



วิทยานิพนธ์

ผลของตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แทปต่อความ
สม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยา

**EFFECT OF THE POSITION OF THE CATALYST BED IN A
TAP REACTOR ON THE UNIFORMITY OF THE CATALYST**

นางสาวยุพิน วงษ์นุช

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2550



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง ผลของตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบต่อความสม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยา

Effect of the Position of the Catalyst Bed in a TAP Reactor on the Uniformity of the Catalyst

นามผู้วิจัย นางสาวยุพิน วงษ์นุช

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ฝั่งผาย พรรณวดี, D.Sc.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์อรุณศักดิ์ จารีย์, Ph.D.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์มณฑล ฐานุตตมวงศ์, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ไพศาล คงกาญจนาย, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์วินัย อัจจงหาญ, M.A.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

ผลของตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แทปต่อความสม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยา

Effect of the Position of the Catalyst Bed in a TAP Reactor on the Uniformity of the Catalyst

โดย

นางสาวยุพิน วงษ์นุช

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2550

ยุพิน วงษ์นุช 2550: ผลของตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบต่อความ
สม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยา วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ประชานกรรมการที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์
ฝั่งผาย พรรณวดี, D.Sc. 66 หน้า

ความสม่ำเสมอของการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นบนผิว ระหว่างการทดลองแบบ
หลายพัลส์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน ถูกนำมาวิเคราะห์เชิงทฤษฎีสำหรับปฏิกรณ์แบบ
อัตราส่วนระหว่างความยาวของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวของปฏิกรณ์เท่ากับ 1/30
การวิเคราะห์ได้ทำการจำลองแบบสำหรับกระบวนการดูดซับแบบไม่ผันกลับ การเปลี่ยนแปลง
ของความเข้มข้นบนผิวอธิบายโดยการเปลี่ยนแปลงของเศษส่วนปกคลุมผิว ความสม่ำเสมอ
ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบ่งชี้โดย $\Delta\theta_{p,max}$ ซึ่งเป็นค่าที่มากที่สุดของผลต่างระหว่างเศษส่วนปก
คลุมผิวนอกสุดของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับตรงกลางของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถ้ามีค่าน้อยจะถือว่า
สม่ำเสมอ และความสม่ำเสมอระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบ่งชี้โดย $\Delta\theta_{b,max}$ ซึ่งเป็นค่าที่มาก
ที่สุดของผลต่างของเศษส่วนปกคลุมผิวนอกสุดของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างทางเข้ากับทางออก
ของโชนตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการจำลองแบบแสดงว่าตำแหน่งโชนตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลกับขนาด
ของ $\Delta\theta_{p,max}$ ซึ่งโดยทั่วไปขึ้นกับค่าแฟกเตอร์ประสิทธิภาพ (η) ของพัลส์แรกเท่านั้น เมื่อ $\eta \geq 0.94$,
 $\Delta\theta_{p,max} \leq 0.05$ สำหรับความสม่ำเสมอระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าโชนตัวเร่งปฏิกิริยาเข้า
ใกล้ทางเข้า (ตำแหน่งอยู่ที่พิกัด 1/10 ของความยาวปฏิกรณ์) $\Delta\theta_{b,max} = 0.05$ เมื่อ $X = 0.86$ ถ้า
พิจารณาที่การแปลงผันเดียวกัน ขนาดของ $\Delta\theta_{b,max}$ มีค่าเท่ากับ 0.07 และ 0.28 เมื่อโชนตัวเร่งอยู่
ตรงกลาง และใกล้ทางออก (ตำแหน่งอยู่ที่พิกัด 9/10 ของความยาวปฏิกรณ์) ตามลำดับ

Yupin Wongnuch 2007: Effect of the Position of the Catalyst Bed in a TAP Reactor on the Uniformity of the Catalyst. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering.
Thesis Advisor: Associate Professor Phungphai Phanawadee, D.Sc. 66 pages.

Uniformity of change in surface concentration during a multi-pulse TAP experiment with porous catalyst was theoretically analyzed for a TAP reactor with the ratio of the catalyst bed thickness to the reactor length of 1/30. The analysis was performed by simulation of an irreversible adsorption process. The surface concentration change is described by the change in the fractional surface coverages. The intraparticle uniformity is indicated by a small magnitude of $\Delta\theta_{p,\max}$, the maximum difference between the occupied fractional surface coverages at the outermost and the innermost of the catalyst pellet during the multi-pulse experiment. In the interparticle region, the indicating quantity is $\Delta\theta_{b,\max}$, the maximum difference between the pellet-outermost fractional surface coverages at the inlet and the outlet of the catalyst bed. It was found that the position of catalyst zone does not affect the magnitude of $\Delta\theta_{p,\max}$, which generally depends only on the effectiveness factor in the first pulse experiment, η . For $\eta \geq 0.94$, $\Delta\theta_{p,\max} \leq 0.05$. In the interparticle region, if the catalyst zone is close to the reactor entrance (the coordinate of 1/10 of the reactor length), $\Delta\theta_{b,\max} = 0.05$ when $X = 0.86$. At the same conversion, the magnitudes of $\Delta\theta_{b,\max}$ are 0.07 and 0.28 when the catalyst zone position are in the middle and close to the outlet (the coordinate of 9/10 of the reactor length) respectively.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ฝั่งผาย พรรณวดี ประธานกรรมการที่ปรึกษา ที่ได้ช่วยเหลือในการวางแผนงานวิจัยในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตลอดจนการให้คำปรึกษา แนะนำและตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรรถศักดิ์ ธรรมจารีย์ กรรมการที่ปรึกษาวิชาเอก อาจารย์ ดร.มณฑล ฐานุตตมวงศ์ กรรมการที่ปรึกษาวิชารอง และอาจารย์ผู้แทนบัณฑิตวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำและช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณก่อกงศ์ หงษ์ศรี ที่กรุณาให้คำปรึกษาเกี่ยวกับโปรแกรมคอมพิวเตอร์และอนุเคราะห์โค้ดของโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อและ คุณแม่ ที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จได้ รวมทั้งขอขอบคุณ นิสิตปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจตลอดมา

ประโยชน์อันเนื่องมาจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะพึงมีเพียงใด ขอมอบแด่ คุณพ่อ คุณแม่ ครูอาจารย์ รวมถึงผู้มีส่วนเกี่ยวข้องที่ไม่ได้เอ่ยนามทุกท่าน ที่ได้เมตตาสนับสนุนช่วยเหลือ อบรมสั่งสอนมาจนถึงปัจจุบัน

ยุพิน วงษ์นุช
เมษายน 2550

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(6)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
ขอบเขตของงานวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	24
อุปกรณ์	24
วิธีการ	24
ผลและการวิจารณ์ผล	27
สรุปและข้อเสนอแนะ	43
สรุป	43
ข้อเสนอแนะ	43
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	45
ภาคผนวก	48
ภาคผนวก ก	49
ภาคผนวก ข	63
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	66

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แสดงค่ารัศมีเฉลี่ยของรูพรุน (นาโนเมตร) เมื่อ $\gamma = 1, 10$ และ 100 สำหรับขนาดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ $150, 200$ และ 300 ไมโครเมตร	25
2	แสดงค่า $\Delta\theta_{p,\max}$ สำหรับ $\eta = 0.65$ ที่ค่าต่างๆ ของ κ, γ และ β	34

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	ส่วนประกอบของปฏิกรณ์ TAP-2	4
2	ลักษณะผลตอบแทนของก๊าซผสมที่ได้จากแมสสเปกโตรมิเตอร์	6
3	การเกิดปฏิกิริยาควอดซ์แบบไม่ผันกลับ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแบบที่ 1	8
4	การเกิดปฏิกิริยาควอดซ์แบบไม่ผันกลับ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแบบที่ 2	9
5	องค์ประกอบของเบคอนุภาคภายในปฏิกรณ์แทปสามโซน	10
6	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับเลขพัลส์ (Pulse number, n) สำหรับตำแหน่งของตรงกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 0$) และตำแหน่งขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 1$) เมื่อโซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่กลางโซนตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100, \kappa = 1000, \beta = 0.75$)	27
7	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_p$ กับเลขพัลส์ (Pulse number, n) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตำแหน่งตรงทางเข้า ตรงกลาง และตรงทางออกของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อ โซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ ($\xi = 0.5$) สำหรับ $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100, \kappa = 1000, \beta = 0.75$)	28
8	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ ที่ขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 1$) กับเลขพัลส์ (Pulse number) สำหรับตำแหน่งทางเข้าของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา และทางออกของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100, \kappa = 1000, \beta = 0.75$)	29
9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับพิกัดไร้มิตติตามแนวรัศมีของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (ρ) สำหรับตำแหน่งของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่กลางโซนตัวเร่งปฏิกิริยา กรณี $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100, \kappa = 1000, \beta = 0.75$)	31
10	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ ที่ขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 1$) กับพิกัดไร้มิตติตามแนวแกนปฏิกรณ์ (ξ) สำหรับ $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100, \kappa = 1000, \beta = 0.75$)	32

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
11	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_p$ กับเลขพัลส์(Pulse number) สำหรับเลขตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 5 และ 10 กรณี $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100, \kappa = 1000, \beta = 0.75$)	33
12	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{p,max}$ กับ η กรณีโซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์	35
13	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{b,max}$ กับการแปลงผันของก๊าซพัลส์แรก (X) กรณีตำแหน่งโซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ ที่ η ค่าต่าง ๆ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุน	36
14	แสดงค่า $\Delta\theta_{p,max}$ กับ η สำหรับโซนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ (\diamond) ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ (\square) และตำแหน่งใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ (\bullet)	38
15	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{b,max}$ กับการแปลงผันของก๊าซพัลส์แรก (X) สำหรับ (ก) ตำแหน่งใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ (ข) ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ และ(ค) ตำแหน่งใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ ที่แฟกเตอร์ประสิทธิภาพต่าง ๆ	40
16	แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{b,max}$ กับการแปลงผันของก๊าซพัลส์แรก (X) สำหรับ $\eta = 0.1$ กรณีตำแหน่งโซนตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ (—) ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ (-----) และตำแหน่งใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ (-·-·-) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวที่ 1 (o) ตัวที่ 2 (●) ตัวที่ 3 (Δ) และตัวที่ 4 (\blacktriangle)	42

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า	
ก1	ความสัมพันธ์ตามจุดที่ทางเข้าของปฏิกรณ์แทปและฟังก์ชันเคลตา	57
ก2	ความสัมพันธ์ตามจุดของสภาวะขอบภายในปฏิกรณ์แทป (ก) สภาวะขอบที่ ξ_1 (ข) สภาวะขอบที่ ξ_2	60
ก3	ความสัมพันธ์ตามจุดที่ทางออกของปฏิกรณ์แทป	61
ข1	ขั้นตอนการจำลองแบบการทดลองผลตอบสนองแทปแบบหลายพัลส์	65

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

a_s	= ความเข้มข้นของแอคทีฟไซต์ (mol/m ² of catalyst)
A	= พื้นที่หน้าตัดของเบด (m ²)
C_b	= ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (mol/m ³)
C_b^*	= ตัวแปรไร้มิติความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาระหว่างเม็ด ตัวเร่งปฏิกิริยา
C_p	= ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (mol/m ³)
C_p^*	= ตัวแปรไร้มิติความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
C_{AS}	= ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (mol/m ² of catalyst)
C_s	= ความเข้มข้นของแอคทีฟไซต์ที่ไม่มีการดูดซับก๊าซทำปฏิกิริยา (mol/m ²)
d_{pellet}	= ระยะเส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (m)
d_{pore}	= ขนาดของรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา (m)
D_b	= สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (m ² /s)
D_{e1}	= สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซชนิดที่ 1 (m ² /s)
D_{e2}	= สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซชนิดที่ 2 (m ² /s)
D_p	= สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซทำปฏิกิริยาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (m ² /s)
F	= อัตราการไหลขาออก (mol/s)
F^*	= อัตราการไหลขาออกไร้มิติ
k	= ค่าคงที่ของการดูดซับ (m ³ of gas/mol.s)
L	= ความยาวของปฏิกรณ์ (m)
L_{cat}	= ความยาวของเบดตัวเร่งปฏิกิริยา (m)
L_2	= ความยาวของโซนที่ 3 (m)
m_0	= โมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการไหลขาออกไร้มิติ
m_j	= โมเมนต์อันดับที่ j ของอัตราการไหลที่ทางออก
M	= มวลโมลาร์ (Molar mass) ขององค์ประกอบ (kg/mol)
M_T	= โมดูลัสทิวล์ (Thiele modulus)
MW_1	= น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซชนิดที่ 1
MW_2	= น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซชนิดที่ 2

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

n	= เลขพัลซ์ ($n = 0, 1, 2, \dots$)
N_{cat}	= เลขตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ อัตราส่วนระหว่างจำนวนแอกทิฟไซต์ต่อจำนวนโมเลกุลของ แก๊สขาเข้า
N_p	= จำนวนโมลของก๊าซที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ (mol)
r	= พิกัดตามแนวรัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา (m)
\bar{r}	= รัศมีเฉลี่ย (m)
R	= ค่าคงที่ของก๊าซ มีค่าเท่ากับ 8.314 (J/mol.K)
R_p	= ความยาวรัศมีของตัวเร่ง (m)
S_v	= พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (m^{-1})
t	= เวลา (s)
T	= อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)
T_1	= อุณหภูมิสัมบูรณ์ในระบบของก๊าซชนิดที่ 1 (K)
T_2	= อุณหภูมิสัมบูรณ์ในระบบของก๊าซชนิดที่ 2 (K)
X	= การแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยา
z	= พิกัดตามแนวแกนปฏิกรณ์ (m)
z_1	= พิกัดของขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 1 กับ โซนที่ 2 (m)
z_2	= พิกัดของขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 2 กับ โซนที่ 3 (m)

สัญลักษณ์อักษรกรีก

α	= พารามิเตอร์ปฏิกรณ์ (Reactor parameter)
ε_b	= สัดส่วนช่องว่าง (fractional voidage) ระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
ε_p	= สัดส่วนช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา
β	= ตัวแปรไร้มิติของอัตราส่วนปริมาตรช่องว่างภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตร ช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
$\delta(z-0^+)$	= ฟังก์ชันไดเรกเดลตา (Dirac delta function) ที่พิกัด $z = 0^+$
$\delta(\xi-0^+)$	= ฟังก์ชันไดเรกเดลตา (Dirac delta function) ที่พิกัดไร้มิติ $\xi = 0^+$

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

- γ = ตัวแปรไร้มิติของอัตราส่วนระหว่างเวลาเฉพาะในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาเฉพาะในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
- κ = ตัวแปรไร้มิติของอัตราการดูดซับ
- ψ = พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์เคมี (kinetic parameter)
- ρ = ตัวแปรไร้มิติของระยะทางตามรัศมีของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ρ_s = อัตราส่วนความเข้มข้นของแอททิฟไฟเซอร์ต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (mol/m³ of the catalyst pellet)
- η = แฟกเตอร์ประสิทธิภาพ (effectiveness factor)
- θ = เศษส่วนปกคลุมผิวของแอททิฟไฟเซอร์
- $(1-\theta)$ = เศษส่วนปกคลุมผิวของแอททิฟไฟเซอร์ที่ว่าง
- $\theta_n(z)$ = occupied fractional surface coverage after nth pulses ($\theta_0(z)=0$)
- $\theta_n(\xi)$ = occupied fractional surface coverage after nth pulses ($\theta_0(\xi)=0$)
- τ = ตัวแปรไร้มิติของเวลา (t)
- τ'_b = ค่าความคดเคี้ยว (tortuosity) ของช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
- τ'_p = ค่าความคดเคี้ยวของรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา
- ξ = ตัวแปรไร้มิติของระยะทางตามความยาวปฏิกรณ์
- ξ_1 = ตัวแปรไร้มิติของพิกัดขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 1 กับโซนที่ 2
- ξ_2 = ตัวแปรไร้มิติของพิกัดขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 2 กับโซนที่ 3

ผลของตำแหน่งของเบดตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แทปต่อความสม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยา

Effect of the Position of the Catalyst Bed in a TAP Reactor on the Uniformity of the Catalyst

คำนำ

ปฏิกรณ์แทป (TAP reactor, Temporal Analysis of Products reactor) เป็นเครื่องมือที่ถูกใช้ในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ได้รับการยอมรับว่าสามารถให้ข้อมูลที่ไม่สามารถได้จากการทดลองแบบอื่น การทดลองแทปทำโดยการฉีดก๊าซปริมาณเล็กน้อย (10^{-10} โมลโดยประมาณ) เข้าไปในปฏิกรณ์ที่มีขนาดเล็กมาก ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอนุภาคของแข็ง โมเลกุลของก๊าซที่ออกจากปฏิกรณ์ถูกตรวจวัดด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer) ปริมาณก๊าซที่ตรวจวัดได้ถูกรายงานเป็นความเข้มของสัญญาณไฟฟ้าที่แปรเปลี่ยนไปตามเวลาและเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลที่ทางออก ขนาดและรูปร่างของโค้งผลตอบสนอง (response curve) ที่ได้จากแมสสเปกโตรมิเตอร์ขึ้นกับลักษณะเฉพาะ (Characteristics) ของการถ่ายโอน (Transport) และจลนพลศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics) ของระบบ

ปฏิกรณ์แทปที่นิยมใช้มี 2 ชนิด แบ่งตามวิธีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซน (one-zone TAP reactor) ภายในบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) หรืออนุภาคเฉื่อย (inert particle) อย่างใดอย่างหนึ่งตลอดทั้งปฏิกรณ์ และปฏิกรณ์แทปสามโซน (three-zone TAP reactor) ที่ภายในแบ่งเป็นสามโซน โซนที่หนึ่งซึ่งอยู่ติดกับทางเข้าและโซนที่สามซึ่งอยู่ติดกับทางออกของปฏิกรณ์บรรจุด้วยอนุภาคของแข็งที่ไม่มีคุณสมบัติเร่งปฏิกิริยาหรืออนุภาคเฉื่อย สำหรับโซนที่สองซึ่งอยู่ระหว่างโซนที่หนึ่งกับโซนที่สามบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อดีของปฏิกรณ์แทปสามโซนคือ อุณหภูมิในโซนของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายอย่างสม่ำเสมอกว่าปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซน

