าตัวประกอบเวลา (w/F_{Ai}) ค่าความชันของความสัมพันธ์นั้นก็คือค่าอัตราเร็วปฏิกิริยา ดังนั้นในการทดลองข้อมูลที่ต้องการคือ ค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารที่สนใจ กับค่าตัวประกอบเวลา เทียบกับสารที่สนใจนั้น ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูป และค่าตัวประกอบเวลา แสดงตัวอย่างในรูปที่ 3.12 (3),(11)



รูปที่ 3.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับค่าตัวประกอบเวลา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตามรูป 3.12 ถ้าค่าตัวประกอบเวลาเท่ากับศูนย์หรืออัตราการไหลของสารมากๆ แล้ว สัดส่วนการเปลี่ยนรูปจะมีค่าเท่ากับศูนย์หรือเข้าใกล้ศูนย์

3.3.2 การกำจัดผลของการถ่ายเทมวลสารและความร้อนในการทดลอง

ในบทที่ 2 ได้พิจารณารูปแบบสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่ได้จากกลไกปฏิกิริยาแบบต่างๆ โดยมิได้คำนึงถึงผลของการถ่ายเทมวลสารและความร้อน ในการทดลองหาค่าอัตราเร่งปฏิกิริยา ถ้าผลของการถ่ายเทมวลสารและความร้อนเกี่ยวข้อง ค่าอัตราเร่งปฏิกิริยาและสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาจะมีความผิดพลาด ดังนั้นการทดลองต้องกระทำในสภาวะไม่มีผลของการถ่ายเทมวลสาร และความร้อนเกี่ยวข้อง

ปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในเตาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ได้แก่ การถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา (intraparticle or intrapellet transport) การถ่ายเทผ่านกาซฟิล์มระหว่างเฟสของไหลไปยังผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา (interphase transport)และการถ่ายเทภายในเฟสของไหลเอง (intrareactor transport) ปรากฏการณ์สองชนิดหลังอาจเรียกว่า ปรากฏถ่ายเทภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้ามีความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร (concentration gradients) และอุณหภูมิ (temperature gradients)ระหว่างเฟสของไหลขาเข้าและขาออกจากเตาปฏิกรณ์เคมี ลักษณะเช่นนี้เป็นความแตกต่างในแนวแกนเตาปฏิกรณ์ (axial gradients) และถ้าความแตกต่างเหล่านี้เกิดขึ้นในแนวรัศมีของเตาปฏิกรณ์เคมี ก็เป็นความแตกต่างในแนวรัศมี (radial gradients) ความแตกต่างเหล่านี้เป็นผลเนื่องมาจาก หรือทำให้เกิดการถ่ายเทมวลสาร และความร้อนแบบการพาหรือการแพร่ ปรากฏการณ์นี้เป็นปรากฏกาณ์การถ่ายเทภายในเฟสของไหล

จากความคิดที่ถือกันว่าที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราการไหลมีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้นจะเกิดฟิล์มบางๆ รอบตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีความแตกต่างระหว่างความเข้มข้น หรืออุณหภูมิเกิดขึ้นระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของไหลภายในฟิล์มบางๆ นั้น ปรากฏการณ์นี้เป็นปรากฏการณ์การถ่ายเทผ่านฟิล์ม

เป็นที่ทราบกันดีว่า ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีรูพรุน หรือช่องทางมากมาย ให้ของไหลไหลผ่านหรือแพร่เข้าไปได้ เมื่อมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา ลักษณะโครงสร้างเหล่านี้จะมีส่วนต้านทานการไหลของของไหล ดังนั้นอาจจะทำให้เกิดความแตกต่างความเข้มข้น และ

อุณหภูมิขึ้นภายในตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นปรากฏการณ์ถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับรายละเอียดปลีกย่อยของปรากฏการณ์การถ่ายเทแต่ละแบบจะไม่กล่าวถึงในที่นี้ แต่จะดูได้จากเอกสารอ้างอิง (26),(27)

3.3.2.1 การหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวล และความร้อนเกี่ยวข้องโดยวิธีการทำการทดลอง (11),(25)

อาศัยจากหลักการที่ว่า ถ้าการถ่ายเทมวลและความร้อนไม่มีผลเกี่ยวข้อง ต่อสภาวะการทดลองแล้ว เมื่อเวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา(contact time) เท่ากันแล้ว สัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารตั้งต้น หรืออัตราเร็วปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ย่อมมีค่าเท่ากัน (3),(11) เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาอาจใช้ค่าตัวประกอบเวลาแทนได้ เพราะ เวลาที่สารตั้งต้นสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างปริมาตรเตาปฏิกรณ์เคมี ต่ออัตราการไหลของของไหลเชิงปริมาตร (11) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าตัวประกอบเวลา อันมีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา ต่ออัตราการไหลของกาซเชิงมวล (3), (11)

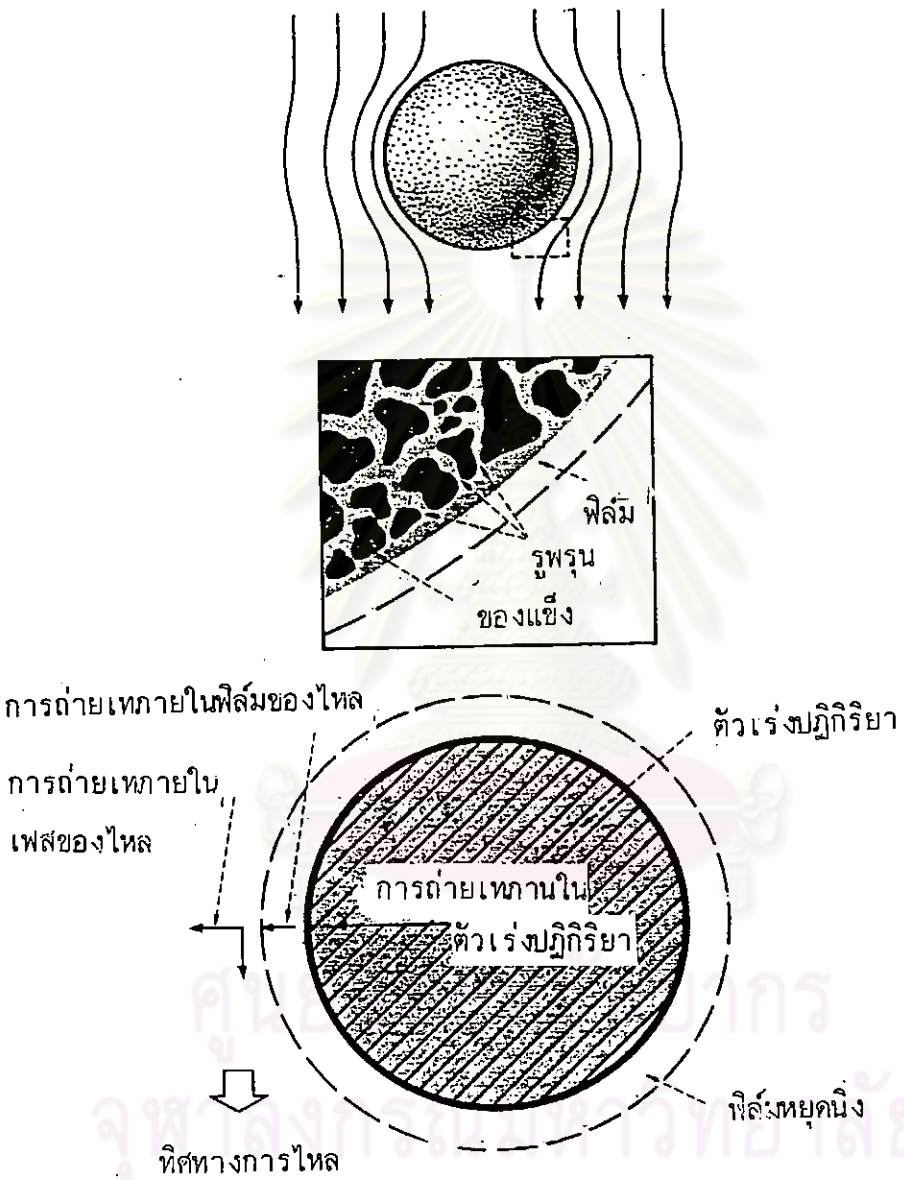
ความสัมพันธ์อีกประการหนึ่งที่สามารถบ่งชี้ถึงสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลสาร และความร้อนเกี่ยวข้องคือ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเร็วเชิงเส้น(linear velocity) กับสัดส่วนการเปลี่ยนรูป กล่าวคือ เมื่อค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน การถ่ายเทมวลสาร และความร้อนไม่มีผลเกี่ยวข้องถ้าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของสารเท่ากันไม่ว่าค่าความเร็วเชิงเส้นจะมีค่าเท่าใด (25)

รูปที่ 3.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูป และค่าตัวประกอบเวลาที่ค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน

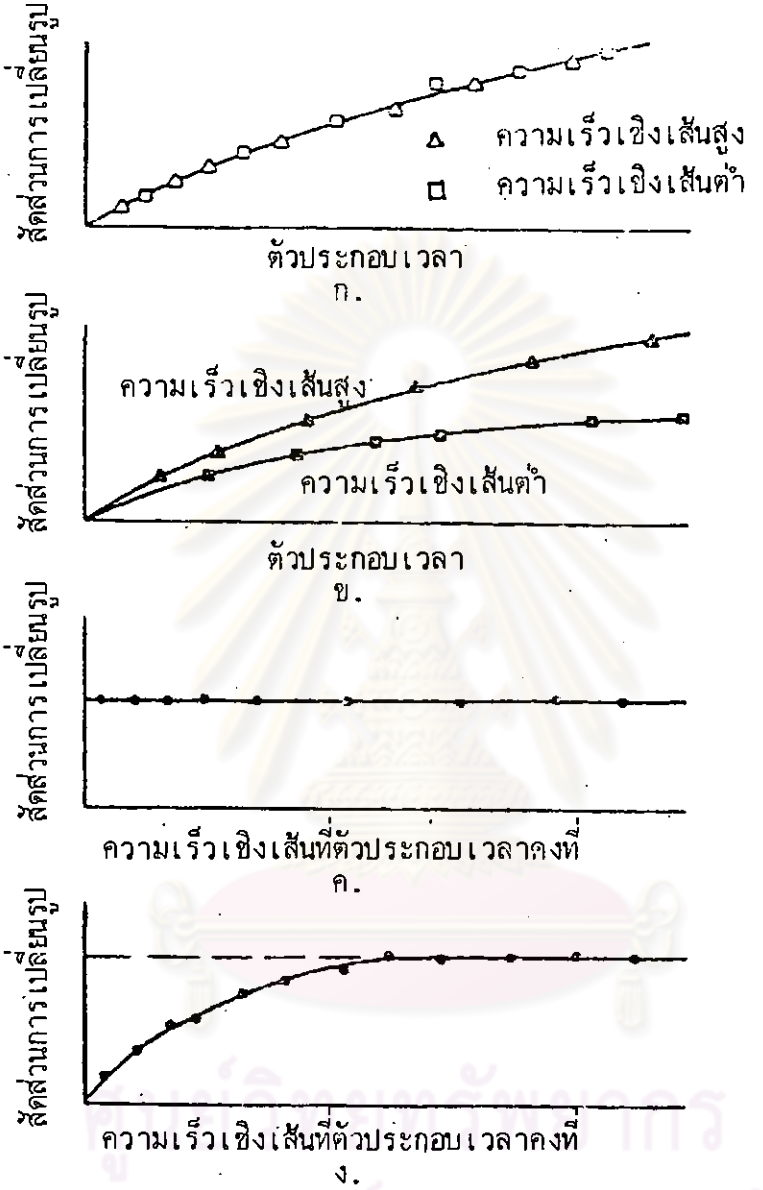
3.3.2.2 การหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง โดยวิธีการคำนวณจากสมการขีดจำกัด (11),(28)