การทดลองแบบมี 2 ลักษณะคือ การฉีดก๊าซทำปฏิกิริยาเพียงครั้งเดียวหรือพัลส์เดี่ยว (single pulse) และการฉีดก๊าซทำปฏิกิริยาหลายครั้งอย่างต่อเนื่องหรือหลายพัลส์ (multi-pulse) การทดลองแบบหลายพัลส์ทำเพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างของ โคงงผลตอบสนอง ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการแปลผลโคงงผลตอบสนองจากการทดลองหลายพัลส์ การเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาควรเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้ง โขนของตัวเร่งปฏิกิริยา ความไม่สม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นจากความไม่สม่ำเสมอของความเข้มข้นของก๊าซ ซึ่งการลดระดับความไม่สม่ำเสมอของความเข้มข้นของก๊าซใน โขนตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยลดความยาว โขนของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบสาม โขนให้บางมาก (Shekhtman *et al.*, 1999; Yablonsky *et al.*, 1999) ปฏิกรณ์ชนิดนี้เรียกว่า ปฏิกรณ์แบบ โขนบาง (Thin-zone TAP reactor, TZTR) ผลการจำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับกรณีกระบวนการดูดซับ ไม่ผันกลับบนตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนที่ถูกรรจตรงกลางปฏิกรณ์แบบ โขนบาง แสดงให้เห็นว่าระหว่างการทดลองหลายพัลส์ เมื่ออัตราส่วนความยาว โขนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์ (L_{cat} / L) มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ $1/30$ (Phanawadee *et al.*, 2003) อัตราเร็วของการดูดซับที่เกิดภายใน โขนของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายโดยใช้ความเข้มข้นเฉลี่ยของก๊าซและความเข้มข้นเฉลี่ยบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถือว่าปฏิกรณ์มีพฤติกรรมแบบเดียวกับปฏิกรณ์ที่มีการผสมอย่างดี (Well-mixed reactor)

การจำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับปฏิกรณ์แบบ โขนบาง กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน และอัตราส่วนความยาว โขนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ $1/30$ (พรชัยพรณ, 2547) แสดงว่าระดับความสม่ำเสมอของความเข้มข้นของก๊าซและความเข้มข้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะดีขึ้น เมื่อสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซใน โขนอนุภาคเล็กน้อยกว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ใน โขนตัวเร่งปฏิกิริยา และตำแหน่งของ โขนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ใกล้ทางเข้าของปฏิกรณ์มากขึ้น

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมมีรูพรุน การจำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน กรณีกระบวนการดูดซับแบบไม่ผันกลับ ถูกนำมาวิเคราะห์หาความสม่ำเสมอของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งภายในเม็ดและระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออัตราส่วนความยาว โขนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์ (L_{cat} / L) มีค่าเท่ากับ $1/30$ และตำแหน่งของ โขนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ (ก่อพงษ์, 2547) ผลการคำนวณแสดงว่าระดับความสม่ำเสมอของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อแฟกเตอร์ประ

ประสิทธิภาพ (effectiveness factor) มีค่าเพิ่มขึ้น และความสม่ำเสมอของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างเม็ดภายใน โชนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อค่าการแปลงผันของพัลซ์แรกลดลง ความสม่ำเสมอของความเข้มข้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรายงานในรูปของเศษส่วนปกคลุมผิวทั้งภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (Intraparticle) และภายนอกเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (Interparticle) งานวิจัยนี้ ความสม่ำเสมอของการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกศึกษาผ่านการจำลองแบบเชิงตัวเลข เช่นเดียวกับของก่อกองซ์ (2547) การวิเคราะห์สนใจอิทธิพลของตำแหน่ง โชนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อความสม่ำเสมอภายใต้โดเมนที่ละเอียดขึ้น และมุ่งเน้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลาง (meso-porous catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (macro-porous catalyst) ซึ่งการถ่ายโอนภายในรูพรุนอธิบายโดยการแพร่แบบนุดเซน

วัตถุประสงค์

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความสม่ำเสมอของการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาควบคู่ไม่ผันกลับอันดับหนึ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนในปฏิกรณ์แทป ระหว่างการทดลองหลายพัลซ์ โดยคำนึงถึงอิทธิพลของตำแหน่ง โชนตัวเร่งปฏิกิริยา

ขอบเขตงานวิจัย

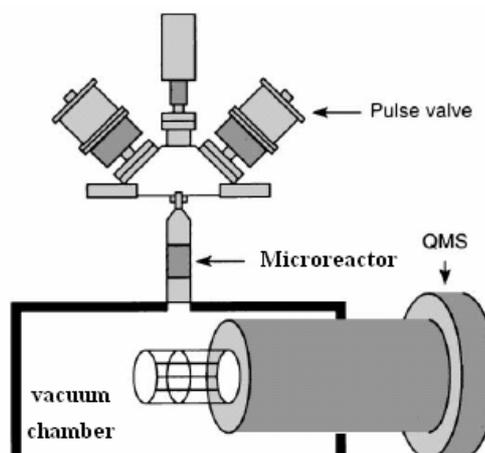
งานวิจัยนี้จะใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกรณ์แทปสาม โชน โดยมุ่งเน้นการวิเคราะห์ระดับความสม่ำเสมอของการกระจายความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งภายในเม็ดและระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างการทดลองหลายพัลซ์ โดยศึกษาการแพร่แบบนุดเซนภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่และสม่ำเสมอตลอดกระบวนการ สัมประสิทธิ์การแพร่ระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากันทุก โชน ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นทรงกลมและถูกบรรจุอย่างสม่ำเสมอตลอดทั้ง โชน การวิเคราะห์จะสนใจผลของตำแหน่งของ โชนตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อความสม่ำเสมอของการกระจายของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดรูพรุนอยู่ภายใต้โดเมนของรูพรุนขนาดกลาง และรูพรุนขนาดใหญ่

การตรวจเอกสาร

1. ระบบปฏิกรณ์แบบ และการทดลองผลตอบสนองแบบ

แบบเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ตัวทำปฏิกิริยาเป็นก๊าซและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง (Gleaves *et al.*, 1988; Gleaves *et al.*, 1997) ปฏิกรณ์แบบ ประกอบด้วยอุปกรณ์พื้นฐาน 4 ส่วน ดังแสดงในภาพที่ 1 คือ

1. ส่วนของการฉีดก๊าซทำปฏิกิริยาเข้าสู่ปฏิกรณ์ เรียกว่า วาล์วพัลส์ (pulse valve)
2. ปฏิกรณ์ขนาดจิ๋ว (microreactor)
3. ระบบสุญญากาศ (vacuum chamber)
4. ส่วนของการวิเคราะห์ก๊าซที่ออกจากปฏิกรณ์ซึ่งใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer)



ภาพที่ 1 ส่วนประกอบของปฏิกรณ์ TAP-2

ที่มา: Gleaves *et al.* (1997)

การทดลองแบบทำโดยการฉีดก๊าซปริมาณเล็กน้อย (10^{-10} โมล โดยประมาณ) เข้าสู่ปฏิกรณ์ที่บรรจุด้วยอนุภาคของแข็งโดยวาล์วพัลส์ (pulse valve) ที่ทางออกของปฏิกรณ์ถูกควบคุมความดันอยู่ที่ 10^{-8} ทอร์โดยประมาณ มีผลทำให้ความดันภายในปฏิกรณ์มีค่าต่ำมาก ระยะเคลื่อนตัวอิสระ

(mean free path) ของโมเลกุลก๊าซมีค่ามากเมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับอนุภาคของแข็ง ดังนั้นโมเลกุลของก๊าซจะชนกับอนุภาคของแข็ง หรือผนังของปฏิกรณ์มากกว่า การชนกันเองระหว่างโมเลกุลของก๊าซ ลักษณะการแพร่ของก๊าซในปฏิกรณ์ดังกล่าวเป็น “การแพร่แบบนูดเซน (Knudsen diffusion)” ซึ่งก๊าซแต่ละองค์ประกอบในก๊าซผสมมีลักษณะการแพร่เป็นอิสระต่อกันและไม่ขึ้นกับความดัน สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูดเซนของก๊าซชนิดหนึ่งสามารถคำนวณจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซชนิดอื่นที่แพร่ในเบดหรือปฏิกรณ์เดียวกัน โดยใช้ความสัมพันธ์ (Cunningham and Williams, 1980)

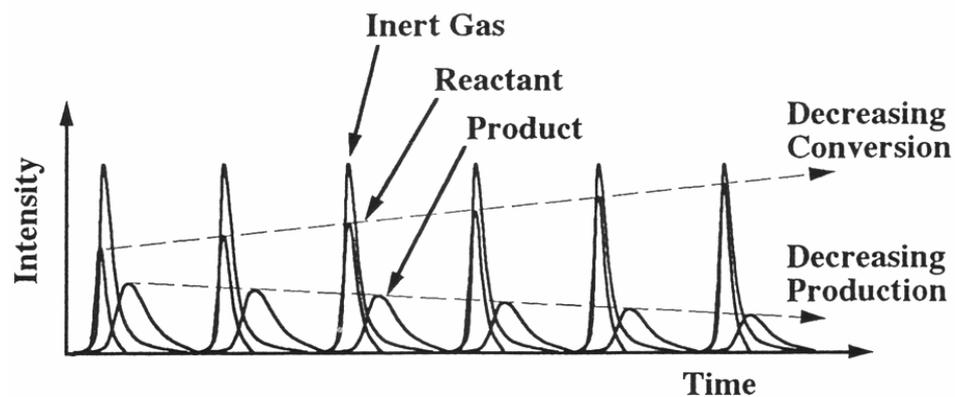
$$D_{e1} \frac{\sqrt{MW_1}}{\sqrt{T_1}} = D_{e2} \frac{\sqrt{MW_2}}{\sqrt{T_2}} \quad (1)$$

เมื่อ D_{e1}, D_{e2} คือสัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูดเซนของก๊าซชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ
 MW_1, MW_2 คือน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ
 T_1, T_2 คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ในระบบของก๊าซชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

โมเลกุลของก๊าซที่ออกจากปฏิกรณ์ถูกตรวจวัดด้วยแมสสเปคโตรมิเตอร์ ปริมาณก๊าซที่ตรวจวัดได้ถูกรายงานออกมาเป็นความเข้มของสัญญาณไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ทำให้ได้ข้อมูลเป็น โค้งผลตอบสนองที่เป็นฟังก์ชันของเวลาและเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลที่ทางออก ขนาดและรูปร่างของโค้งผลตอบสนองนี้ขึ้นกับลักษณะเฉพาะของการถ่ายโอน และจลนพลศาสตร์เคมีของระบบ

เนื่องจากก๊าซที่ถูกฉีดเข้าปฏิกรณ์มีปริมาณน้อย อัตราส่วนระหว่างจำนวนโมเลกุลของก๊าซต่อจำนวนแอกทีฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีค่าต่ำมาก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากระหว่างการทดลองหนึ่งพัลส์ การทดลองนี้เรียกว่า การทดลองพัลส์เดี่ยว (single pulse experiment) ทำให้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการทดลองหนึ่งพัลส์เป็นข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบและโครงสร้างคงที่ อย่างไรก็ตามการทดลองที่มีการฉีดก๊าซเข้าสู่ปฏิกรณ์หลายพัลส์ต่อเนื่องกัน สามารถเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบหรือโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ การทดลองในลักษณะนี้เรียกว่า การทดลองหลายพัลส์ (multi-pulse experiment) ซึ่งทำให้สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงทีละน้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยการติดตามการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างของโค้งตอบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยาหรือก๊าซผลิตภัณฑ์ ดังตัวอย่างในภาพที่ 2 ที่แสดง

ลักษณะ โต้ตอบสนองของก๊าซผสมที่ประกอบด้วยก๊าซเฉื่อยและก๊าซทำปฏิกิริยาชนิดหนึ่ง ผลตอบสนองของก๊าซเฉื่อยไม่เปลี่ยนแปลงตามเลขพัลส์ (pulse number) ส่วนผลตอบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น (การแปลงผันต่ำลง) และของก๊าซผลิตภัณฑ์มีขนาดเล็กลงตามเลขพัลส์ การเปลี่ยนแปลงของผลตอบสนองเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา และเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2 ลักษณะผลตอบสนองแท่งของก๊าซผสมที่ได้จากแมสสเปกโตรมิเตอร์
ที่มา: Gleaves *et al.* (1997)

ในการแปลผลตอบสนองจากการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยาควรมีการเปลี่ยนแปลงอย่างสม่ำเสมอตลอดทั่วทั้งโซนของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการทดลองหลายพัลส์ ซึ่งทำให้นักวิจัยสามารถแปลผลข้อมูลโดยไม่มีผลกระทบจากความไม่สม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงอย่างไม่สม่ำเสมอของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดจากความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยา การลดความไม่สม่ำเสมอนี้ทำได้โดยลดความยาวของโซนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกบรรจุอยู่ระหว่างโซนของอนุภาคเฉื่อยในปฏิกรณ์แท่งสามโซนให้บางมากเมื่อเทียบกับความยาวของปฏิกรณ์ (Shekhtman *et al.*, 1999; Yablinsky *et al.*, 1999) ปฏิกรณ์ชนิดนี้เรียกว่า ปฏิกรณ์แท่งโซนบาง (Thin-zone TAP reactor, TZTR) ซึ่งเป็นลักษณะของปฏิกรณ์ที่ทำให้การกระจายตัวของความเข้มข้นของก๊าซในโซนตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอระหว่างการทดลองหนึ่งพัลส์ และองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างสม่ำเสมอระหว่างการทดลองหลายพัลส์

แนวคิดของปฏิกรณ์โชนบางถูกทดสอบโดยการจำลองกระบวนการดูดซับแบบไม่ผันกลับบนตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน ซึ่งถูกบรรจุอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ ในระหว่างการทดลองหลายพัลส์ (Phanawadee *et al.*, 2003) ผลการจำลองแบบแสดงให้เห็นว่า เมื่ออัตราส่วนความยาวโชนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์ (L_{cat} / L) มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ $1/30$ ปฏิกรณ์มีพฤติกรรมแบบเดียวกับปฏิกรณ์ที่มีการผสมอย่างดี (Well-mixed reactor) โดยที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในโชนของตัวเร่งปฏิกิริยาอธิบายโดยใช้ความเข้มข้นเฉลี่ยของก๊าซและความเข้มข้นเฉลี่ยบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอของความเข้มข้นของก๊าซและความเข้มข้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการจำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับปฏิกรณ์แทปสามโชน กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนและอัตราส่วนความยาวโชนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ $1/30$ (พรรษพรรณ, 2547) แสดงให้เห็นว่าเมื่อสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซในโชนอนุภาคเฉื่อยน้อยกว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ในโชนตัวเร่งปฏิกิริยา และตำแหน่งของโชนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ใกล้ทางเข้าของปฏิกรณ์มากขึ้น ความสม่ำเสมอของความเข้มข้นของก๊าซและความเข้มข้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะดีขึ้น

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์กรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนที่มีการถ่ายโอนของก๊าซในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (interparticle) และในรูพรุนของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (intraparticle) ถูกเสนอครั้งแรกโดย Zou *et al.* (1994) ซึ่งอธิบายการแพร่ในรูพรุนด้วยการแพร่แบบนุดเซน ต่อมา Nijhuis *et al.* (1999a, 1999b) ได้สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดเล็กมาก เพื่ออธิบายปรากฏการณ์ดูดซับและการแพร่ที่ไม่ใช่แบบนุดเซน และใช้แบบจำลองดังกล่าวในการทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีไลต์ (Zeolite) เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ของการแพร่และการดูดซับแบบผันกลับได้ โดยการเทียบเคียงผลตอบสนองจากการทดลองกับโค้งผลตอบสนองที่ได้จากการคำนวณเชิงตัวเลข

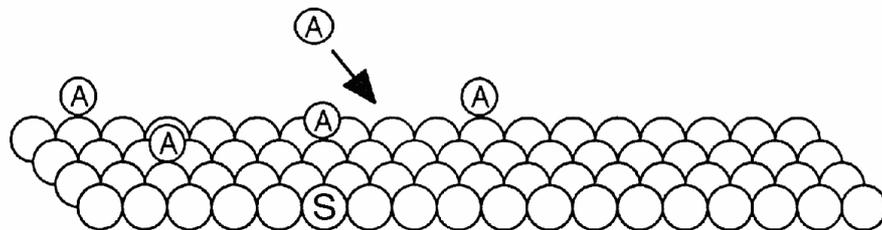
การวิเคราะห์การกระจายของความเข้มข้นของก๊าซในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการทดลองพัลส์เดี่ยว (Phanawadee *et al.*, 2005) พบว่าเมื่ออัตราส่วนของเวลาลักษณะเฉพาะ (characteristic time) ระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาลักษณะเฉพาะภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากพอ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สามารถทำให้ง่ายขึ้นได้ โดยสมมติสถานะคงตัวเทียมในรูพรุน (Intraparticle pseudo-steady state, PISS) นอกจากนี้พบว่านิพจน์การแปลงผันของก๊าซ

สำหรับสภาวะไม่คงตัว (transient condition) เหมือนกับสภาวะที่อยู่ภายใต้สมมติฐานสถานะคงตัว เทียมในรูปurun

2. แบบจำลองกระบวนการดูดซับแบบไม่ผันกลับ

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา ผ่านการจำลองแบบเชิงตัวเลขของกระบวนการดูดซับไม่ผันกลับนั้น สามารถวิเคราะห์ได้จากการเปลี่ยนแปลงของเศษส่วนปกคลุมผิวของแอททิฟไซต์ซึ่งเหมือนกับการเปลี่ยนแปลงของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสามารถพิจารณาแบบจำลองการเร่งปฏิกิริยา 2 แบบ ที่อธิบายกรณีที่เกิดการดูดซับแบบไม่ผันกลับ หรือการเกิดปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ ดังนี้

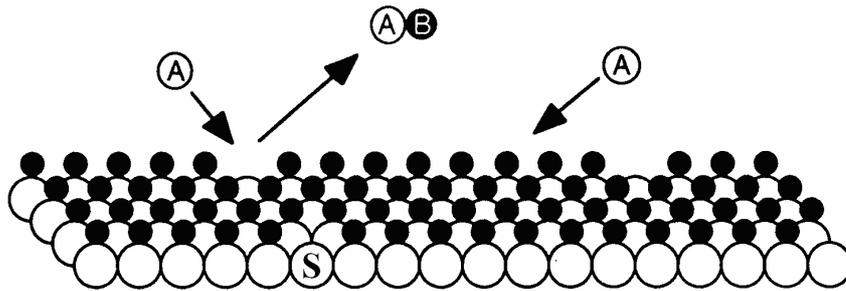
แบบที่ 1



ภาพที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาดูดซับแบบไม่ผันกลับ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแบบที่ 1