สมการขีดจำกัดที่จะกล่าวถึงในที่นี้ สามารถใช้ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดเดียว หรือเตาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดหยุดนิ่ง จะกล่าวถึงสมการขีดจำกัดของแต่ละปรากฏการณ์ เรียงตามลำดับดังนี้

ก. สมการขีดจำกัดสำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทภายในตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.13 แสดงปรากฏการณ์ถ่ายเทที่เกิดขึ้น ภายในเตาปฏิกรณ์เคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น (26)



รูปที่ 3.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเปลี่ยนรูปและค่าตัวประกอบเวลาที่ค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ หรือกับค่าความเร็วเชิงเส้นต่างๆ ที่ค่าตัวประกอบเวลาเท่ากัน (25)

ก. อาจจะไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาเกี่ยวข้อง

ข. มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้อง

ค. อาจจะไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

ง. มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้องที่ความเร็วเชิงเส้นต่ำ ๆ

เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา ถือว่ามีอุณหภูมิคงที่ ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาที่วัดได้ จะแตกต่างจากค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาแท้จริง กรณีไม่มีความแตกต่างความเข้มข้นในภายในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เกิน 5 เปอร์เซนต์ ถ้า

$$\Phi = \frac{(-r)\, r_p^2}{D_e\, C_s} < \frac{1}{n} \qquad (3.13)$$

โดยที่ $(-r)$ = อัตราเร็วปฏิกิริยาที่สังเกตได้ต่อหน่วยปริมาตรตัวเร่งปฏิกิริยา

r_p = รัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา

D_e = สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (effective diffusivity)

C_s = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

n = ลำดับรวมของปฏิกิริยา

และความแตกต่างของอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลทำให้ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาจากการทดลอง แตกต่างจากตัวเร็วปฏิกิริยาแท้จริง กรณีอุณหภูมิคงที่ตลอดตัวเร่งปฏิกิริยา เกิน 5 เปอร์เซนต์ เมื่อ

$$\frac{\Delta H(-r)r_p^2}{\lambda_b\, T_s} < \frac{T_s R}{E_s} \qquad (3.14)$$

โดยที่ ΔH = ค่าความร้อนของปฏิกิริยา

R = ค่าคงที่ของกาซ

E_s = พลังงานกระตุ้นแท้จริงของปฏิกิริยา

T_s = อุณหภูมิที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

λ_b = ค่าความนำความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ข. สมการขีดจำกัด สำหรับปรากฏการณ์ถ่ายเทผ่านฟิล์มระหว่างเฟสของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่วัดได้ผิดพลาดไม่เกิน5 เปอร์เซนต์จากค่าอัตราเร็วปฏิกิริยาแท้จริง เมื่อ

$$\frac{\Delta H(-r)r_p}{hT_b} < \frac{0.15\, RT_b}{E_s} \qquad (3.15)$$

โดยที่ h = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนแบบการพา

T_b = อุณหภูมิของเฟสของไหล

ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ ความแตกต่างของความเข้มข้นของสารตั้งต้น ระหว่างเฟสของไหลกับผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยาไม่คำนึงถึงได้ ถ้า

$$\frac{(-r)\, r_p}{C_b k_c} < \frac{0.15}{n} \qquad (3.16)$$

โดยที่ k_c = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล

C_b = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเฟสของไหล

ค. สมการขีดจำกัดสำหรับปรากฏการณ์การถ่ายเทในเฟสของไหล

ค่าอัตราเร็วปฏิกิริยามีความผิดพลาดไม่เกิน 5 เปอร์เซนต์ จากกรณีอุณหภูมิคงที่ เมื่อการไหลเป็นแบบปลัก และไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้นและอุณหภูมิภายในตัวเร่งปฏิกิริยา และระหว่างเฟสของไหลกับตัวเร่งปฏิกิริยาสมการขีดจำกัด เป็น

$$\frac{\Delta H\, (-r)_b R_o^2}{\lambda_e T_w} < 0.4\, \frac{R\, T_w}{E} \qquad (3.17)$$

เมื่อ $(-r)_b$ = อัตราเร็วปฏิกิริยาต่อหน่วยปริมาตรของเบด

T_w = อุณหภูมิที่ผนังเตาปฏิกรณ์เคมี

λ_e = ความนำความร้อนประสิทธิผล (effective thermal conductivity)

R_o = รัศมีของเตาปฏิกรณ์เคมี

และสภาวะการไหลจะเป็นแบบปลัก หรือไม่มีการกระจายมวลสาร ในแนวแกนเตาปฏิกรณ์เคมี เมื่อ

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20n}{Pe_a} \ln \frac{C_i}{C_f} \qquad (3.18)$$

โดยที่ L = ความสูงของเบด

d_p = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา

C_i = ความเข้มข้นขาเข้าของสารตั้งต้น

C_f = ความเข้มข้นขาออกของสารตั้งต้น

Pe_a = ตัวเลขเพคเลต (Pleclet number)

$= \bar{u}\, d_p/D_a$

D_a = สัมประสิทธิ์การกระจายในแนวแกนเตาปฏิกรณ์เคมี

$\bar{u}$ = ความเร็วเฉลี่ยของของไหล

ตามปกติแล้วไม่นิยมใช้สมการชีดจำกัดคำนวณหาสภาวะการทดลองที่ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลและความร้อนโดยตรง นิยมใช้สำหรับทดสอบสภาวะการทดลองนั้นๆ ว่า มีผลของการถ่ายเทมวลสาร และความร้อนเกี่ยวข้องด้วยหรือไม่ เพราะการกระทำในลักษณะหลังสะดวกกว่า

3.3.3 การหาค่าพลังงานกระตุ้นของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาแบบยกกำลัง (power law rate expression)

พิจารณาสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาแบบยกกำลังดังสมการ(3.19)

$$(-r_A) = k\, P_A^n \tag{3.19}$$

เมื่อ r_A = อัตราเร็วปฏิกิริยาของสาร A

k = ค่าคงที่ของอัตราเร็วปฏิกิริยาตามสมการ(3.19)

n = ค่าคงที่

P_A = ความดันย่อยของสาร A

โดยการสมมติว่า k เป็นไปตามความสัมพันธ์แบบอาเรนเนียส และให้ค่า n และค่าพลังงานกระตุ้นคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่สนใจ สมการ(3.19) กลายเป็น

$$(-r_A) = A \exp(-E_a/RT)\, P_A^n \tag{3.20}$$

จากหัวข้อ 3.3.1 สมการ (3.12) แทนลงในสมการ (3.20) ได้ว่า

$$\overline{d(W/F_{Ai})} = A \exp(-E_a/RT) P_A^n$$

หรือ

$$= A \exp(-E_a/RT)\, P_A^n \; d\left(\frac{W}{F_{Ai}}\right) \tag{3.21}$$

อินทิเกรตสมการ(3.21) ได้ว่า

$$X_A = A \exp(-E_a/RT) \int P_A^n \cdot d\left(\frac{W}{F_{Ai}}\right) \qquad (3.22)$$

หรือ

$$X_A = A \exp(-E_a/RT) \int f\left(P_A, \frac{W}{F_{Ai}}\right) \qquad (3.23)$$

ใส่ค่าลอการิทึมทั้งสองข้างสมการ(3.23)

$$\ln X_A = \frac{E_a}{RT} + \ln A \int f\left(P_A, \frac{W}{F_{Ai}}\right) \qquad (3.24)$$

สมการ(3.24) ชี้ให้เห็นว่า สำหรับสมการอัตราเร็วแบบยกกำลังตามสมการ(3.19) แล้ว เราสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความสัมพันธ์ระหว่างฟังชันลอการิทึมของสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกับส่วนกลับของอุณหภูมิ

3.3.4 ขั้นตอนการทำการทดลอง

เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างกาซไฮโดรเจนและกาซออกซิเจน เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน มีค่าเอนธาลปีของปฏิกิริยา เท่ากับ 115,600 คาลอรีต่อโมล (23) และเตาปฏิกรณ์เคมีที่ออกแบบไว้ไม่มีระบบระบายความร้อนอื่น ยกเว้นระบบระบายความร้อนด้วยการพาความร้อนของกาซเอง การใช้ระบบระบายความร้อนอื่นช่วย จะมีความยุ่งยากทั้งทางการสร้าง และการทำการทดลอง ดังนั้นในการทำการทดลอง จึงจำเป็นต้อง หาความเหมาะสมระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับข้อจำกัดของเตาปฏิกรณ์เคมีในเรื่องระบบระบายความร้อน การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาก ความร้อนที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาจะมาก อัตราเร็วของกาซที่ผ่านเตาปฏิกรณ์เคมีจึงต้องมากตามไปด้วย เป็นการสูญเสียกาซไปโดยไม่จำเป็น และอาจจะเกินช่วงอัตราเร็ว กาซที่เครื่องมือวัดอัตราการไหลของกาซไม่สามารถวัดได้ การใช้ปริมาณความเข้มข้นของกาซออกซิเจน ในบรรยากาศของกาซไฮโดรเจนและกาซไนโตรเจน ควรใช้ในปริมาณน้อยถ้าใช้ในปริมาณมาก จะเกิดผลดังได้กล่าวมา และต้องอยู่ในช่วงไม่ทำให้เกิดการระเบิดของกาซได้ จากผลการทดลองของ J.M.Maymo และ J.M. Smith (23) พบว่า ปริมาณความเข้มข้นของกาซออกซิเจนในบรรยากาศกาซไฮโดรเจนไม่ควรเกิน 6 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร การใช้กาซไนโตรเจนผสมเข้าไปด้วยจะช่วยลดความรุนแรงของปฏิกิริยา และเป็นการช่วยระบายความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยา จากผลดังกล่าวมาทั้งหมด ก่อนทำการทดลอง จึงจำเป็นต้องหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสม และสามารถควบคุมอุณหภูมิภายในเบด

ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

การทดลองในที่นี้ใช้ความเข้มข้นของกาซออกซิเจนไม่เกิน 6 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ความเข้มข้นของกาซไฮโดรเจนอยู่ในช่วง 20-60 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร และของกาซไนโตรเจน อยู่ในช่วง 40-80 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 10-50 มิลลิกรัม อัตราการไหลของกาซรวมไม่เกิน 4500 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้น้อย ทำให้ความสูงของเบดอยู่ในช่วงประมาณ 1.5-4 มิลลิเมตร เพื่อป้องกันการไหลผ่านของกาซอย่างรวดเร็ว หรือเกิดแชลเนอลิง (channeling) และให้การไหลเป็นแบบปลัก (plug flow) เราต้องคำนวณหาช่วงการไหลของกาซที่ทำให้ไม่เกิดปัญหานี้ โดยอาศัยการคำนวณจากขีดจำกัด (criteria) หรือสมการขีดจำกัดของสภาวะการทดลอง

เพื่อป้องกันการไหลผ่านของกาซอย่างรวดเร็ว สมการขีดจำกัดกล่าวว่า (11)

$$\frac{L}{d_p} > 10 \qquad (3.25)$$

เมื่อ L = ความสูงของเบด

d_p = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการคำนวณตามสมการ 3.7 เมื่อ $L = 1.5$ มิลลิเมตร d_p ต้องมีค่าน้อยกว่า 0.15 มิลลิเมตร หรือ 150 เมช ตามระบบ Tyler

สมการการไหลเป็นแบบปลัก แสดงในสมการที่ 3.8 (28)

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20\, n}{Pe_a} \ln \frac{c_i}{c_f} \qquad (3.26)$$

เมื่อ n = ลำดับของปฏิกิริยา

c_i = ความเข้มข้นขาเข้าของกาซที่สนใจ

c_f = ความเข้มข้นขาออกของกาซที่สนใจ

Pe_a = ตัวเลขเพคเลต (Peclet number) ตามแนวแกนเตาปฏิกรณ์ = $\frac{d_p V}{D_a}$

D_a = ค่าการแพร่ของกาซตามแนวแกนของเตาปฏิกรณ์เคมี

d_p = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา

V = ความเร็วซุปเปอร์ฟิเชียล

Satterfield (11) และ Mears (28) กล่าวว่า เมื่อสภาวะเป็นไปตามสมการ (3.25)แล้ว ค่า $Pe_a \simeq 2$ เมื่อค่าเรย์โนลด์ (Re) เทียบกับขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากกว่า 2 ผลการคำนวณตามสมการ (3.26) พบว่า เมื่อ Ci/Cf = 2 : 1 หรือค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซที่เราสนใจในที่นี้คือกาซออกซิเจนมีค่า 50 เปอร์เซนต์ อัตราการไหลของกาซรวมเชิงปริมาตรมีค่าตั้งแต่ 482 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที และค่า L คือความสูงของเบดควรมีค่าตั้งแต่ 1.33 มิลลิเมตร สภาวะการทดลองเช่นนี้ เราจึงจะถือว่าการไหลของกาซเป็นแบบปลัก รายละเอียดของการคำนวณและผลการคำนวณที่สภาวะอื่น แสดงไว้ในภาคผนวก จ

ก่อนทำการทดลองเราจำเป็นต้องทดสอบเครื่องมือวัดที่ใช้ในการวิเคราะห์กาซทั้งเครื่องกาซโครมาโตรกราฟฟี และเครื่องวัดอัตราการไหลของกาซแบบมาโนมิเตอร์ว่าให้ผลการวิเคราะห์กาซใกล้เคียงกันหรือไม่ ผลการทดสอบ แสดงไว้ในภาคผนวก ง ผลที่ได้สรุปว่าการวิเคราะห์องค์ประกอบของกาซด้วยเครื่องมือวัดทั้งสองให้ผลใกล้เคียงกัน

ดังได้กล่าวไว้ในบทที่ 1 การทดลองในที่นี้เป็นการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาระหว่างกาซไฮโดรเจนและกาซออกซิเจนในบรรยากาศของกาซไฮโดรเจน โดยอาศัยหลักการตามเหมาะสมทั้งทางจลนพลศาสตร์ และทางด้านความปลอดภัยรวมทั้งทางด้านเศรษฐกิจ ในชั้นแรก เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะใช้ในการทดสอบจากรายงานการทดลองที่ได้มีการกระทำกันมา โดยอาศัยหลักการว่าตัวเร่งปฏิกิริยาใดสามารถทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ เพราะอุณหภูมิเป็นตัวแปรอันหนึ่งที่บ่งบอก ถึงทางด้านความปลอดภัย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ ก็จะมีความปลอดภัย มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า จากผลการเลือก ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดสอบได้แก่ พลาตินัม นิเกิล ทองแดง โคบอลท์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ถูกจับยึดอยู่บนซับพอร์ทที่มีพื้นที่ผิวสูงในที่นี้คืออะลูมินาซึ่งมีพื้นที่ผิวทั้งหมดเท่ากับ 70 เมตร^2/กรัม

การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ จะทำการทดลองตามขั้นตอนต่อไปนี้คือ