เมื่อพิจารณาภาพที่ 3 เมื่อโมเลกุลของก๊าซ A ถูกดูดซับแบบไม่ผันกลับที่แอททิฟไซต์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา S ในกรณีนี้ S คือตำแหน่งบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาในลักษณะนี้ได้แก่ ปฏิกิริยาการดูดซับของออกซิเจนบนโลหะ ในกรณีที่โมเลกุลของก๊าซต้องการแอททิฟไซต์มากกว่าหนึ่งตำแหน่งในกระบวนการดูดซับ เลขมวลสารสัมพันธ์ (stoichiometric number) จะถูกเขียนในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ สมการปฏิกิริยาเคมีของกรณีนี้เขียนได้ดังสมการที่ (2)

แบบที่ 2



ภาพที่ 4 การเกิดปฏิกิริยาคูดซับแบบไม่ผันกลับ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแบบที่ 2

พิจารณาภาพที่ 4 เมื่อโมเลกุลของก๊าซ A ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสาร B ที่ถูกดูดซับดูดซับไว้ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา S (B ไม่ทำปฏิกิริยากับแอกทีฟไซต์ที่ว่าง S) จะทำให้เกิดก๊าซผลิตภัณฑ์ AB โดยในกรณีนี้ BS เป็นสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาในลักษณะนี้ได้แก่ ปฏิกิริยาการระหว่างไฮโดรเจน หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ กับออกซิเจนที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของโลหะ และการเกิดปฏิกิริยาของอัลเคน (alkane) บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ สมการปฏิกิริยาเคมีของกรณีนี้เขียนได้ดังสมการที่ (3)

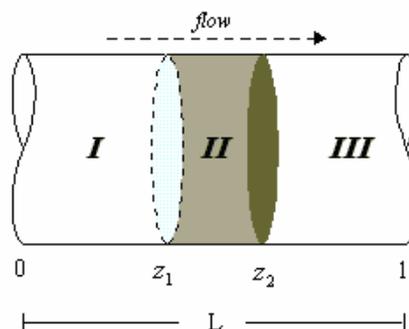
ความสัมพันธ์กันระหว่างแบบจำลองของปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบ คือ เมื่อสารที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับก๊าซ A จะส่งผลให้สารที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยานั้นเปลี่ยนเป็นสารที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยในแบบที่ 1 การหายไปของก๊าซ A จะขึ้นกับความเข้มข้นบนผิวของสาร S และในแบบที่ 2 การหายไปของก๊าซ A จะขึ้นกับความเข้มข้นบนผิวของสาร BS แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของทั้ง 2 แบบจะมีความคล้ายคลึงกัน คือ ความเข้มข้นของสาร S และ AS ของแบบที่ 1 จะเทียบเท่ากับความเข้มข้นบนผิวของสาร BS และ S ของแบบที่ 2 ตามลำดับ ดังนั้นในการวิเคราะห์แบบที่ 1 สามารถประยุกต์ใช้ได้กับแบบที่ 2 ด้วยเหตุนี้การวิจัยที่ศึกษาความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบที่ 1 เพียงอย่างเดียวได้ ซึ่งเป็นการรายงานในลักษณะของเศษส่วนปกคลุมผิวของแอกทีฟไซต์

การวิเคราะห์การกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน ถูกศึกษาโดยการจำลองแบบเชิงตัวเลขกรณีดูดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ระหว่างการทดลองหลายพัลส์ เมื่ออัตราส่วนความยาวโซนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์ (L_{cat} / L) มีค่าเท่ากับ 1/30 โดยที่ตำแหน่งโซนของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ (ก่องพงค์, 2547) ผลการจำลองแบบพบว่าระดับความสม่ำเสมอของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อแฟกเตอร์ประสิทธิผลมีค่าเพิ่มขึ้น และความสม่ำเสมอของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างเม็ดภายใน โซนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อค่าการแปลงผันของพัลส์แรกลดลง

3. แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปรากฏการณ์ในปฏิกรณ์แทปสามารถแสดงด้วยสมการอนุพันธ์มวลในรูปสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยแบบหนึ่งมิติได้ ซึ่งมีความถูกต้องเพียงพอไม่จำเป็นต้องจำลองระบบด้วยแบบจำลองสองมิติ (Yablonsky *et al.*, 1997; Phanawadee *et al.*, 1998) ข้อสรุปนี้ยังได้ถูกยืนยัน โดยการวิเคราะห์แบบจำลองสามมิติ (Constales *et al.*, 2001)

งานวิจัยนี้ศึกษาภายใต้สมมติฐาน (1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทรงกลมมีลักษณะเดียวกันตลอดทั้งปฏิกรณ์ (2) ไม่มีความแตกต่างของความเข้มข้นระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในแนวรัศมีของปฏิกรณ์ (3) อุณหภูมิของระบบสม่ำเสมอและคงที่ตลอดกระบวนการ (isothermal) และ (4) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการดูดซับอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน



ภาพที่ 5 องค์ประกอบของเบดภายในปฏิกรณ์แทปสามโซน

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับปฏิกรณ์แท่งสามโซน (ภาพที่ 5) แสดงได้ดังนี้

3.1 เขตตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic zone)

โซนการเร่งปฏิกิริยาบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทรงกลมมีรูพรุน ภายใต้สมมติฐานที่ว่าพื้นที่ผิวนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมากเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเกิดในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น สมการอนุรักษ์มวลในลักษณะของสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย (partial differential equation) สามารถเขียนได้ดังนี้

- สมการอนุรักษ์มวลในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} - \frac{3}{R_p} (1 - \varepsilon_b) D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (4)$$

- สมการอนุรักษ์มวลในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] - S_v k C_p C_s \quad (5)$$

- สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = k C_p C_s \quad (6)$$

เมื่อ	C_b	คือ ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/ลบ.ม.)
	C_p	คือ ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/ลบ.ม.)
	ε_b	คือ สัดส่วนช่องว่าง (fraction voidage) ระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
	ε_p	คือ สัดส่วนช่องว่างของตัวเร่งปฏิกิริยา
	D_b	คือ สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูนเซนของก๊าซทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (ตร.ม./วินาที)

D_p	คือ สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซทำปฏิกิริยาในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา(ตร.ม./วินาที)
R_p	คือ ความยาวรัศมีของตัวเร่ง (เมตร)
r	คือ พิกัดตามแนวรัศมีตัวเร่งปฏิกิริยา (เมตร)
t	คือ เวลา (วินาที)
z	คือ พิกัดตามแนวแกนปฏิกรณ์ (เมตร)
k	คือ ค่าคงที่ของการดูดซับ (ลบ.ม.ของก๊าซ / โมล วินาที)
C_s	คือ ความเข้มข้นของแอกทีฟไซต์ที่ไม่มีการดูดซับก๊าซทำปฏิกิริยา (โมล/ตร.ม.)
C_{AS}	คือ ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/ตร.ม.ของตัวเร่งปฏิกิริยา)
S_v	คือ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (m^{-1})

โดยความสัมพันธ์ของความเข้มข้นผิวและเศษส่วนปกคลุมผิว (fractional surface coverage) เป็นดังนี้

$$C_s = a_s(1 - \theta) \quad (7)$$

$$C_{AS} = a_s\theta \quad (8)$$

$$\rho_s = a_s S_v \quad (9)$$

เมื่อ	a_s	คือ ความเข้มข้นของแอกทีฟไซต์(โมล/ตร.ม.ของตัวเร่งปฏิกิริยา)
	θ	คือ เศษส่วนปกคลุมผิวของแอกทีฟไซต์ที่ดูดซับก๊าซ
	$(1 - \theta)$	คือ เศษส่วนปกคลุมผิวของแอกทีฟไซต์ที่ว่าง
	ρ_s	คือ อัตราส่วนความเข้มข้นของแอกทีฟไซต์ต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (โมล/ลบ.ม.ของตัวเร่งปฏิกิริยา)

เมื่อนำสมการที่ (7) (8) และ (9) แทนในสมการที่ (5) และ (6) จะได้สมการที่ (10) และ (11)

- สมการอนุรักษ์มวลในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] - \rho_s k C_p (1 - \theta) \quad (10)$$

- สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k C_p (1 - \theta) \quad (11)$$

3.2 เขตอนุภาคเฉื่อย (Innert zone)

โซนที่หนึ่งและโซนที่สามซึ่งบรรจุอนุภาคเฉื่อยที่ไม่มีรูพรุน สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองการแพร่แบบนุดเซน ดังนี้

$$\text{โซนที่ 1 : } \quad \varepsilon_{b,1} \frac{\partial C_{b,1}}{\partial t} = D_{b,1} \frac{\partial^2 C_{b,1}}{\partial z^2} \quad (12)$$

$$\text{โซนที่ 3 : } \quad \varepsilon_{b,3} \frac{\partial C_{b,3}}{\partial t} = D_{b,3} \frac{\partial^2 C_{b,3}}{\partial z^2} \quad (13)$$

โดยมีเงื่อนไขเริ่มต้น และสภาวะขอบดังนี้

เงื่อนไขเริ่มต้น :

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

$$t = 0 \quad , \quad C_p = 0 \quad (15)$$

$$t = 0 \quad , \quad \theta_0(z) = 0 \quad , \quad \theta_n(z) = \theta_{n-1}^\infty(z) \quad (16)$$

เมื่อ	A	คือ พื้นที่หน้าตัดของเบด (ตร.ม.)
	N_p	คือ จำนวน โมลของก๊าซที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ (โมล)
	$\delta(z-0^+)$	คือ ฟังก์ชัน ไดเรกเดลตา (Dirac delta function) ที่พิกัด $z = 0^+$
	n	คือ เลขพัลซ์ ($n = 0, 1, 2, \dots$)

สภาวะขอบ :

ที่ทางเข้าปฏิกรณ์ :

$$z = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_b}{\partial z} = 0 \quad (17)$$

ที่ทางออกปฏิกรณ์ :

$$z = L \quad , \quad C_b = 0 \quad (18)$$

ที่ขอบระหว่างโซนที่ 1 และ 2 :

$$z = z_1 \quad , \quad -D_{b,1} \frac{\partial C_{b,1}}{\partial z} = -D_{b,2} \frac{\partial C_{b,2}}{\partial z} \quad (19)$$

$$z = z_1 \quad , \quad C_{b,1} = C_{b,2} \quad (20)$$

ที่ขอบระหว่างโซนที่ 2 และ 3 :

$$z = z_2 \quad , \quad -D_{b,2} \frac{\partial C_{b,2}}{\partial z} = -D_{b,3} \frac{\partial C_{b,3}}{\partial z} \quad (21)$$

$$z = z_2 \quad , \quad C_{b,2} = C_{b,3} \quad (22)$$

ที่ขอบตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$r = R_p \quad , \quad C_p = C_b \quad (23)$$

ที่จุดกึ่งกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$r = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (24)$$

เมื่อ L คือ ความยาวของปฏิกรณ์ (เมตร)

z_1, z_2 คือ พิกัดของขอบระหว่างโซนที่ 1 กับโซนที่ 2 และโซนที่ 2 กับโซนที่ 3 ตามลำดับ (เมตร)

สมการที่ (14) กำหนดว่าก๊าซที่เวลาเริ่มต้นมีความเข้มข้นที่แสดงในรูปของฟังก์ชันเดลตาที่พิกัด $z = 0^+$ โดยในแต่ละพัลส์ประกอบด้วย N_p โมลของก๊าซทำปฏิกิริยา

สมการที่ (15) กำหนดว่าก่อนการทดลองไม่มีก๊าซทำปฏิกิริยาอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยา

สมการที่ (16) กำหนดขึ้นเพื่อให้สอดคล้องกับการทดลองผลตอบแทนในลักษณะหลายพัลส์ โดยในการฉีดก๊าซทำปฏิกิริยาเข้าสู่ปฏิกรณ์ในแต่ละครั้งมีผลให้ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกซบสาร์ไว้ และด้วยเหตุนี้ที่เวลาเริ่มต้นของการฉีดก๊าซครั้งต่อไป เศษส่วนปกคลุมผิวของก๊าซทำปฏิกิริยาจึงมีปริมาณเท่ากับเมื่อสิ้นสุดพัลส์ในครั้งที่ผ่านมา การวิจัยนี้กำหนดให้เมื่อเริ่มการทดลอง

($n = 0$) จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ดังนั้นจึงไม่มีก๊าซทำปฏิกิริยาใดอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน จะเริ่มพัลซ์แรก ($\theta_0(z) = 0$)

สมการที่ (17) กำหนดให้ฟลักซ์ที่ทางเข้าปฏิกิริยาเป็นศูนย์เพราะทางเข้าของปฏิกิริยาปิดอยู่ตลอดเวลา การทำงานของพัลซ์วาล์วที่เปิดในช่วงเริ่มต้นปล่อยให้ก๊าซเข้ามาที่ทางเข้า ถูกอธิบายโดยสมการที่ (14)

สมการที่ (18) กำหนดให้ความเข้มข้นของก๊าซที่ทางออกของปฏิกิริยามีค่าเป็นศูนย์ (Gleaves *et al.*, 1997) เนื่องจากความดันที่ทางออกเป็นสุญญากาศอย่างยิ่ง (10^{-8} ทอร์)

สมการที่ (19) (20) (21) และ (22) แสดงสภาวะขอบภายในปฏิกิริยา คือ ที่ $z = z_1$ และ $z = z_2$ โดยที่ z_1 และ z_2 คือขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 1 กับโซนที่ 2 และโซนที่ 2 กับโซนที่ 3 ตามลำดับ สภาวะขอบเขียนโดยให้ความเข้มข้นของก๊าซ และฟลักซ์ของก๊าซที่ขอบของโซนที่อยู่ติดกันมีความต่อเนื่องกัน (Zou *et al.*, 1993)

สมการที่ (23) กำหนดให้ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ ความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

สมการที่ (24) เป็นคุณสมบัติจากรูปร่างตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทรงกลมจึงมีความสมมาตร

เพื่อความสะดวกในการใช้วิธีทางคณิตศาสตร์หาคำตอบจึงเปลี่ยนสมการอนุกรมมวลของก๊าซทำปฏิกิริยาในแต่ละโซนของปฏิกิริยาแบบสามโซนให้อยู่ในรูปสมการไรมิตี เพื่อให้ตัวแปรของระบบน้อยลง สมการอนุกรมมวลของโซนการเร่งปฏิกิริยาในรูปไรมิตี แสดงดังนี้

- สมการอนุกรมมวลในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

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

- สมการอนุรักษ์มวลในรูปพจน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา :

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

- สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา :

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

เนื่องจากสัมประสิทธิ์การแพร่และความพวุนเท่ากันทุกโซน สมการอนุรักษ์มวลของก๊าซในโซนที่หนึ่ง และโซนที่สามของปฏิกรณ์สามารถอธิบายในรูปไร้มิติ เป็นดังนี้

$$\text{โซนที่ 1 :} \quad \frac{\partial C_{b,1}^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{b,1}^*}{\partial \xi^2} \quad (28)$$

$$\text{โซนที่ 3 :} \quad \frac{\partial C_{b,3}^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{b,3}^*}{\partial \xi^2} \quad (29)$$

โดยมีสภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบในรูปไร้มิติ ดังนี้

เงื่อนไขเริ่มต้น :

$$\tau = 0 \quad , \quad C_b^* = \delta(\xi - 0^+) \quad (30)$$

$$\tau = 0 \quad , \quad C_p^* = 0 \quad (31)$$

$$\tau = 0 \quad , \quad \theta_0(\xi) = 0 \quad , \quad \theta_n(\xi) = \theta_{n-1}^\infty(\xi) \quad (32)$$

สภาวะขอบ :

ที่ทางเข้าปฏิกรณ์ :

$$\xi = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} = 0 \quad (33)$$

ที่ทางออกปฏิกรณ์ :

$$\xi = 1 \quad , \quad C_b^* = 0 \quad (34)$$

ที่ขอบระหว่างโซนที่ 1 และ 2 :

$$\xi = \xi_1 \quad , \quad \frac{\partial C_{b,1}^*}{\partial \xi} = \frac{\partial C_{b,3}^*}{\partial \xi} \quad (35)$$

$$\xi = \xi_1 \quad , \quad C_{b,1}^* = C_{b,2}^* \quad (36)$$

ที่ขอบระหว่างโซนที่ 2 และ 3 :

$$\xi = \xi_2 \quad , \quad \frac{\partial C_{b,2}^*}{\partial \xi} = \frac{\partial C_{b,3}^*}{\partial \xi} \quad (37)$$

$$\xi = \xi_2 \quad , \quad C_{b,2}^* = C_{b,3}^* \quad (38)$$

ที่ขอบตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\xi = 1 \quad , \quad C_p^* = \beta C_b^* \quad (39)$$

ที่จุดกึ่งกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\rho = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_p^*}{\partial \rho} = 0 \quad (40)$$

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

$$\tau = \frac{tD_b}{\varepsilon_b L^2} \quad (41)$$

$$\xi = \frac{z}{L} \quad (42)$$

$$C_p^* = \frac{C_p}{N_p / \varepsilon_p (1 - \varepsilon_b) AL} \quad (43)$$

$$C_b^* = \frac{C_b}{N_p / \varepsilon_b AL} \quad (44)$$

$$\rho = \frac{r}{R_p} \quad (45)$$

$$N_{cat} = (1 - \varepsilon_b) AL_{cat} \frac{a_s S_v}{N_p} \quad (46)$$

$$K = \frac{ka_s S_v \varepsilon_b L^2}{\varepsilon_p D_b} \quad (47)$$

$$\beta = \frac{\varepsilon_p (1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \quad (48)$$

$$\gamma = \frac{(L^2 \varepsilon_b / D_b)}{(R_p^2 \varepsilon_p / D_p)} \quad (49)$$

เมื่อ	τ	คือ ตัวแปรไร้มิติของเวลา (t)
	C_b^*, C_p^*	คือ ตัวแปรไร้มิติความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาระหว่างเม็ดและภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ
	ξ	คือ ตัวแปรไร้มิติของระยะทางตามความยาวปฏิกรณ์
	ξ_1, ξ_2	คือ ตัวแปรไร้มิติของพิกัดขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่ 1 กับโซนที่ 2 และโซนที่ 2 กับโซนที่ 3 ตามลำดับ
	ρ	คือ ตัวแปรไร้มิติของระยะทางตามรัศมีของตัวเร่งปฏิกิริยา
	κ	คือ ตัวแปรไร้มิติของอัตราการดูดซับ
	γ	คือตัวแปรไร้มิติของอัตราส่วนระหว่างเวลาเฉพาะในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาเฉพาะในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
	β	คือตัวแปรไร้มิติของอัตราส่วนปริมาตรช่องว่างภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
	N_{cat}	คือ เลขตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst number)
	L_{cat}	คือ ความยาวของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา (เมตร)

การจำลองแบบทางคณิตศาสตร์ที่การแพร่ภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอธิบายด้วยการแพร่แบบนุดเซน อยู่ภายใต้โดเมนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลาง (meso-porous catalyst) และรูพรุนขนาดใหญ่ (macro-porous catalyst) อัตราส่วนระหว่างเวลาเฉพาะในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาเฉพาะในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ) ถูกกำหนดเพื่อให้การจำลองแบบสอดคล้องกับโดเมนดังกล่าว ขนาดของ γ ที่เกี่ยวข้องกับการแพร่แบบนุดเซน (D_e) ของก๊าซทำปฏิกิริยาภายในรูพรุนเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา และระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถคำนวณโดยใช้นิพจน์ (Nijhuis *et al.*, 1999)

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{2\bar{r}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (50)$$

เมื่อ	\bar{r}	คือ รัศมีเฉลี่ยของรูพรุนระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (เมตร)
	T	คือ อุณหภูมิ (เคลวิน, K)
	R	คือ ค่าคงที่ของก๊าซ มีค่าเท่ากับ 8.314 (จูล/โมล *เคลวิน)

M คือ มวลโมลาร์ (Molar mass) ขององค์ประกอบ (กิโลกรัม/โมล)
 τ' คือ ค่าความคดเคี้ยว (tortuosity)

รัศมีเฉลี่ย (\bar{r}) ของรูพรุนระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับอนุภาคทรงกลม สามารถคำนวณจาก

$$\bar{r} = \frac{2\varepsilon_b}{3(1-\varepsilon_b)} R_p \quad (51)$$

นำสมการที่ (50) และ (51) แทนลงในสมการที่ (49) นิพจน์ของอัตราส่วนระหว่างเวลาเฉพาะในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาเฉพาะในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเขียนเป็น

$$\gamma = 6 \frac{(1-\varepsilon_b) \tau'_b d_{pore} L^2}{\varepsilon_b \tau'_p d_{pellet}^3} \quad (52)$$

เมื่อ τ'_b คือ ค่าความคดเคี้ยว (tortuosity) ของช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
 τ'_p คือ ค่าความคดเคี้ยวของรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา
 d_{pore} คือ ขนาดของรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา (เมตร)
 d_{pellet} คือ ระยะเส้นผ่านศูนย์กลางของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (เมตร)

4. อัตราการไหลขาออกและการแปลงผันของก๊าซ

ในการทดลองแบบ ผลที่ตรวจวัดออกมา คือ ไค้งผลตอบสนองที่เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา คำตอบของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ต้องการจึงเป็นอัตราการไหลขาออกที่เป็นฟังก์ชันของเวลา โดยมีความสัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยา ดังนี้

$$F = -D_b A \left. \frac{\partial C_b}{\partial z} \right|_{z=L} \quad (53)$$

เขียนในรูปตัวแปรไร้มิติ (Gleaves *et al.*, 1997) ได้ดังนี้

$$F^* = -\frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (54)$$

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

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

ลักษณะเฉพาะของโค้งอัตราการไหลของก๊าซที่ทางออกสามารถแสดงด้วยโมเมนต์อันดับต่างๆ สมการความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์อันดับที่ j ของอัตราการไหลที่ทางออกเขียนได้เป็น

$$m_j = \int_0^\infty F^* \tau^j d\tau \quad (55)$$

เมื่อ m_j คือโมเมนต์อันดับที่ j ของอัตราการไหลที่ทางออก

โมเมนต์อันดับศูนย์ (Zeroth moment, m_0) ของอัตราการไหลขาออกไร้มิติ คือ

$$m_0 = \int_0^\infty F^* d\tau \quad (56)$$

และโมเมนต์อันดับศูนย์ (m_0) มีความสัมพันธ์กับการแปลงผัน (*conversion*, X) ของก๊าซทำปฏิกิริยา ดังนี้

$$X = 1 - \int_0^\infty F^* d\tau = 1 - m_0 \quad (57)$$

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

$$X = 1 - m_0 \quad (58)$$

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

โดยที่

$$\psi = \frac{k \rho_s (1 - \varepsilon_{b,cat}) L_{cat}^2}{D_{b,cat}} = \beta \kappa \left(\frac{L_{cat}}{L} \right)^2 \quad (59)$$

$$\alpha = \frac{D_{b,cat} L_2}{D_{b,2} L_{cat}} \quad (60)$$

เมื่อ	ψ	คือ พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์เคมี (kinetic parameter)
	η	คือ แฟกเตอร์ประสิทธิภาพ (effectiveness factor)
	α	คือ พารามิเตอร์ปฏิกรณ์ (Reactor parameter)
	L_2	คือ ความยาวของ โซนที่ 3 (เมตร)

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทรงกลม แฟกเตอร์ประสิทธิภาพ (η) อธิบายโดย

$$\eta = \frac{1}{M_T} \left(\frac{1}{\tanh 3M_T} - \frac{1}{3M_T} \right) \quad (61)$$

เมื่อ M_T คือ โมดูลัสทิวล์ (Thiele modulus) (Levenspiel, 1999) ที่ใช้อย่างแพร่หลายที่สถานะคงตัว โดยที่ M_T ของทรงกลมอธิบายได้ดังนี้

$$M_T = \frac{\sqrt{\frac{\kappa}{\gamma}}}{3} = \frac{R_p}{3} \sqrt{\frac{k \rho_s}{D_p}} \quad (62)$$

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

เครื่องคอมพิวเตอร์ และโปรแกรม Force เวอร์ชัน 2.0.8 ซึ่งเป็นโปรแกรมสำหรับฟอร์แทน 77(Fortran 77) ที่เผยแพร่โดย Guilherme Lepsch (2003)

วิธีการ

งานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกรณ์แทปสามโซน กรณีที่โซนตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนตำแหน่งในปฏิกรณ์ (1) ตำแหน่งกึ่งกลางปฏิกรณ์ (2) ตำแหน่งใกล้ทางเข้าปฏิกรณ์ และ(3) ตำแหน่งใกล้ทางออกปฏิกรณ์

ความเข้มข้นและอัตราการไหลขาออกของก๊าซ ถูกคำนวณในแต่ละพัลส์ของการทดลอง เช่นเดียวกับเศษส่วนปกคลุมผิวของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้ (θ) อัตราการไหลขาออกของก๊าซนำมาคำนวณหาค่าการแปลงผัน (X) (สมการที่ (57)) ขณะที่ θ ถูกนำมาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปรียบเทียบผลต่างของ θ ทั้งภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและนอกเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

ความสัมพันธ์ของการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกตรวจสอบโดยการเปรียบเทียบผลต่างระหว่างเศษส่วนปกคลุมผิวของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้ที่ตำแหน่งขอบเม็ด ($\rho = 1$) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ค่า θ มากสุด กับตำแหน่งกึ่งกลางเม็ด ($\rho = 0$) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ θ น้อยสุด ผลต่างนี้ใช้สัญลักษณ์ $\Delta\theta_p$ มีนิยาม คือ

$$\Delta\theta_p = \theta|_{\rho=1} - \theta|_{\rho=0} \quad (63)$$

ทำนองเดียวกัน เมื่อพิจารณาความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา การตรวจสอบพิจารณาที่ความแตกต่างของเศษส่วนปกคลุมผิวของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไว้ที่ขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 1$) ที่มีค่ามากที่สุด ซึ่งตรวจพบที่ตำแหน่งตรงทางเข้า ($\xi = \xi_1$) ของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา กับค่าที่น้อยสุด ซึ่งตรวจพบที่ตำแหน่งตรงทางออกของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา ($\xi = \xi_2$) ผลต่างที่ได้แสดงด้วยสัญลักษณ์ $\Delta\theta_b$ นิยาม คือ

$$\Delta\theta_b = \theta|_{\rho=1, \xi_1} - \theta|_{\rho=1, \xi_2} \quad (64)$$

ค่า $\Delta\theta_p$ และ $\Delta\theta_b$ ถูกคำนวณในแต่ละพัลส์ของการทดลองหลายพัลส์ ถ้าค่า $\Delta\theta_p$ และ $\Delta\theta_b$ มีค่าน้อย แสดงว่าการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา มีความสม่ำเสมอ

การจำลองแบบสนใจตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ภายใต้โดเมนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดกลาง และรูพรุนขนาดใหญ่ ซึ่งการเคลื่อนที่ของก๊าซภายในรูพรุนเป็นการเคลื่อนที่แบบนูดเซน รูพรุนขนาดกลางมีขนาด $2 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-8}$ เมตร (2 - 50 นาโนเมตร) และรูพรุนขนาดใหญ่มีขนาดใหญ่กว่า 5×10^{-8} เมตร (50 นาโนเมตร)

ตารางที่ 1 แสดงค่ารัศมีเฉลี่ยของรูพรุน (นาโนเมตร) เมื่อ $\gamma = 1, 10$ และ 100 สำหรับขนาดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 150, 200 และ 300 ไมโครเมตร

γ	Average pore diameter (nm)		
	$d_{\text{pellet}} = 150 \mu\text{m}$	$d_{\text{pellet}} = 200 \mu\text{m}$	$d_{\text{pellet}} = 300 \mu\text{m}$
1	1.5	3.5	11.8
10	15	35	118
100	150	350	1180

ตารางที่ 1 แสดงค่ารัศมีเฉลี่ยของรูพรุน (d_{pore}) สำหรับเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาขนาด 150, 200 และ 300 ไมโครเมตร กรณี $\gamma = 1, 10$ และ 100 การคำนวณอาศัยสมการที่ (52) เมื่อความยาวปฏิกรณ์เท่ากับ 2.54×10^{-2} เมตร ซึ่งเป็นขนาดปกติของปฏิกรณ์แทประบบ TAP-2 (Gleaves *et al.*, 1999) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทรงกลมค่าของความคดเคี้ยวระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (τ'_{inter}) เท่ากับ 1.5 (Huizenga *et al.*, 1986) และค่าของความคดเคี้ยวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (τ'_{intra})

เท่ากับ 4.5 ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของค่าปกติที่มีพิสัยอยู่ที่ 2 ถึง 7 (Satterfield *et al.*, 1991) ดังนั้นสัดส่วนของความคดเคี้ยวภายในเม็ด และระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\tau'_{inter} / \tau'_{intra}$) เท่ากับ 1/3 ผลการคำนวณในตารางที่ 1 แสดงว่าการใช้ γ ตั้งแต่ 1 ขึ้นไปจะครอบคลุมโดเมนของรูพรุนขนาดกลางขึ้นไป

ค่าของ κ ถูกเลือกให้ครอบคลุมค่าของ η ที่อยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 0.99 และอัตราส่วนของปริมาตรช่องว่างภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (β) มีค่าระหว่าง 0 - 1.8 (อาศัยการคำนวณจากสมการที่ (48)) สอดคล้องกับสัดส่วนช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (ε_p) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.36 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทรงกลม และสัดส่วนช่องว่างภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (ε_p) มีค่าอยู่ในช่วง 0 – 1

การหาผลเฉลยเชิงตัวเลขใช้วิธีผลต่างสืบเนื่อง (finite different method) แบบผลต่างกึ่งกลาง (central difference) เพื่ออธิบายพฤติกรรมภายในปฏิกรณ์แทป และแบบผลต่างไปข้างหน้า (forward difference) หรือผลต่างย้อนกลับ (backward difference) เพื่ออธิบายพฤติกรรมของสภาวะขอบที่พิศกต่าง ๆ ซึ่งแสดงรายละเอียดในภาคผนวก ก และขั้นตอนการคำนวณของการจำลองแบบแสดงในภาคผนวก ข การคำนวณกำหนดให้ช่วงเวลาไร้มิติเท่ากับ 2×10^{-6} และพิศกตามแนวแกนปฏิกรณ์ประกอบด้วย 300 ช่วง (grids) และพิศกตามแนวรัศมีในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย 20 ถึง 160 ช่วง การเลือกใช้จำนวนพิศกตามแนวรัศมีในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาคำนึงถึงเวลาที่ใช้และความถูกต้องของการคำนวณ ทุกกรณีของการจำลองแบบใช้เลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) ที่มีค่าตั้งแต่ 10 ขึ้นไป การเลือกใช้ค่าของ N_{cat} จะกล่าวรายละเอียดในผลและการวิจารณ์ผล ผลการคำนวณที่ได้จากการจำลองแบบ จะถูกตรวจสอบความถูกต้องของการคำนวณ โดย

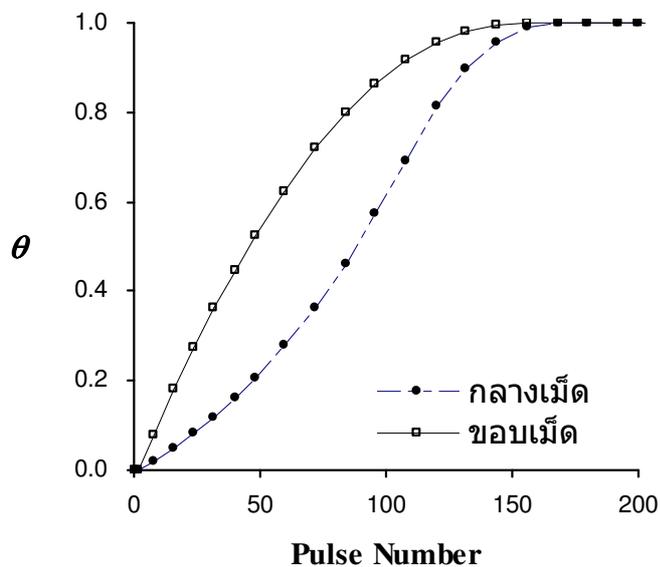
วิธีที่ 1 เปรียบเทียบผลลัพธ์ของการคำนวณเชิงตัวเลขกับผลเฉลยเชิงวิเคราะห์สำหรับกรณีดูดซับไม่ผันกลับที่มีเศษส่วนปกคลุมผิวเท่ากับศูนย์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน (Phanawadee *et al.*, 2003) ผลต่างที่ได้ไม่มากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์

วิธีที่ 2 ตรวจสอบคลุมวล เปรียบเทียบการแปลงผันของก๊าซที่คำนวณได้จากอัตราการไหลขาออก กับเศษส่วนของปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับไว้บนผิว ซึ่งคำนวณได้จากการกระจายของเศษส่วนปกคลุมผิว การเปรียบเทียบปริมาณทั้งสองนี้ได้ทำสำหรับการคำนวณในแต่ละพัลส์ ของการทดลองหลายพัลส์ ผลต่างที่ได้ไม่มากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์

ผลและการวิจารณ์ผล

1. การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอ

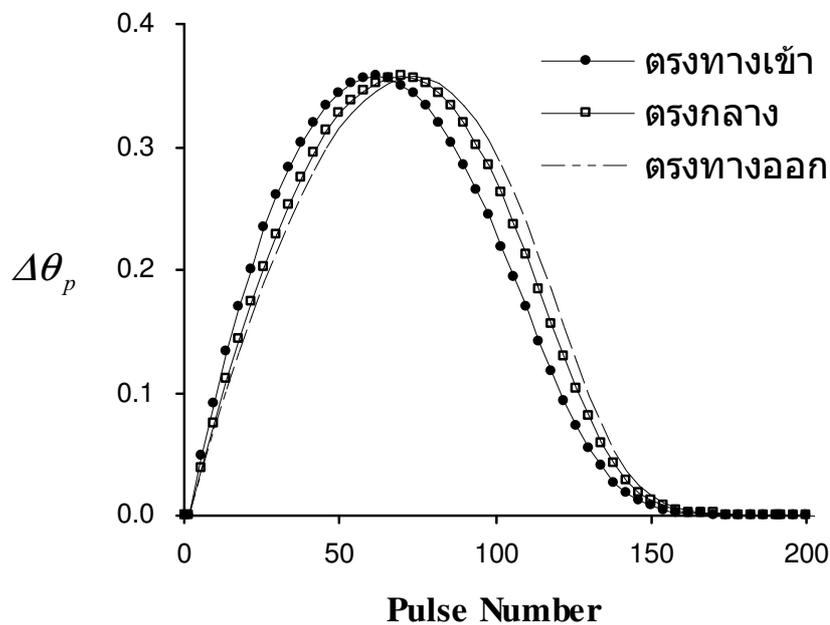
การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจะแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ 1) การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอภายในรูพรุนเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา และ 2) การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาภายในโชนตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับเลขพัลส์ (Pulse number, n) สำหรับตำแหน่งของตรงกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 0$) และตำแหน่งขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 1$) เมื่อโชนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่กลางโชนตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100, \kappa = 1000, \beta = 0.75$)

ภาพที่ 6 แสดงค่าเศษส่วนปกคลุมผิวที่ตำแหน่งขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 1$) และที่ตำแหน่งตรงกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 0$) ในแต่ละพัลส์ของการทดลองหลายพัลส์ สำหรับ $\gamma = 100, \kappa = 1000$ และ $\beta = 0.75$ ซึ่งสอดคล้องกับ $\eta = 0.65$ (คำนวณจากสมการที่ (61)) และ $X = 0.9$ (คำนวณจากสมการที่ (58)) พิจารณาที่ตำแหน่งขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา เศษส่วนปกคลุมผิวมีค่า

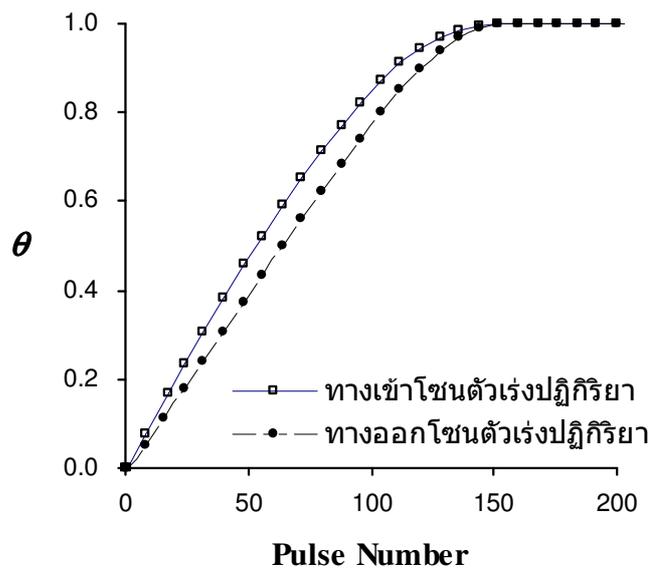
เริ่มจากศูนย์เมื่อเริ่มทำการฉีดก๊าซทำปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามเลขพัลส์จนกระทั่งเท่ากับหนึ่งเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัว ลักษณะโพรไฟล์ของเศษส่วนปกคลุมผิวที่ตำแหน่งกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาค้ำยคลึงกับตำแหน่งขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าเศษส่วนปกคลุมผิวที่ตำแหน่งขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงกว่าที่ตำแหน่งตรงกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลขพัลส์เดียวกัน เนื่องจากที่ขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของก๊าซมีค่าสูงกว่าที่ตำแหน่งกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (Phanawadee *et al.*, 2005) ยกเว้นเมื่อเริ่มทำการฉีดก๊าซและเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวค่าเศษส่วนปกคลุมผิวจะมีค่าเท่ากัน



ภาพที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_p$ กับเลขพัลส์ (Pulse number, n) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตำแหน่งตรงทางเข้า ตรงกลาง และตรงทางออกของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อโซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ ($\xi = 0.5$) สำหรับ $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100$, $\kappa = 1000$, $\beta = 0.75$)

ภาพที่ 7 แสดงผลต่างของค่าเศษส่วนปกคลุมผิวในแต่ละพัลส์ หรือ $\Delta\theta_p$ ของแต่ละพัลส์เมื่อตำแหน่งของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ทางเข้าของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา ตรงกลางโซนตัวเร่งปฏิกิริยา และตรงทางออกของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา กรณีนี้ตำแหน่งของโซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ (ตำแหน่งกลางโซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่พิกัด $\xi = 0.5$) พารามิเตอร์ต่าง ๆ เหมือนกับภาพที่ 6 เมื่อเริ่มฉีดก๊าซทำปฏิกิริยา ค่า $\Delta\theta_p$ มีค่าเป็นศูนย์ จากนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ

ตามเลขพัลส์ จนถึงจุด ๆ หนึ่งจะมีค่าลดลงเรื่อย ๆ ตามเลขพัลส์จนกระทั่งมีค่าเป็นศูนย์ โดยที่ตำแหน่งตรงทางเข้าโซนตัวเร่งปฏิกิริยาพบ $\Delta\theta_{p,\max}$ ก่อนตำแหน่งอื่น เนื่องจากโพรไฟล์ของความเข้มข้นของก๊าซตามแนวปฏิกรณ์มีค่าลดลงจากทางเข้าปฏิกรณ์จนกระทั่งเป็นศูนย์ที่ทางออกปฏิกรณ์ (Phanawadee *et al.*, 2003) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ตรงทางเข้าโซนตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับก๊าซได้เร็วกว่าที่ตำแหน่งทางออกโซนตัวเร่งปฏิกิริยา และ $\Delta\theta_{p,\max}$ ถึงตำแหน่งสูงสุดก่อน นอกจากนี้ยังพบว่าค่ามากที่สุดของ $\Delta\theta_p$ ($\Delta\theta_{p,\max}$) ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าประมาณเท่ากัน ดังนั้นในการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้ค่าเศษส่วนปกคลุมผิวที่ตำแหน่งกลางโซนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น



ภาพที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ ที่ขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 1$) กับเลขพัลส์ (Pulse number) สำหรับตำแหน่งทางเข้าของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา และทางออกของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับ $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100$, $\kappa = 1000$, $\beta = 0.75$)

ภาพที่ 8 แสดงค่าเศษส่วนปกคลุมผิวตรงตำแหน่งขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงตามเลขพัลส์ กรณีเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่งทางเข้าของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา และตำแหน่งทางออกของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา โพรไฟล์ของเศษส่วนปกคลุมผิวระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเช่นเดียวกับภาพที่ 6 คือมีค่าเป็นศูนย์เมื่อเริ่มทำการฉีดก๊าซ และมีค่าเป็นหนึ่งเมื่อตัวเร่ง

ปฏิกิริยาอ้อมตัว และค่าเศษส่วนปกคลุมผิวที่ขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาตรงตำแหน่งทางเข้าของโชนตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากกว่าที่ตำแหน่งทางออกของโชนตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากค่าความเข้มข้นของก๊าซที่ทางเข้าโชนตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าที่ทางออกของโชนตัวเร่งปฏิกิริยา (Phanawadee *et al.*, 2003)

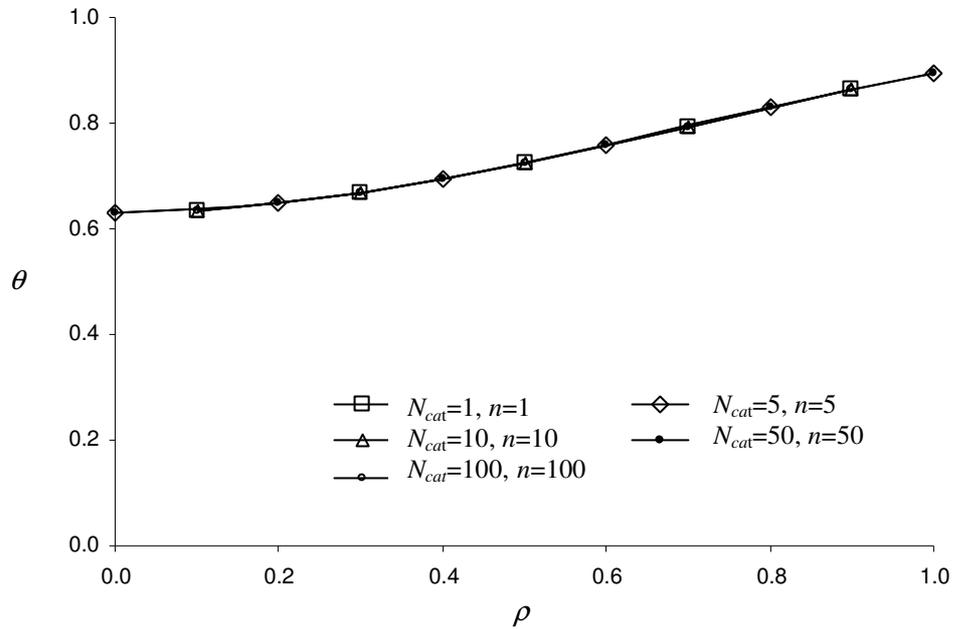
ระหว่างการทดลองแบบหลายพัลส์ $\Delta\theta_p$ และ $\Delta\theta_b$ จะเปลี่ยนแปลงตามจำนวนพัลส์หรือเลขพัลส์ ถ้า $\Delta\theta_p$ และ $\Delta\theta_b$ มีขนาดเล็กแสดงว่ามีระดับความสม่ำเสมอสูง โดยที่ขนาดของ $\Delta\theta_p$ และ $\Delta\theta_b$ มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 โดยค่าทั้งสองจะมีค่าสูงสุดค่าหนึ่งระหว่างการทดลองหลายพัลส์ ดังนั้นระดับความสม่ำเสมอจึงบ่งชี้ได้จาก $\Delta\theta_{p,max}$ และ $\Delta\theta_{b,max}$ นั่นคือถ้า $\Delta\theta_{p,max}$ และ $\Delta\theta_{b,max}$ มีค่าต่ำแสดงว่าการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีความสม่ำเสมอตลอดการทดลอง

2. ผลของพารามิเตอร์ต่อความสม่ำเสมอ

เมื่อกำหนดให้อัตราส่วนระหว่าง (L_{cat}/L) มีค่าคงที่เท่ากับ 1/30 ตัวแปรไร้มิติที่มีผลต่อระบบ คือ อัตราส่วนของปริมาตรช่องว่างภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (β) อัตราส่วนเวลาเฉพาะในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยากับเวลาเฉพาะในรูพรุนของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (γ) ค่าคงที่อัตราการดูดซับไร้มิติ (κ) และค่าเลขตัวเร่งปฏิกิริยา (N_{cat}) นอกจากนี้ยังมีตำแหน่งของโชนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่งานวิจัยนี้สนใจศึกษา

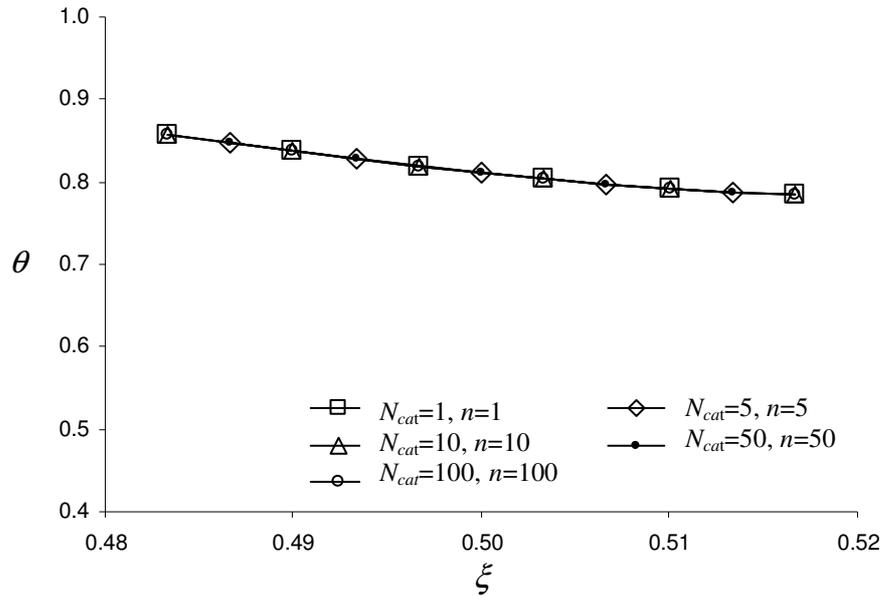
2.1 อิทธิพลของเลขตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการจำลองแบบ เมื่อเปลี่ยนค่าของเลขตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีค่าต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 1 ขึ้นไป คือ 1 5 10 50 และ 100 ค่าเศษส่วนปกคลุมผิวที่เปลี่ยนแปลงตามแนวรัศมีของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลลัพธ์แสดงในภาพที่ 9 และค่าเศษส่วนปกคลุมผิวที่เปลี่ยนแปลงตามแนวแกนปฏิกิริยา ได้ผลลัพธ์แสดงในภาพที่ 10 โดยแสดงที่เลขพัลส์ที่ตรงกับเลขตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสองกรณีมีค่าพารามิเตอร์เช่นเดียวกับภาพที่ 6



ภาพที่ 9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ กับพิกัดไร้มิตตามแนวรัศมีของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (ρ) สำหรับตำแหน่งของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่กลางโซนตัวเร่งปฏิกิริยา กรณี $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100$, $\kappa = 1000$, $\beta = 0.75$)

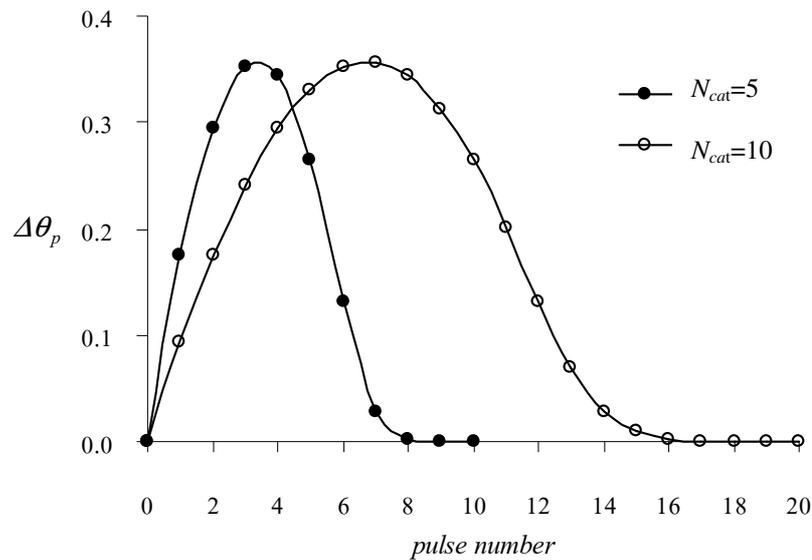
ภาพที่ 9 แสดงค่าเศษส่วนปกคลุมผิวภายในรูพรุนของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาตามแนวรัศมีกรณีเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางของโซนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลขตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน การเปลี่ยนแปลงของเศษส่วนปกคลุมผิวมีค่าเพิ่มขึ้นตามแนวรัศมี จากจุดกึ่งกลางเม็ด ($\rho = 0$) ไปที่ขอบเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho = 1$) โดยที่ทุกค่าทับกันสำหรับทุกกรณี เช่นกรณี $N_{cat} = 1$ แล้วพัลส์ไป 1 ครั้ง จะให้ผลลัพธ์เท่ากับ $N_{cat} = 100$ แล้วพัลส์ไป 100 ครั้ง จากนิยามของ N_{cat} คือ อัตราส่วนระหว่างจำนวนแอกทิฟไซต์กับจำนวนโมเลกุลของก๊าซที่ถูกคิดในหนึ่งพัลส์ ในแต่ละกรณีที่แสดงในภาพจึงเป็นกรณีที่ผลรวมของจำนวนก๊าซที่ถูกคิดเข้าไปเท่ากับจำนวนของแอกทิฟไซต์ ผลลัพธ์นี้แสดงว่าการกระจายของเศษส่วนปกคลุมผิวขึ้นกับอัตราส่วนของเลขตัวเร่งปฏิกิริยากับเลขพัลส์ และระดับความสม่ำเสมอของเศษส่วนปกคลุมผิวระหว่างการทดลองหลายพัลส์ไม่ขึ้นกับเลขพัลส์



ภาพที่ 10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง θ ที่ขอบเม็ดตัวตัวเร่งปฏิกิริยา ($\rho=1$) กับพิกัด ξ มิติตามแนวแกนปฏิกรณ์ (ξ) สำหรับ $\eta=0.65$ และ $X=0.9$ ($\gamma=100$, $\kappa=1000$, $\beta=0.75$)

ภาพที่ 10 แสดงเศษส่วนปกคลุมผิวที่ขอบเม็ดตัวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงตามแนวแกนปฏิกรณ์ในโซนตัวเร่งปฏิกิริยา เศษส่วนปกคลุมผิวมีค่าลดลงเมื่อใกล้ทางออกของโซนตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ทุกค่าที่คำนวณได้ทับกันทุกกรณี ทำนองเดียวกับภาพที่ 9

ค่าเศษส่วนปกคลุมผิวตามแนวรัศมี (ภาพที่ 9) ถูกนำมาคำนวณหา $\Delta\theta_p$ และค่าเศษส่วนปกคลุมผิวตามแนวแกนปฏิกรณ์ (ภาพที่ 10) ถูกนำมาคำนวณหา $\Delta\theta$, เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของค่า $\Delta\theta_p$ ที่เลขตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ลักษณะโพรไฟล์ที่ได้จะเหมือนกันทุกค่าของเลขตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไป และค่า $\Delta\theta_{p,max}$ ที่ได้มีค่าประมาณเท่ากัน ถ้าเลขตัวเร่งปฏิกิริยาไม่น้อยเกินไป ดังแสดงในภาพที่ 11



ภาพที่ 11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_p$ กับเลขพัลส์ (Pulse number) สำหรับเลขตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 5 และ 10 กรณี $\eta = 0.65$ และ $X = 0.9$ ($\gamma = 100$, $\kappa = 1000$, $\beta = 0.75$)

ภาพที่ 11 แสดงค่า $\Delta\theta_{p,\max}$ ที่เปลี่ยนแปลงตามเลขพัลส์ สำหรับเลขตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 5 และ 10 การเปลี่ยนแปลงแสดงให้เห็นว่าที่ $N_{cat} = 5$ ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงมากในหนึ่งพัลส์ (ตัวเร่งปฏิกิริยาอิมตัวเร็ว) ทำให้ $\Delta\theta_{p,\max}$ ไม่อาจหาได้ง่ายเมื่อสิ้นสุดพัลส์ ($\Delta\theta_{p,\max}$ อยู่ระหว่างพัลส์) แต่เมื่อ $N_{cat} = 10$ การหา $\Delta\theta_{p,\max}$ ทำได้ง่ายขึ้น ทำนองเดียวกันการเปลี่ยนแปลง $\Delta\theta_{b,\max}$ ตามเลขพัลส์ ก็ให้ผลเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงของ $\Delta\theta_{p,\max}$ การเลือกใช้เลขตัวเร่งปฏิกิริยาในการจำลองแบบคำนึงถึงเวลาที่ใช่ และความถูกต้องของผลลัพธ์ กล่าวคือ เลขตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช่ต้องทำให้การคำนวณผลลัพธ์มีความรวดเร็ว โดยไม่ทำให้ค่า $\Delta\theta_{p,\max}$ และ $\Delta\theta_{b,\max}$ ที่เลขพัลส์ n ต่างจากค่าที่เลขพัลส์ $n - 1$ และ $n + 1$ ไม่เกิน 1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นกรณีที่เลขพัลส์ n มีค่าตั้งแต่ 50 ขึ้นไป

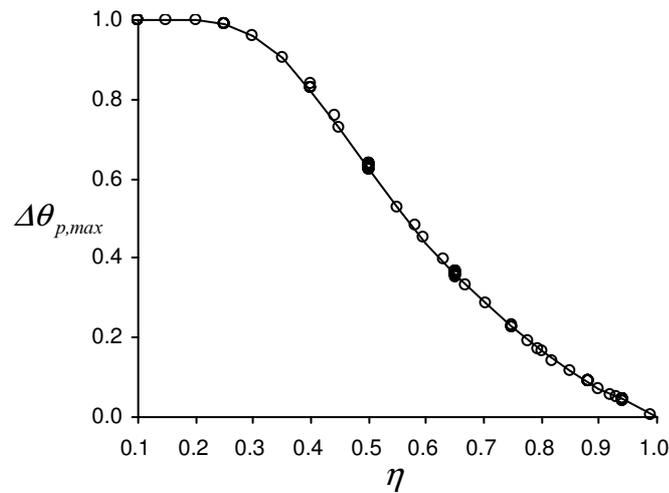
2.2 อิทธิพลของ β , γ และ κ

จากสมการที่ (61) และ (62) แสดงให้เห็นว่า η เป็นพารามิเตอร์ร่วมระหว่าง γ และ κ เมื่อให้อัตราส่วนระหว่าง γ และ κ คงที่ จะทำให้ η คงที่เสมอ งานวิจัยนี้ศึกษาที่ η ในช่วงระหว่าง 0.1 -0.99 ผลการจำลองแบบแสดงให้เห็นว่า $\Delta\theta_{p,\max}$ ขึ้นกับ η ที่คำนวณจากสมการที่ (61) และ (62) ค่า η ที่คำนวณจากสองสมการนี้ไม่ได้คำนึงถึงจำนวนแอกทิฟไซด์ที่ดูดซับก๊าซมากขึ้นระหว่างการทดลองแบบหลายพัลส์ จึงเป็น η ที่สอดคล้องกับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองพัลส์แรก ซึ่งถือว่าการเพิ่มขึ้นของ θ น้อยมากตลอดการทดลองพัลส์แรก

ตารางที่ 2 แสดงค่า $\Delta\theta_{p,\max}$ สำหรับ $\eta = 0.65$ ที่ค่าต่างๆ ของ κ , γ และ β

γ	κ	β	$\Delta\theta_{p,\max}$
1	10	1.5	0.353
1	10	0.75	0.358
10	100	0.75	0.358
100	1000	0.40	0.358
100	1000	0.75	0.357
100	1000	1.18	0.359
200	2000	0.046	0.365
200	2000	1.50	0.360

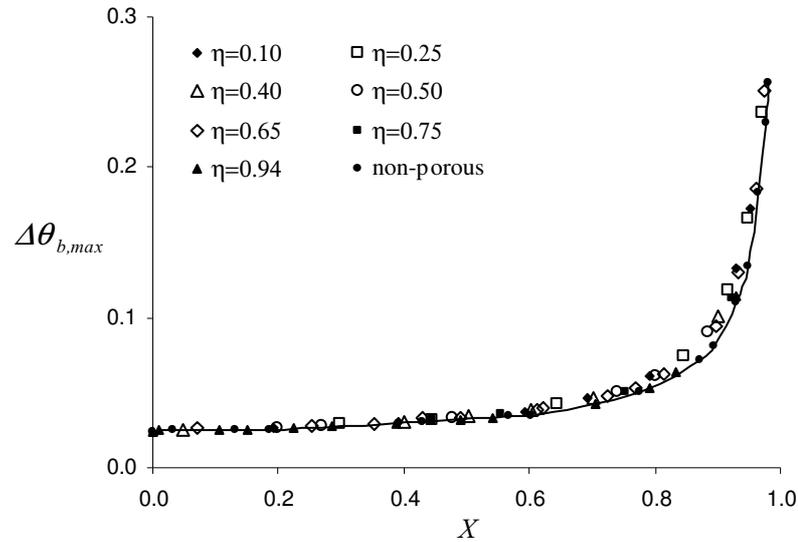
ตารางที่ 2 แสดงค่า $\Delta\theta_{p,\max}$ ที่ $\eta = 0.65$ สำหรับ β , γ และ κ ต่าง ๆ กรณีนี้ $\Delta\theta_{p,\max}$ มีค่าประมาณ 0.36 ผลลัพธ์นี้แสดงว่า β ไม่มีผลต่อ $\Delta\theta_{p,\max}$ อย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{p,max}$ กับ η กรณีโชนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์

ภาพที่ 12 แสดงค่า $\Delta\theta_{p,max}$ ที่ขึ้นกับ η กรณีโชนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ ข้อมูลที่นำมาแสดงมีจำนวน 103 ข้อมูล ผลการจำลองแบบแสดงให้เห็นว่า $\Delta\theta_{p,max}$ มีค่าลดลงเมื่อ η มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อค่า η เพิ่มขึ้น สัมประสิทธิ์การแพร่ภายในรูพรุนเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (D_p) มีค่ามากเมื่อเทียบกับค่าคงที่ของการดูดซับ (k) (ตามสมการที่ (61) และ(62)) ทำให้ความเข้มข้นของก๊าซภายในรูพรุนเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาสมาเสมอขึ้น (Phanawadee *et al.*, 2005) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของ $\Delta\theta_{p,max}$ มีลักษณะเช่นเดียวกับข้อสรุปของก่องพงษ์ (2547) ซึ่งได้จำลองแบบภายใต้โดเมนที่ไม่ละเอียดมากนัก กล่าวคือ η มีค่ามากกว่า 0.70 ขึ้นไป และ γ มีขนาดใหญ่มาก

สำหรับความสม่ำเสมอของความเข้มข้นที่ผิวระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการจำลองแบบแสดงให้เห็นว่า $\Delta\theta_{b,max}$ เปลี่ยนแปลงตามค่า X ซึ่งเป็นตัวแปรร่วมของ β , γ และ κ (ตามสมการที่ 58) ค่า X นี้ได้จากการคำนวณกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองพัลส์แรก



ภาพที่ 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{b,max}$ กับการแปลงผันของก๊าซพัลส์แรก (X) กรณีตำแหน่งโซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ ที่ η ค่าต่าง ๆ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุน

ภาพที่ 13 แสดงค่า $\Delta\theta_{b,max}$ ที่มีการเปลี่ยนแปลงตามค่าการแปลงผันของพัลส์แรก สำหรับค่าต่าง ๆ ของ η ข้อมูลที่แสดงมีจำนวน 60 ข้อมูล ผลการจำลองแบบแสดงให้เห็นว่า $\Delta\theta_{b,max}$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ X มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (X เพิ่มขึ้น) ก๊าซถูกตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ตรงทางเข้าโซนตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไว้อย่างรวดเร็ว ก๊าซที่จะแพร่เข้าสู่ทางออกโซนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหลือน้อยลง ผลต่างของ θ ระหว่างทางเข้าโซนตัวเร่งปฏิกิริยากับทางออกโซนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมากขึ้น

นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุนให้ผลลัพธ์ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน และ η มีผลต่อ $\Delta\theta_{b,max}$ น้อยมาก เมื่อค่าแฟกเตอร์ประสิทธิผลเปลี่ยนแปลง ค่าของ $\Delta\theta_{b,max}$ ที่ได้จะประมาณเท่ากันที่การแปลงผันของก๊าซคงที่ ค่า $\Delta\theta_{b,max}$ จึงถือได้ว่าขึ้นกับการแปลงผันของพัลส์แรกเท่านั้น แท้จริงแล้วการแปลงผันของพัลส์แรก (X) เป็นปริมาณร่วมที่คำนวณจากพารามิเตอร์ของระบบ คือ η และ ψ (ตามสมการที่ (58)) ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน นิพจน์ของการแปลงผันจะเหมือนกับสมการที่ (58) เพียงแต่ไม่มี η ในสมการ (Phanawadee *et al.*, 2005) ถึงแม้จะยังไม่เข้าใจสาเหตุของผลลัพธ์ที่ได้นี้ แต่เห็นได้ว่าความสัมพันธ์ระหว่างเมดในการทดลองหลายพัลส์ขึ้นกับลักษณะการทดลองของพัลส์แรก (การแปลงผัน) ซึ่งคล้ายคลึงกับกรณี

ที่ความสม่ำเสมอภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขึ้นกับลักษณะเฉพาะของการทดลองพัลส์แรกได้แก่ η ที่คำนวณจากสมการที่ (62) ซึ่งเป็นสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ที่ใช้ในการทดลองพัลส์แรก

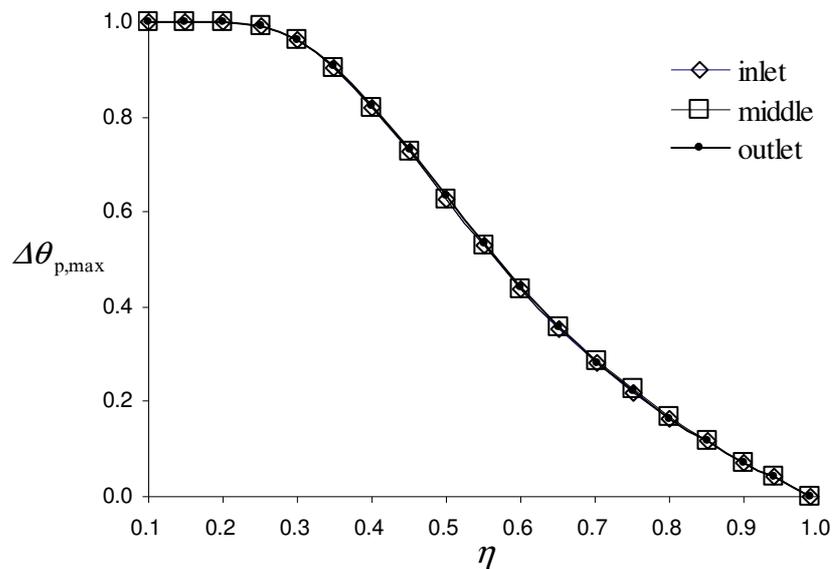
2.3 อิทธิพลของตำแหน่งโซนตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้จำลองแบบสำหรับตำแหน่งของโซนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงไป 3 ตำแหน่ง โดยที่โซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตำแหน่งใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ ($\xi = 0.1$) ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ ($\xi = 0.5$) และตำแหน่งใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ ($\xi = 0.9$) การวิเคราะห์จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ

- 1) การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอภายในรูพรุนของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาภายในโซนตัวเร่งปฏิกิริยา

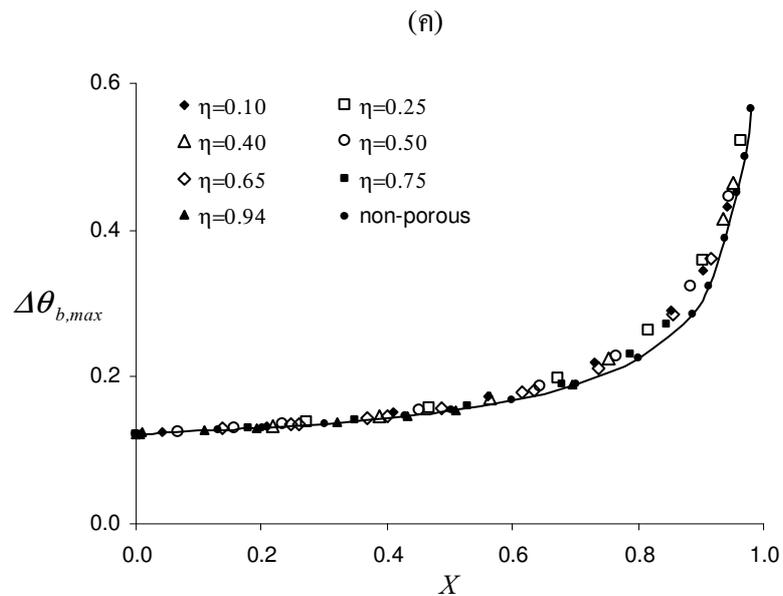
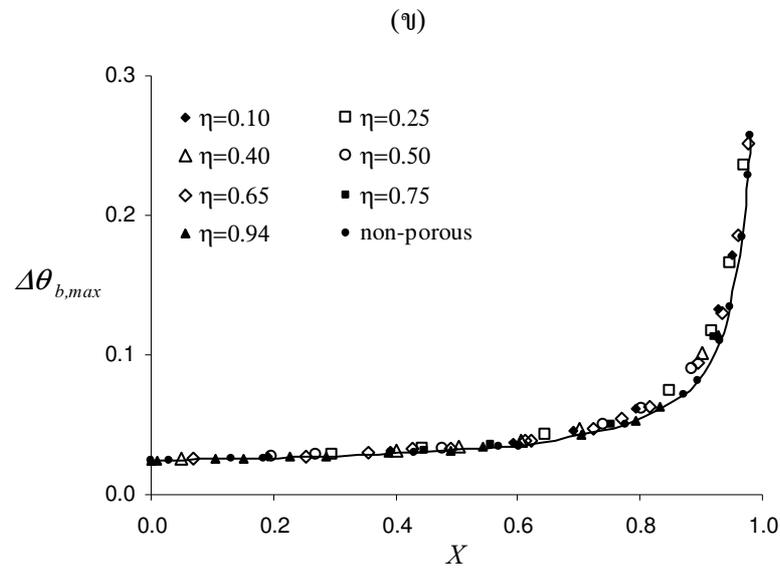
2.3.1 การวิเคราะห์ความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นที่ผิวภายในรูพรุนเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของการจำลองแบบ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพารามิเตอร์เดียวกัน นั่นคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียวกัน เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในภาพที่



ภาพที่ 14 แสดงค่า $\Delta\theta_{p,\max}$ กับ η สำหรับ โชนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ (\diamond) ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ (\square) และตำแหน่งใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ (\bullet)

ภาพที่ 14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{p,\max}$ กับ η ที่มีค่าในช่วง 0.1 – 0.99 สำหรับตำแหน่งโชนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ และตำแหน่งใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ การเปลี่ยนแปลงของ $\Delta\theta_{p,\max}$ มีค่าลดลงเมื่อ η มีค่าเพิ่มขึ้น และ $\Delta\theta_{p,\max}$ แต่ละตำแหน่งของโชนตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าประมาณเท่ากัน แสดงว่าความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นที่ผิวภายในรูพรุนเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับตำแหน่งของโชนตัวเร่งปฏิกิริยา สิ่งที่น่าสังเกต คือ นิยามของ η คือ อัตราส่วนระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยที่เกิดขึ้นภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง η จะเท่ากับ อัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นเฉลี่ยภายในเม็ดต่อความเข้มข้นที่ผิวนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะที่นิพจน์ของ η ถูกแสดงโดยสมการที่ (61) ในรูปของ M_T ซึ่งไม่ขึ้นกับความเข้มข้นที่ผิวนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในการทดลองแบบคงตัว (steady state) เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่พิกัดต่างกัน ในปฏิกรณ์แพคเบดจึงมีอัตราส่วนของความเข้มข้นเฉลี่ยภายในเม็ดต่อความเข้มข้นที่ผิวนอกของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน ถึงแม้ว่าความเข้มข้นที่ผิวนอกในแต่ละพิกัดจะไม่เท่ากัน สำหรับกรณีของการทดลองแบบ จากการวิเคราะห์กรณีที่โชนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางปฏิกรณ์ ลักษณะเฉพาะของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ $\Delta\theta_{p,\max}$ ถูกพบว่าขึ้นกับ η เท่านั้น แน่ใจว่าลักษณะเฉพาะของความเข้มข้นบนผิวภายใน



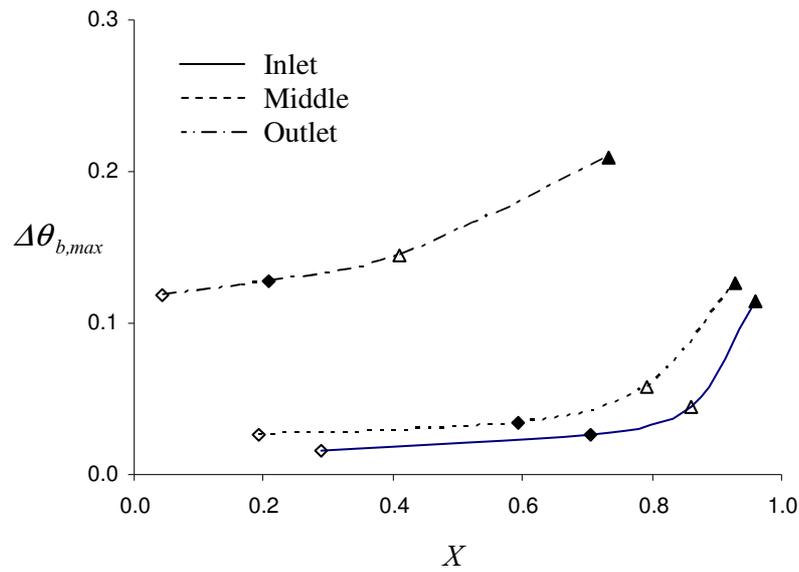
ภาพที่ 15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{b,max}$ กับ การเปลี่ยนผันของก๊าซพัลซ์แรก (X) สำหรับ (ก) ตำแหน่งใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ (ข) ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ และ(ค) ตำแหน่งใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ ที่แฟกเตอร์ประสิทธิภาพผลต่าง ๆ

ภาพที่ 15 แสดงการเปลี่ยนแปลงของ $\Delta\theta_{b,max}$ ที่ขึ้นกับการเปลี่ยนผันของพัลซ์แรก สำหรับ η ค่าต่าง ๆ รวมทั้งกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุน เมื่อโซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่ง (ก) ใกล้กับทางเข้าของปฏิกรณ์ (ข) ตรงกลางปฏิกรณ์ และ(ค) ใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ เห็น

ได้ว่า $\Delta\theta_{b,\max}$ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อการแปลงผันมีค่าเพิ่มขึ้น และการเปลี่ยนแปลงของ $\Delta\theta_{b,\max}$ ไม่ขึ้นกับแฟกเตอร์ประสิทธิภาพ (η) ผลลัพธ์ดังกล่าวมีลักษณะเหมือนกันทั้ง 3 ตำแหน่งของ โชนตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า $\Delta\theta_{b,\max}$ ที่ตำแหน่งของ โชนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ใกล้ทางเข้าปฏิกรณ์มีค่าน้อยกว่าที่ตำแหน่งใกล้กับทางออกปฏิกรณ์ และตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ ตามลำดับ โดยที่ตำแหน่งใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ $\Delta\theta_{b,\max} = 0.05$ เมื่อ $X = 0.86$ ถ้าพิจารณาที่การแปลงผันเดียวกัน ค่าของ $\Delta\theta_{b,\max} = 0.07$ และ 0.28 เมื่อ โชนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงกลางและใกล้ทางออกของปฏิกรณ์ตามลำดับ ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุนจะให้ผลการเปลี่ยนแปลงที่เหมือนกัน

ค่าของ $\Delta\theta_{b,\max}$ ตามตำแหน่งต่าง ๆ ของ โชนตัวเร่งปฏิกิริยา เกี่ยวข้องกับสภาวะขอบที่ทางออกของปฏิกรณ์ ซึ่งกำหนดให้ความเข้มข้นของก๊าซมีค่าเป็นศูนย์ ทำให้ค่า θ ที่ทางออกเท่ากับศูนย์เสมอ ถ้าให้ โชนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ตรงทางออกของปฏิกรณ์พอดี จะทำให้ค่า θ ที่ทางเข้า โชนตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอิมตัว ซึ่งค่า $\Delta\theta_{b,\max}$ จะมีค่าเท่ากับ 1 เสมอ ส่งผลให้ โชนตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ใกล้ทางออกของปฏิกรณ์ จะมีค่า $\Delta\theta_{b,\max}$ สูงกว่ากรณีที่อยู่ใกล้ทางเข้าของปฏิกรณ์

เมื่อพิจารณาที่ $\eta = 0.1$ กรณีตัวเร่งปฏิกิริยามีพารามิเตอร์เดียวกัน ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{b,\max}$ และ X แสดงในภาพที่ 16



ภาพที่ 16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta\theta_{b,max}$ กับ การแปลงผันของก๊าซพัลส์แรก (X) สำหรับ $\eta = 0.1$ กรณีตำแหน่งโซนตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ (—) ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ (-----) และตำแหน่งใกล้กับทางออกของปฏิกรณ์ (-·-·) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวที่ 1 (o) ตัวที่ 2 (●) ตัวที่ 3 (Δ) และตัวที่ 4 (▲)

ภาพที่ 16 แสดง $\Delta\theta_{b,max}$ ที่ขึ้นกับ X ของพัลส์แรก เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามี $\eta = 0.1$ แต่พารามิเตอร์ β , γ และ κ ต่างกัน 4 กรณี (เป็นตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ตัว) ได้แก่ (1) $\gamma = 10$ $\kappa = 8300$ และ $\beta = 0.018$ (2) $\gamma = 10$ $\kappa = 8300$ และ $\beta = 0.107$ (3) $\gamma = 10$ $\kappa = 8300$ และ $\beta = 0.276$ และ (4) $\gamma = 20$ $\kappa = 16600$ และ $\beta = 0.50$ เมื่อโซนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวางไว้ที่ตำแหน่งต่างกัน จะมี X ของพัลส์แรก และ $\Delta\theta_{b,max}$ ต่างกัน เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ตำแหน่งใกล้ทางเข้า ค่า X ของพัลส์แรกจะสูงกว่าตำแหน่งอื่น และมี $\Delta\theta_{b,max}$ ต่ำกว่าตำแหน่งอื่นด้วย

ค่าการแปลงผันของก๊าซ (X) สำหรับตำแหน่งต่างๆ ของโซนตัวเร่งปฏิกิริยา สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ ความเข้มข้นของก๊าซเปลี่ยนแปลงตามแนวปฏิกรณ์ โดยมีค่าลดลงจากทางเข้าจนกระทั่งมีค่าเป็นศูนย์ที่ทางออกปฏิกรณ์ ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ทางเข้ามีมากกว่าที่ตำแหน่งอื่นในปฏิกรณ์ ทำให้ค่าการแปลงผันของก๊าซที่ทางเข้าของปฏิกรณ์สูงกว่าตำแหน่งอื่นด้วย

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

งานวิจัยจำลองแบบทางคณิตศาสตร์ของปฏิกรณ์แทปสามโซน สำหรับปฏิริยาคุดซับไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ในการทดลองหลายพัลส์ กรณีตัวเร่งปฏิริยามีรูพรุน เมื่ออัตราส่วนความยาวโซนตัวเร่งปฏิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์ (L_{cat} / L) มีค่าเท่ากับ $1/30$ โดยมุ่งเน้นถึงอิทธิพลของตำแหน่งโซนตัวเร่งปฏิริยา ที่มีผลต่อการวิเคราะห์ระดับความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวตัวเร่งปฏิริยาทั้งภายในเม็ดและระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิริยาที่ถูกรายงานในรูปแบบของเศษส่วนปกคลุมผิว

ผลการจำลองแบบพบว่า ระดับความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นบนผิวภายในเม็ดตัวเร่งปฏิริยาไม่ขึ้นกับตำแหน่งของโซนตัวเร่งปฏิริยา แต่จะขึ้นกับค่าแฟกเตอร์ประสิทธิภาพ กล่าวคือความสม่ำเสมอภายในเม็ดตัวเร่งปฏิริยาจะมากขึ้น เมื่อค่าแฟกเตอร์ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ส่วนระดับความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นที่ผิวระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิริยาจะขึ้นกับตำแหน่งของโซนตัวเร่งปฏิริยา และการแปลงผันของพัลส์แรก โดยความสม่ำเสมอจะมากขึ้นถ้าตำแหน่งโซนตัวเร่งปฏิริยาใกล้กับทางเข้าปฏิกรณ์ และการแปลงผันของพัลส์แรกมีค่าลดลง

สำหรับการจำลองแบบสำหรับการวิเคราะห์ระดับความสม่ำเสมอระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิริยา ยังแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิริยาที่มีรูพรุนให้ผลสอดคล้องกับกรณีตัวเร่งปฏิริยาไม่มีรูพรุน กล่าวคือระดับความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นที่ผิวระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิริยาสำหรับกรณีตัวเร่งปฏิริยาไม่มีรูพรุนจะขึ้นกับตำแหน่งของโซนตัวเร่งปฏิริยาและค่าการแปลงผันของพัลส์แรกเหมือนกับกรณีที่ตัวเร่งปฏิริยามีรูพรุน

ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของตำแหน่งโซนตัวเร่งปฏิริยาที่มีผลต่อความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นที่ผิวตัวเร่งปฏิริยา เมื่ออัตราส่วนความยาวโซนตัวเร่งปฏิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์ (L_{cat} / L) มีค่าเท่ากับ $1/30$ สัมประสิทธิ์การแพร่เท่ากันทุกโซน ดังนั้นใน

อนาคตควรมีการศึกษาความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของความเข้มข้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออัตราส่วนความยาว โชนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความยาวเครื่องปฏิกรณ์ (L_{cat}/L) มีขนาดใหญ่ขึ้น สัมประสิทธิ์การแพร่ไม่เท่ากันทุกโซน

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

ก่อพงศ์ หงษ์ศรี. 2547. การวิเคราะห์เชิงทฤษฎีของแบบจำลองปฏิกรณ์แทปชนิดโชนบางสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุน. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

พรชัยพรชัย ธรรมพิริยานนท์. 2547. การวิเคราะห์แบบจำลองปฏิกรณ์แทปโชนบาง. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

Constales, D., G.S. Yablonsky, G.B. Marin, and J.T. Gleaves. 2001. "Multi-zone TAP-reactors theory and application: II. The three-dimensional theory." **Chem. Eng. Sci.** (56): 1913-1923

Cunningham, R.E. and R.J.J. Williams. 1980. **Diffusion in gas and porous media. Plenum Press**, New York. Cited by Phanawadee, P. 1997. Theory and methodology of TAP Knudsen pulse response experiments. Ph.D. thesis, Washington Univ., Saint Louis, Missouri, United State of America.

Gleaves, J.T., J.T. Ebner, and T.C. Kuechler. 1988. "Temperal analysis of products(TAP) -a unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution." **Catal. Rev. Sci. Eng.** (30): 40-116

_____, J.T., G.S. Yablonsky, P. Phanawadee, and Y. Schuurman. 1997. "A TAP-2: interrogative kinetice approach." **Appl. Catal. A: Gen.** (160): 55-88

Guilherme Lepsch. 2003. **force 2.0.8** (Online). <http://www.download.com>, December 2003.

- Huinink, J.P., J.H.B.J. Hoebink, and G.B. Marin. 1996. "Pulse experiments over catalyst bed: a window of measurable reaction rate coefficients." **Can. J. Chem. Eng.** (74): 580-585
- Levenspiel, O. 1999. **Chemical Reaction Engineering**. Third ed. New York: John Wiley & Sons.
- Nijhuis, T.A., L.J.P. van den Broeke, M.J.G. Linders, J.M. van de Graaf, F. Kapteijn, M. Makkee, and J.A. Moulijn. 1999a. "Measurement and modeling of the transient adsorption, desorption and diffusion processes in microporous materials." **Chem. Eng. Sci.** (54): 4423-4436
- _____, T.A., L.J.P. van den Broeke, M.J.G. Linders, M. Makkee, F. Kapteijn, and J.A. Moulijn. 1999b. "Modeling of the transport sorption and diffusion processes in microporous material at low pressure." **Catal. Today** (53): 189-205
- Phanawadee, P., S.O. Shekhtman, C. Jarungmanorom, G.S. Yablonsky, and J.T. Gleaves. 2003. "Uniformity in a thin-zone multi-pulse TAP experiment: numerical analysis." **Chem. Eng. Sci.** (58): 2215-2227
- _____, Phungphai, Monrudee Phongaksorn, Nalinee Chaimongkol, Attasak Jaree, and Jumras Limtrakul. 2005. "Mathematical analysis of TAP models for porous catalysts." **Chem. Eng. J.** (115): 51-62
- Shekhtman, S.O., G.S. Yablonsky, S. Chen, and J.T. Gleaves. 1999. "Thin-zone TAP reactor - theory and application." **Chem. Eng. Sci.** (54): 4371-4378
- Yablonsky, G.S., I.N. Katz, P. Phanawadee, and J.T. Gleaves. 1997. "Symmetrical cylindrical model for TAP pulse response experiments and validity of the one-dimensional TAP model." **Ind. Eng. Chem. Res.** (36): 3149-3153

_____, G.S., S.O. Shekhtman, J.T. Gleaves, and S. Chen. 1999. "Thin-zone TAP reactor-theory and application." **Proceedings of the 16th Meeting of the North American Catalysis Society** May 30-June 4 130

Zou, B., M.P. Dudukovic, and P.L. Mills. 1993. "Modeling of evacuated pulse micro-reactors." **Chem. Eng. Sci.** (48): 2345-2355

_____, B.S., M.P. Dudukovic, and P.L. Mills. 1994. "Modeling of pulsed gas transport effects in the TAP reactor system." **J. Catal.** (145): 683-696

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การสร้างความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

1. การสร้างความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ระเบียบวิธีผลต่างสี่เหลี่ยม เป็นระเบียบวิธีเชิงตัวเลขที่สามารถนำมาใช้หาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยในปัญหาค่าขอบ โดยหลักการของวิธีการนี้ คือ การแทนอนุพันธ์ที่ปรากฏอยู่ในสมการเชิงอนุพันธ์ด้วยสมการทางพีชคณิตโดยประมาณ (algebraic approximation) ซึ่งจะอยู่ในรูปของตัวแปรตาม (dependent variables) ณ จุดต่อต่างๆ (grid points) ในขอบเขตของรูปร่างลักษณะปัญหานั้น

การแทนตัวอนุพันธ์ในสมการเชิงอนุพันธ์ที่ใช้อธิบายพฤติกรรมของปัญหาต่างๆ ด้วยสมการพีชคณิตโดยประมาณ สามารถทำการพิจารณาโดยใช้อนุกรมเทย์เลอร์ (Taylor series) เมื่อโดเมน Ω อยู่บนระนาบ $\xi-\tau$ โดย $(\xi_i, \tau) \in \Omega$ และ $(\xi, \tau_i) \in \Omega$ ในขณะที่ $(\xi_i, \tau) = (\xi_0 + ih_\xi, \tau)$ และ $(\xi, \tau_i) = (\xi, \tau_0 + ih_\tau)$ จากอนุกรมเทย์เลอร์สำหรับฟังก์ชันต่อเนื่อง $\phi(\xi, \tau)$

$$\phi(\xi_{i+1}, \tau) = \phi(\xi_i, \tau) + h_\xi \frac{\partial \phi(\xi_i, \tau)}{\partial \xi} + \frac{h_\xi^2}{2!} \frac{\partial^2 \phi(\xi_i, \tau)}{\partial \xi^2} + \dots \quad (\text{ข-1})$$

$$\phi(\xi_{i-1}, \tau) = \phi(\xi_i, \tau) - h_\xi \frac{\partial \phi(\xi_i, \tau)}{\partial \xi} + \frac{h_\xi^2}{2!} \frac{\partial^2 \phi(\xi_i, \tau)}{\partial \xi^2} - \dots \quad (\text{ข-2})$$

$$\phi(\xi, \tau_{i+1}) = \phi(\xi, \tau_i) + h_\tau \frac{\partial \phi(\xi, \tau_i)}{\partial \tau} + \frac{h_\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 \phi(\xi, \tau_i)}{\partial \tau^2} + \dots \quad (\text{ข-3})$$

การหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ทำโดยการประมาณอนุพันธ์ย่อยด้วยผลต่างแบบตรงกลาง จากอนุกรมเทย์เลอร์ในสมการที่ (ข-1) และ (ข-2) สามารถแสดงอนุพันธ์ย่อยอันดับที่สองได้ดังนี้

1.1 ผลต่างแบบตรงกลาง สำหรับอนุพันธ์อันดับที่ 2

$$\left(\frac{\partial^2 \phi(\tau)}{\partial \xi^2}\right)_i = \frac{\phi_{i+1}(\tau) - 2\phi_i(\tau) + \phi_{i-1}(\tau)}{h_\xi^2} - \frac{h_\xi^2}{12} \left(\frac{\partial^4 \phi(\tau)}{\partial \xi^4}\right)_i + \dots$$

$$\left(\frac{\partial^2 \phi(\tau)}{\partial \xi^2}\right)_i \cong \frac{\phi_{i+1}(\tau) - 2\phi_i(\tau) + \phi_{i-1}(\tau)}{h_\xi^2} \quad (\text{ข-4})$$

การประมาณอนุพันธ์ย่อยอันดับหนึ่งด้วยผลต่างแบบไปข้างหน้า จากอนุกรมเทย์เลอร์ในสมการ (ข-1) และ (ข-3) ได้ว่า

1.2 ผลต่างแบบไปข้างหน้า สำหรับอนุพันธ์อันดับที่ 1

จากสมการที่ (ข-1) จะได้

$$\left(\frac{\partial \phi(\tau)}{\partial \xi}\right)_i = \frac{-\phi_{i+2}(\tau) + 4\phi_{i+1}(\tau) - 3\phi_i(\tau)}{2h_\xi} + \frac{h_\xi^2}{6} \left(\frac{\partial^3 \phi(\tau)}{\partial \xi^3}\right)_i + \dots$$

$$\left(\frac{\partial \phi(\tau)}{\partial \xi}\right)_i \cong \frac{-\phi_{i+2}(\tau) + 4\phi_{i+1}(\tau) - 3\phi_i(\tau)}{2h_\xi} \quad (\text{ข-5})$$

จากสมการที่ (ข-1) จะได้

$$\left(\frac{\phi(\xi)}{\partial \tau}\right)_i = \frac{\phi(\xi, \tau_{i+1}) - \phi(\xi, \tau_i)}{h_\tau} - \frac{h_\tau^2}{2!} \frac{\partial^2 \phi(\xi, \tau_i)}{\partial \tau^2} + \dots$$

$$\left(\frac{\phi(\xi)}{\partial \tau}\right)_i = \frac{\phi(\xi, \tau_{i+1}) - \phi(\xi, \tau_i)}{h_\tau} \quad (\text{ข-6})$$

การประมาณอนุพันธ์ย่อยอันดับที่หนึ่งด้วยผลต่างแบบย้อนกลับ จากอนุกรมเทย์เลอร์ในสมการที่ (ข-2) ได้ว่า

1.3 ผลต่างแบบย้อนกลับ สำหรับอนุพันธ์อันดับที่ 1

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \phi(\tau)}{\partial \xi} \right)_i &= \frac{3\phi_i(\tau) - 4\phi_{i-1}(\tau) + \phi_{i-2}(\tau)}{2h_\xi} - \frac{h_\xi^2}{6} \left(\frac{\partial^3 \phi(\tau)}{\partial \xi^3} \right)_i + \dots \\ \left(\frac{\partial \phi(\tau)}{\partial \xi} \right)_i &\cong \frac{3\phi_i(\tau) - 4\phi_{i-1}(\tau) + \phi_{i-2}(\tau)}{2h_\xi} \end{aligned} \quad (\text{ข-7})$$

เมื่อ h_ξ คือระยะห่างระหว่างพิกัดในแนวแกนของปฏิกรณ์ และ h_τ โดยการประมาณอนุพันธ์ย่อยอันดับที่สองด้วยผลต่างแบบตรงกลางจะมีค่าความผิดพลาดจากการตัดปลาย (truncation error) เท่ากับ $O(h_\xi^2)$ หรืออาจกล่าวได้ว่าความผิดพลาดของการประมาณอนุพันธ์อันดับที่สองนี้ขึ้นกับกำลังสองของช่วงพิกัดในแนวแกน (ξ -stepsize, h_ξ) ดังนั้นแบบจำลองการทดลองผลตอบสนองแบบสาม สามารถแสดงความสัมพันธ์ตามจุดของทั้งระบบสมการ โดยอาศัยการประมาณอนุพันธ์ย่อยอันดับที่หนึ่งและสอง ดังแสดงในสมการที่ (ข-5) และ (ข-6) ทำให้ได้ระบบสมการความสัมพันธ์ตามจุดที่อธิบายพฤติกรรมที่เกิดขึ้นภายในปฏิกรณ์แบบ

การสร้างความสัมพันธ์ตามจุดของแบบจำลองการทดลองผลตอบสนองแบบสาม เพื่อให้ได้มาซึ่งผลเฉลยเชิงตัวเลข จำเป็นต้องสร้างต้องสร้างความสัมพันธ์ตามจุดของทั้งสมการหลักที่ใช้ในการอธิบายระบบ และสมการของเงื่อนไขต่างๆ ดังนั้นหัวข้อถัดไปจะแสดงรายละเอียดของขั้นตอนการสร้างความสัมพันธ์ตามจุดในปฏิกรณ์แบบสามโชน

2. ความสัมพันธ์ตามจุดของแบบจำลองปฏิกรณ์ชนิดสามโชนและปฏิกรณ์แบบสามโชน

สมการอนุรักษ์มวลไร้มิติในโชนการเร่งปฏิกิริยา (โชนที่สอง) ที่บรรจุด้วยอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงด้วยความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ ได้ดังนี้

- สมการอนุรักษ์มวลในช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

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

- สมการอนุรักษ์มวลในรูปพจน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา :

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

- สมการอนุรักษ์มวลบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา :

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

สมการอนุรักษ์มวลไร้มิติในโซนการแพร่ (โซนที่หนึ่ง และสาม) ซึ่งบรรจุด้วยอนุภาคของแข็งเล็กน้อย แสดงด้วยความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ ได้ดังนี้

$$\text{โซนที่ 1 :} \quad \frac{\partial C_{b,1}^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{b,1}^*}{\partial \xi^2} \quad (28)$$

$$\text{โซนที่ 3:} \quad \frac{\partial C_{b,3}^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{b,3}^*}{\partial \xi^2} \quad (29)$$

เงื่อนไขเริ่มต้นและสภาวะขอบเขตนในรูปตัวแปรไร้มิติเขียนได้ดังนี้

เงื่อนไขเริ่มต้น :

$$\tau = 0 \quad , \quad C_b^* = \delta(\xi - 0^+) \quad (30)$$

$$\tau = 0 \quad , \quad C_p^* = 0 \quad (31)$$

$$\tau = 0 \quad , \quad \theta_0(\xi) = 0 \quad , \quad \theta_n(\xi) = \theta_{n-1}^\infty(\xi) \quad (32)$$

สภาวะขอบ :

ที่ทางเข้าปฏิกรณ์ :

$$\xi = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} = 0 \quad (33)$$

ที่ทางออกปฏิกรณ์ :

$$\xi = 1 \quad , \quad C_b^* = 0 \quad (34)$$

ที่ขอบระหว่างโซนที่ 1 และ 2 :

$$\xi = \xi_1 \quad , \quad \frac{\partial C_{b,1}^*}{\partial \xi} = \frac{\partial C_{b,3}^*}{\partial \xi} \quad (35)$$

$$\xi = \xi_1 \quad , \quad C_{b,1}^* = C_{b,2}^* \quad (36)$$

ที่ขอบระหว่างโซนที่ 2 และ 3 :

$$\xi = \xi_2 \quad , \quad \frac{\partial C_{b,2}^*}{\partial \xi} = \frac{\partial C_{b,3}^*}{\partial \xi} \quad (37)$$

$$\xi = \xi_2 \quad , \quad C_{b,2}^* = C_{b,3}^* \quad (38)$$

ที่ขอบตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\xi = 1 \quad , \quad C_p^* = \beta C_b^* \quad (39)$$

ที่จุดกึ่งกลางเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\rho = 0 \quad , \quad \frac{\partial C_p^*}{\partial \rho} = 0 \quad (40)$$

$$\rho = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \rho} = 0 \quad (41)$$

สำหรับความสัมพันธ์ของอัตราการผลิตของไฮโดรอการ์บอนไอโซเมอร์ โมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการผลิตของไฮโดรอการ์บอนไอโซเมอร์ และการแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยา แสดงดังต่อไปนี้

$$\text{อัตราการผลิตของไฮโดรอการ์บอนไอโซเมอร์:} \quad F^* = - \left. \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \quad (54)$$

$$\text{โมเมนต์อันดับศูนย์:} \quad m_0 = \int_0^\infty F^* d\tau \quad (56)$$

$$\text{การแปลงผัน:} \quad X = 1 - \int_0^\infty F^* d\tau = 1 - m_0 \quad (57)$$

การจำลองแบบการทดลองผลตอบสนองแบบหลายพัลส์ จำเป็นต้องสร้างความสัมพันธ์ตามจุด เพื่อหาผลเฉลยเชิงตัวเลขที่พิกัดตามแนวรัศมีเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา พิกัดตามแนวแกนปฏิกรณ์ ที่พิกัดเวลาต่างๆ ดังนั้นการสร้างความสัมพันธ์ตามจุดของสมการอนุกรมมวลสำหรับการทดลองผลตอบสนองแบบ สร้างความสัมพันธ์ที่มีลักษณะแตกต่างกัน 3 กรณี คือ

1. ความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับพิกัดตามแนวรัศมีเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา พิกัดตามแนวแกนปฏิกรณ์ และพิกัดตามแนวเวลาไอโซเมอร์
2. ความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับสถานะเริ่มต้น
3. ความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับสถานะขอบ

2.1 ความสัมพันธ์ตามจุดของพิกัดตามแนวรัศมีเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา พิกัดตามแนวแกนปฏิกรณ์ และพิกัดตามแนวเวลาไอโซเมอร์

ความสัมพันธ์ตามจุดภายในโซนการแพร่ (เบคอนุภาคเฉื่อย) แสดงได้ดังนี้

เมื่อ $0 < \xi_i < \xi_1$

$$\text{โซนที่ 1:} \quad \frac{C_{b,i+1}^* - C_{b,1}^*}{h_\tau} = \frac{C_{b,i+1}^* - 2C_{b,i}^* + C_{b,i-1}^*}{h_\xi^2} \quad (\text{ข-8})$$

เมื่อ $\xi_2 < \xi_i < 1$

$$\text{โซนที่ 3:} \quad \frac{C_{b,i+1}^* - C_{b,1}^*}{h_\tau} = \frac{C_{b,i+1}^* - 2C_{b,i}^* + C_{b,i-1}^*}{h_\xi^2} \quad (\text{ข-9})$$

เมื่อ ξ_1 คือ พิกัดระยะนาบของขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่หนึ่งกับโซนที่สอง และ ξ_2 คือ พิกัดระยะนาบของขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่สองกับโซนที่สาม

การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ตามจุดภายในโซนการเร่งปฏิกิริยา (เขตตัวเร่งปฏิกิริยา) สำหรับกรณีปฏิกรณ์แบบชนิดหนึ่ง โซนและสามโซน

เมื่อ $\xi_1 < \xi_i < \xi_2$

ช่องว่างระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\frac{C_{b,i+1}^* - C_{b,1}^*}{h_\tau} = \left(\frac{C_{b,i+1}^* - 2C_{b,i}^* + C_{b,i-1}^*}{h_\xi^2} \right) - 3\gamma \left(\frac{C_{p,(i,1)}^* - C_{p,1-j}^*}{h_\rho} \right) \quad (\text{ข-10})$$

ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา :

$$\frac{C_{p,(i,j-1)}^* - C_{p,(i,j)}^*}{h_\tau} = \gamma \left(\frac{C_{p,(i,j+1)}^* - 2C_{p,(i,j)}^* + C_{p,(i,j-1)}^*}{h_\rho^2} \right) + \frac{2}{\rho} \left(\frac{C_{p,(i,j)}^* - C_{p,(i,j-1)}^*}{h_\rho} \right) - \kappa C_{p,(i,j)}^* (1 - \theta_{(i,j)}) \quad (\text{ข-11})$$

ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา :

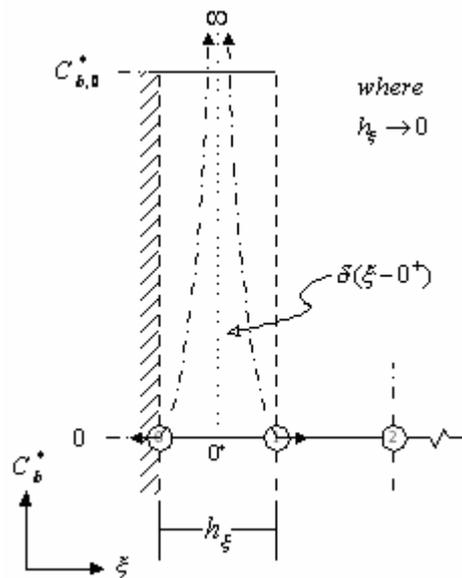
$$\frac{\theta_{(i,j+1)} - \theta_{(i,j)}}{h_\tau} = \kappa^* C_{p,(i,j)}^* (1 - \theta_{(i,j)}) \quad (\text{ข-12})$$

โดย
$$K^* = \frac{\kappa h_r L_{cat}}{N_{cat} L} \quad (\text{ข-13})$$

2.2 ความสัมพันธ์ตามจะของสถานะเริ่มต้น

สถานะเริ่มต้นของแบบจำลองของการทดลองผลตอบสนองแบบแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยามีลักษณะเป็นฟังก์ชันเดลตา ซึ่งเป็นไปยากที่จะนำมาแปลความหมายในทางระเบียบวิธีเชิงตัวเลขได้โดยตรง ด้วยเหตุนี้จำเป็นต้องแปลความหมายของนิยามของฟังก์ชันเดลตาเพื่อนำไปใช้ (Kreyszig, 1993)

โดยสมบัติ
$$\int_0^1 C_b^* d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\xi - 0^+) d\xi \equiv 1 \quad (\text{ข-14})$$



ภาพผนวกที่ ก1 ความสัมพันธ์ตามจุดที่ทางเข้าของปฏิกรณ์แบบและฟังก์ชันเดลตา

จากนิยามพบว่าเมื่อกำหนดให้ความเข้มข้นที่ทางออกเท่ากับความเข้มข้นที่ตำแหน่งถัดมา จะได้สมการอินทิกรัล (integral equation) สามารถอธิบายได้ด้วยพื้นที่ภายในสี่เหลี่ยมที่มีความ

สูง $C_{b,0}^*(\tau=0)$ และความยาวด้าน h_ξ (พิจารณาภาพผนวกที่ ก1) และจากนิยามของฟังก์ชันเดลตาได้ว่าที่ตำแหน่งอื่นใดจะมีค่าความเข้มข้นเป็นศูนย์ ดังนั้นสามารถสรุปได้ในพจน์ของสมการเชิงพิกัดที่อธิบายสถานะเริ่มต้นคือ

$$\text{สถานะเริ่มต้น : } C_{b,i}^*(\tau=0) = \frac{1}{h_\xi} \quad \text{เมื่อ } 0 \leq \xi_i \leq h_\xi \quad (\text{ข-15})$$

$$C_{b,i}^*(\tau=0) = 0 \quad \text{เมื่อ } h_\xi \leq \xi_i \leq 1 \quad (\text{ข-16})$$

$$C_{p,(i,j)}^*(\tau=0) = 0 \quad \text{สำหรับ } 0 < \xi_i < 1 \quad (\text{ข-17})$$

$$\text{และ } \theta_{(i,j)}(\tau=0, n) = 0 \quad \text{สำหรับพัลส์แรก (n = 1)} \quad (\text{ข-18})$$

$$\theta_{(i,j)}(\tau=0, n) = \theta_{(i,j)}(\tau=\infty, n-1) \quad \text{สำหรับพัลส์ใดๆ (n = 2, 3, \dots)} \quad (\text{ข-19})$$

2.3 ความสัมพันธ์ตามจุดของสถานะขอบ

ความสัมพันธ์ตามจุดของสถานะขอบของการทดลองผลตอบของแท่งชนิดสามโซนหรือโซนบาง สามารถแสดงได้ดังนี้

$$\text{ที่ทางเข้าของปฏิกรณ์ : } \left(\frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} \right)_{i=0} = \frac{C_{b,1}^* - C_{b,0}^*}{h_\xi} = 0$$

$$\text{ได้ว่า } C_{b,i=0}^* = C_{b,i=1}^* \quad (\text{ข-20})$$

$$\text{ที่ทางออกปฏิกรณ์ : } C_b^* = 0 \quad \text{ดังนั้น } C_{b,i=outlet}^* = 0 \quad (\text{ข-21})$$

สถานะขอบที่ระนาบพิกัด ที่อธิบายโดยสมการที่ (ข-5) และ (ข-7) และสามารถแสดงภาพผนวกที่ ก2 (ก) เขียนได้ว่า

ที่ระนาบพิกัด $\xi_i = \xi_1$:

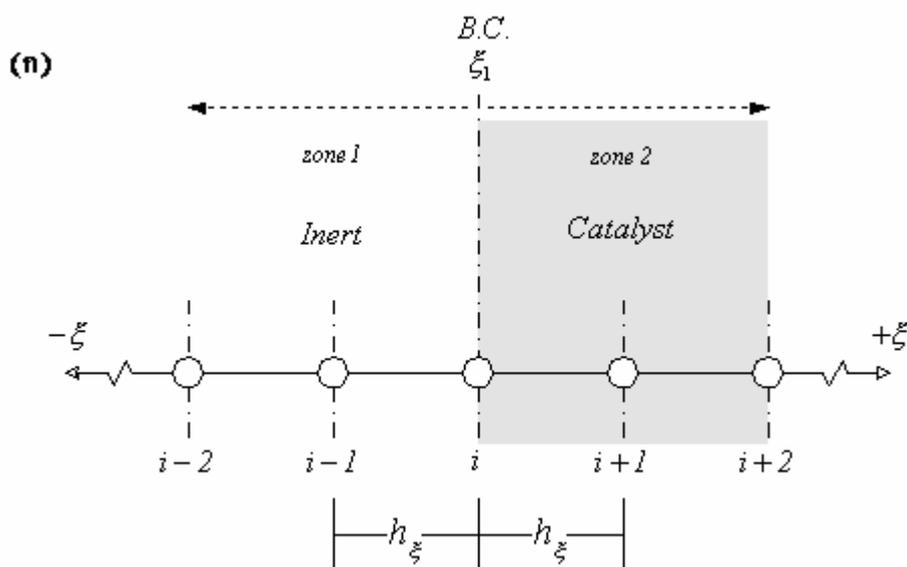
$$\left. \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} \right|_{zone1} = \left. \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} \right|_{zone2}$$

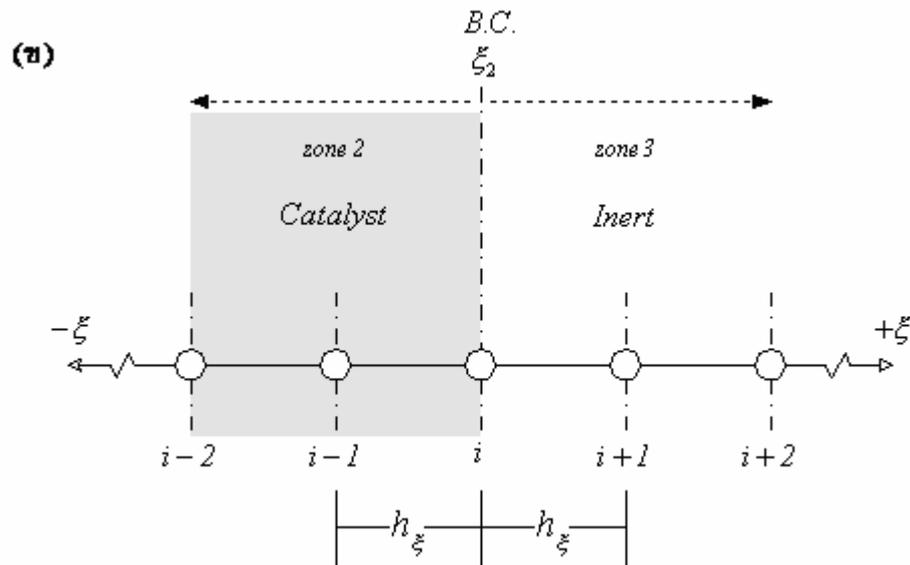
$$\left(\frac{3C_{b,i}^* - 4C_{b,i-1}^* + C_{b,i-2}^*}{2h_\xi} \right) = \left(\frac{-C_{b,i+2}^* + 4C_{b,i+1}^* - 3C_{b,i}^*}{2h_\xi} \right)$$

$$C_{b,i}^* = \frac{4C_{b,i-1}^* - C_{b,i-2}^* + 4C_{b,i+1}^* - C_{b,i+2}^*}{6} \quad (11-22)$$

อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไว้มิติจของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ระนาบพิกัด ξ_1

$$\left(\frac{dC_b^*}{d\tau} \right)_i = \frac{1}{6} \left[4 \left(\frac{dC_b^*}{d\tau} \right)_{i-1} - \left(\frac{dC_b^*}{d\tau} \right)_{i-2} + 4 \left(\frac{dC_b^*}{d\tau} \right)_{i+1} - \left(\frac{dC_b^*}{d\tau} \right)_{i+2} \right] \quad (11-23)$$





ภาพผนวกที่ ก2 ความสัมพันธ์ตามจุดของสภาวะขอบภายในปฏิกรณ์แท่ง (ก) สภาวะขอบที่ ξ_1
 (ข) สภาวะขอบที่ ξ_2

ในทำนองเดียวกัน พิจารณาภาพผนวกที่ ก2 (ข) อาศัยสมการที่ (ข-5) และ (ข-7)

ที่ระนาบพิกัด $\xi_i = \xi_2$:

$$\left. \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} \right|_{\text{zone 2}} = \left. \frac{\partial C_b^*}{\partial \xi} \right|_{\text{zone 3}}$$

$$\left(\frac{3C_{b,i}^* - 4C_{b,i-1}^* + C_{b,i-2}^*}{2h_\xi} \right) = \left(\frac{-C_{b,i+2}^* + 4C_{b,i+1}^* - 3C_{b,i}^*}{2h_\xi} \right)$$

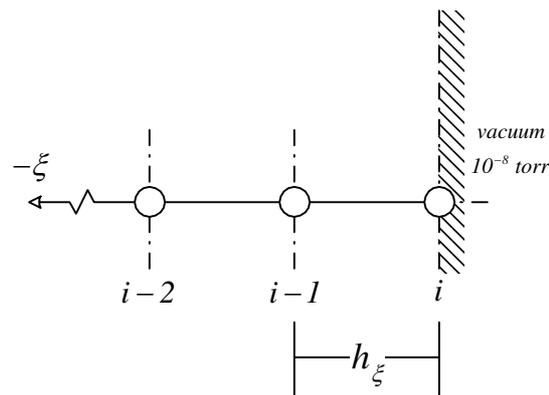
$$C_{b,i}^* = \frac{4C_{b,i-1}^* - C_{b,i-2}^* + 4C_{b,i+1}^* - C_{b,i+2}^*}{6} \quad (\text{ข-24})$$

ดังนั้นอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น ไร้มิติของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ระนาบพิกัด ξ_2

$$\left(\frac{dC_b^*}{d\tau}\right)_i = \frac{1}{6} \left[4 \left(\frac{dC_b^*}{d\tau}\right)_{i-1} - \left(\frac{dC_b^*}{d\tau}\right)_{i-2} + 4 \left(\frac{dC_b^*}{d\tau}\right)_{i+1} - \left(\frac{dC_b^*}{d\tau}\right)_{i+2} \right] \quad (\text{ข-25})$$

3. ความสัมพันธ์ตามจุดของอัตราการไหลขาออกของก๊าซ

อัตราการไหลขาออกจากสมการที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สามารถแสดงได้ในพจน์ของระเบียบวิธีเชิงตัวเลขโดยอาศัยสมการที่ (ข-7)



ภาพผนวกที่ ก3 ความสัมพันธ์ตามจุดที่ทางออกของปฏิกรณ์แบบ

ด้วยข้อกำหนดของสมการที่ (ข-20) ทำให้สามารถเขียนสมการของอัตราการไหลขาออกไร้มิติของการทดลองหลายพัลส์ในปฏิกรณ์แบบสามโซนได้ดังนี้

$$F^* = -\left(\frac{3C_{b,i}^* - 4C_{b,i-1}^* + C_{b,i-2}^*}{2h_\xi}\right)$$

$$= \frac{4C_{b,i-1}^* - C_{b,i-2}^*}{2h_\xi}$$

(U-26)