ก. ทดลองดูว่าตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ นั้น ทำให้ปฏิกิริยานี้ เกิดขึ้นได้ในช่วงอุณหภูมิไหน โดยการเก็บข้อมูลผลการทดลองระหว่างอุณหภูมิกับสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของกาซออกซิเจน

แสดงความสัมพันธ์ออกมาในรูปของอาเรนเนียส โดยการใช้อัตราการไหลของกาซรวมขาเข้าเดาปฏิกรณ์เคมีเท่ากัน องค์ประกอบของกาซขาเข้าเท่ากัน น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน เพื่อให้กาซไหลผ่านเบดด้วยระยะเวลาเท่ากัน หรือเวลาสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยา (contact time) เท่ากัน

ข. จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาตามข้อ ก. นำมาพิจารณาร่วมกับผลทางด้านเศรษฐกิจ เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมทั้งทางด้านความปลอดภัย ความว่องไวในการทำปฏิกิริยา พลังงานที่เกี่ยวข้อง โดยพิจารณาจากตัวแปรอุณหภูมิ ส่วนทางด้านเศรษฐกิจ พิจารณาดูจากปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ราคาของสารที่ใช้ โดยไม่พิจารณาผลทางด้านการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะเราถือว่า วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีการเดียวกันซับพอร์ทตัวเดียวกัน แม้ว่าการเตรียมจะมีข้อแตกต่างบางประการ แต่ถือได้ว่าข้อแตกต่างเหล่านั้นมีผลทางด้านเศรษฐกิจน้อยกว่า ปริมาณสาร และราคาสารที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการพิจารณาตามข้อ ข. นี้ เราจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมตามต้องการ

ค. ทำการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้น หาค่าตัวแปรทางด้านจลนพลศาสตร์ก่อนทำการทดลองผลอันนี้ ต้องหาปริมาณเหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่บนซับพอร์ทอันทำให้ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาดีที่สุด เนื่องจากซับพอร์ทหนึ่งสามารถรับปริมาณเหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาค่าหนึ่งเท่านั้น เหตุผลนี้พิจารณาได้ง่ายๆ กล่าวคือ การเพิ่มปริมาณสารให้ซับพอร์ทดูดซับมากขึ้นๆ โอกาสที่สารจะถูกดูดซับแพร่กระจายได้ดีก็น้อยลงไป ๆ โอกาสของผลึกโลหะที่จะกระจายกันดีก็มีน้อยลง หมายความว่าโอกาสที่ว่าได้ผลึกโลหะขนาดใหญ่ก็มีมากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวอันว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาลดลงไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ก็มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาน้อยตาม ดังนั้นในขั้นแรกการเพิ่มปริมาณสารที่อยู่บนซับพอร์ทจะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น จนถึงจุดๆ หนึ่ง การเพิ่มปริมาณสารบนซับพอร์มจะมีผลในทางตรงกันข้าม ผลอันนี้มีเหตุมาจากคุณสมบัติทางกายภาพของซับพอร์ทด้วย เช่น ขนาดของรูพรุนในซับพอร์ท ลักษณะโครงสร้างของรูพรุน ซับพอร์ทที่มีขนาดพื้นที่ผิวทั้งหมดค่าหนึ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสมที่อยู่บนซับพอร์ทนั้น ก็มีค่าๆ หนึ่ง

การทดลองกระทำได้ง่ายๆ กล่าวคือ ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้น ในปริมาณต่างๆ กันลงบนซับพอร์ท แล้วทำการทดลองด้วยการผ่านอัตราการไหลของกาซรวมเท่ากัน น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน เพื่อให้เวลากาซสัมผัสตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน ที่อุณหภูมิคงที่ เก็บข้อมูลระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจนอันเป็นกาซที่สนใจจะกำจัดออกไปจากบรรยากาศของกาซไฮโดรเจน กับปริมาณสารโลหะที่เหมาะสม ค่าต่างๆ ที่อยู่บนซับพอร์ท ปริมาณสารโลหะ

ค่าใด ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจนสูงสุด ปริมาณสารโลหะค่านั้นเหมาะสมที่สุดที่ซับพอร์ทนั้นๆ รับได้และมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากสุด

ง. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ตามข้อ ข. และ ค. มาทำการทดสอบหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ ด้วยการทำการทดลองเก็บข้อมูลระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจนกับค่าตัวประกอบเวลา (time factor) ซึ่งในที่นี้หมายถึงอัตราส่วนระหว่าง น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของกาซออกซิเจนด้วยการให้องค์ประกอบของกาซผสมคงที่ แล้วเปลี่ยนแปลงค่าอัตราการไหลของกาซผสมรวมเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นค่าตัวประกอบเวลาก็เปลี่ยนแปลงไป เก็บข้อมูลค่าตัวประกอบเวลานี้กับค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจน นำไปวิเคราะห์ผลต่อไปโดยข้อมูลที่เก็บและจะนำไปวิเคราะห์ผลทางจลนพลศาสตร์นี้ ต้องเป็นข้อมูลที่เรามีความมั่นใจว่าไม่มีผลของการถ่ายเทความร้อน และมวลเข้าไปเกี่ยวข้อง การทดสอบกระทำได้ตามหลักการที่อธิบายเอาไว้แล้วในหัวข้อ3.3.2กล่าวคือในขั้นแรกเราต้องทำการทดลองหาช่วงอัตราการไหลที่ถือได้ว่าไม่มีการถ่ายเทมวลภายนอกระหว่างกาซเฟสภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยากับผิวภายนอกตัวเร่งปฏิกิริยา(external mass transfer)ด้วยการใช้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาค่าหนึ่ง ที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาค่าหนึ่งและช่วงอัตราการไหลของกาซรวม เมื่อองค์ประกอบของกาซผสมคงที่ช่วงหนึ่ง เก็บข้อมูลระหว่างค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของกาซออกซิเจนและตัวประกอบเวลา(time factor) ทำการทดลองใหม่ โดยเปลี่ยนแปลงค่าน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วงอัตราการไหลของกาซรวม เก็บข้อมูลเช่นเดิม ทำการทดลองเช่นนี้ จนช่วงอัตราการไหลของกาซเปลี่ยนแปลงประมาณ 10 เท่าหรือมากกว่า นำผลการทดลองมาเปรียบเทียบดูว่า ที่ช่วงอัตราการไหลช่วงใดบ้างที่ให้ค่าสัดส่วนการเปลี่ยนรูปของกาซออกซิเจนเท่ากัน เมื่อตัวประกอบเวลาเท่ากัน หรือเวลาให้กาซสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน เราถือว่าช่วงอัตราการไหลช่วงนั้น ๆ ไม่มีผลของการถ่ายเทมวลภายนอกมาเกี่ยวข้อง ทั้งนี้เราจะต้องไม่ลืมว่าการทดลองกระทำที่อุณหภูมิคงที่ขั้นตอนต่อไป ต้องทำการทดสอบว่าสภาวะการทดลองใดที่ไม่มีผลการถ่ายเทมวลภายในตัวเร่งปฏิกิริยา(internal mass transfer)ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กลง โดยให้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ แล้วเก็บข้อมูลระหว่างการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจนกับตัวประกอบเวลาเช่นเดิม ในช่วงอัตราการไหลที่ ถือว่าไม่มีการถ่ายเทมวลจากภายนอกมาเกี่ยวข้อง แล้วเปรียบเทียบผลการทดลองดูว่า ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาค่าใด ที่เมื่อค่าตัวประกอบเวลาเท่ากันแล้วให้ผลสัดส่วนการเปลี่ยนรูปกาซออกซิเจนเท่ากัน จากผลการทดลองเราจะหาสภาวะการทดลองที่มีความมั่นใจว่าไม่มีผลของการถ่ายเทมวลมาเกี่ยวข้อง และจากสภาวะดังกล่าว ถือได้ว่าไม่มีการถ่ายเทความร้อนมาเกี่ยวข้อง (23)

เพราะการถ่ายเทมวล และความร้อนจะเกี่ยวข้องสัมพันธ์ไปด้วยกัน กล่าวคือ ถ้ามีการถ่ายเทความร้อนเกิดขึ้นด้วยแล้ว แสดงว่าอุณหภูมิแต่ละจุดในเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เท่ากัน นั่นคืออัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละจุดไม่เท่ากัน แสดงว่ามีการถ่ายเทมวลเกิดขึ้นด้วย ในทางกลับกัน ถ้ามีการถ่ายเทมวลเกิดขึ้น แสดงว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละจุดของเบดตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าไม่เท่ากัน อุณหภูมิแต่ละจุดก็ไม่เท่ากัน แสดงว่าต้องมีการถ่ายเทความร้อนเกิดขึ้นด้วย

นอกจากนี้การถ่ายเทมวลที่เราต้องคำนึงถึงอีกประการหนึ่งคือการถ่ายเทมวลระหว่างจุดภายในเบดของตัวเร่งปฏิกิริยาเอง (reactor gradient)ถ้าการทดลองของเราให้ผลดังได้กล่าวมาแล้ว ผลอันนี้เราก็สามารถไม่คำนึงถึงได้เช่นกัน (23) การทดสอบว่าสภาวะการทดลองของเรามีการถ่ายเทมวลและความร้อนเกี่ยวข้องด้วยหรือไม่ อาจจะอาศัยการคำนวณจากสมการข้อจำกัดสภาวะการทดลองหรือสมการขีดจำกัด ดังอธิบายไว้ในหัวข้อ 3.3.2.2

จ. ทำการทดลองหาค่าพลังงานกระตุ้น โดยการเก็บข้อมูลระหว่างค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิ ค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างฟังชันลอการิทึมของอัตราเร็วและส่วนกลับของอุณหภูมิในหน่วยองศาเคลวิน จะสามารถนำมาคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นได้ ในกรณีที่เราหาตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราเร็วแบบยกกำลังอย่างง่าย เราอาจหาค่าพลังงานกระตุ้นได้โดยการคำนวณจากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ฟังชันลอการิทึมของค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจนกับส่วนกลับของอุณหภูมิในหน่วยองศาเคลวิน ดังได้มีการพิสูจน์ไว้แล้วในหัวข้อ3.3.3แน่นอนที่สุดสภาวะการทดลองเราจำเป็นต้องกระทำภายใต้สภาวะที่มั่นใจว่าไม่มีผลของการถ่ายเทมวล และความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง

3.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากผลการทดลองตามข้อ (ง)ในหัวข้อ 3.3.4 เมื่อเราได้ข้อมูลระหว่างค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจน และตัวประกอบเวลา โดยมีความมั่นใจว่า ไม่มีผลของการถ่ายเทมวล และความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง เราจะหาความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลทั้งสองลักษณะของความสัมพันธ์นี้อยู่ในรูปสมการโพลีโนเมียล ดังสมการ

$$X_{O_2} = a + b\,(T.F.) + C\,(T.F.)^2 + \ldots \qquad (3.27)$$

เมื่อ X_{O_2} = ค่าการเปลี่ยนแปลงรูปของกาซออกซิเจน

$T.F.$ = ตัวประกอบเวลา

$a, b, c, \ldots$ = ค่าคงที่

รูปลักษณะของเส้นความสัมพันธ์ของสมการ(3.27)มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.12 การลากเส้นความสัมพันธ์ และการหาค่าคงที่ตามสมการ(3.27) ต้อง อาศัยเครื่องคอมพิวเตอร์ การหาความสัมพันธ์ของรูปกราฟออกมาในรูปสมการคล้ายกับสมการ (3.27) นี้ จะช่วยให้เราสะดวกในการนำไปวิเคราะห์ต่อไป

เนื่องจากเราทราบว่า อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ $dx_{O_2}/d(T.F.)$ ดังอธิบายในหัวข้อ 3.3.3 ดังนั้น สามารถหาค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่ค่าตัวประกอบเวลาค่าหนึ่งได้ โดยการดิฟเฟอเรนชิเอทสมการ(3.27) แล้วแทนค่าตัวประกอบเวลา และที่ค่าตัวประกอบเวลาค่าหนึ่ง เราสามารถหาค่าความดันย่อยของกาซต่างๆ ได้ จากผลการทดลอง นั่นคือ เราจะมีข้อมูลระหว่างอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยากับค่าความดันย่อยของกาซต่างๆ พร้อมที่จะนำไปทดสอบทางสถิติกับสมการอัตราเร็วที่เสนอแนะเอาไว้

ดังได้กล่าวไว้ในตอนต้นแล้ว การทดลองในที่นี้เป็นการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาระหว่างกาซไฮโดรเจนและกาซออกซิเจนในบรรยากาศของกาซไฮโดรเจน การหาสมการอัตราเร็วสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม รูปสมการที่ง่ายที่สุดและสะดวกที่สุด คือ รูปสมการอัตราเร็วแบบยกกำลัง การหาสมการอัตราเร็วและกลไกที่ยุ่งยากมากกว่านี้ อาจจะต้องใช้เครื่องมือที่มีเทคนิคชั้นสูงเข้าช่วย ซึ่งในกรณีเช่นนี้ทางห้องปฏิบัติวิจัยของเรายังมีความสามารถไม่เพียงพอ เพราะเป็นเครื่องมือที่มีราคาแพงมาก การเสนอแนะกลไก แล้วหาสมการอัตราเร็วจากกลไกเหล่านั้นมาพิสูจน์ทางสถิติกับข้อมูลการทดลอง แม้ว่าผลที่ได้จะน่าเชื่อถือ แต่ก็ไม่สามารถที่จะอธิบายหรือยอมรับกันว่าเป็นกลไกที่ถูกต้องแท้จริง ต้องอาศัยเครื่องมือเทคนิคชั้นสูงเข้าช่วยพิสูจน์ การอาศัยผลงานที่ได้มีการทดลองทำกันมาเข้าช่วย อาจจะไม่ได้ผลเพราะสภาวะการทดลองไม่เหมือนกันทุกประการ แม้กระนั้นก็ยังต้องอาศัยข้อมูลที่ได้จากการทดลองของเราเองสนับสนุน จึงจะเป็นที่ยอมรับเชื่อถือ และถ้าสภาวะการทดลองที่จะนำไปใช้งานนั้นยังมีผลของการถ่ายเทความร้อนและมวลเกี่ยวข้อง การเสนอแนะสมการอัตราเร็ว หรือกลไกจริงๆ ก็ไม่มีประโยชน์ เพราะผลที่ได้จะไม่ถูกต้อง โดยทั่วไปแล้วในทางวิศวกรรมจะไม่ค่อยสนใจสมการอัตราเร็วหรือกลไกที่แท้จริงของปฏิกิริยามากนัก เพราะในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่สนใจการใช้งานในช่วงที่ยังมีผลของการถ่ายเทความร้อนและมวลเกี่ยวข้อง

ดังนั้นสมการอัตราเร็วที่จะเสนอแนะในที่นี้จึงอยู่ในรูปของสมการยกกำลัง และด้วยเหตุผลดังกล่าวไว้แล้ว รูปสมการอัตราเร็วนี้จะแปรโดยตรงกับความดันย่อยของกาซออกซิเจนยกกำลัง n

ซึ่ง n คือค่าคงที่ ดังในสมการ (3.27)

$$-r_{O_2} = kP^{n}_{O_2} \qquad (3.28)$$

เมื่อ $-r_{O_2}$ = อัตราการเกิดปฏิกิริยา

k = ค่าคงที่ของสมการอัตราเร็ว

P_{O_2} = ความดันย่อยของกาซออกซิเจน

n = ค่าคงที่

ในการทดลองของ เราในที่นี้จึงใช้ข้อมูลระหว่าง อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาที่ความดันย่อย ของกาซออกซิเจนค่านั้น ๆ มาพิสูจน์ทางสถิติกับสมการ 3. 28)เพื่อหาค่า k และ n และจากสมการ (3. 28) เราสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นตามสมการ (3.28)นี้ ได้โดยการคำนวณจากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างฟังชันลอการิทึม ของการเปลี่ยนแปลงรูปกาซออก-ซิเจน กับส่วนกลับของอุณหภูมิในหน่วยองศาเคลวิน ซึ่งได้พิสูจน์ไว้แล้วในหัวข้อ 3.3.3

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย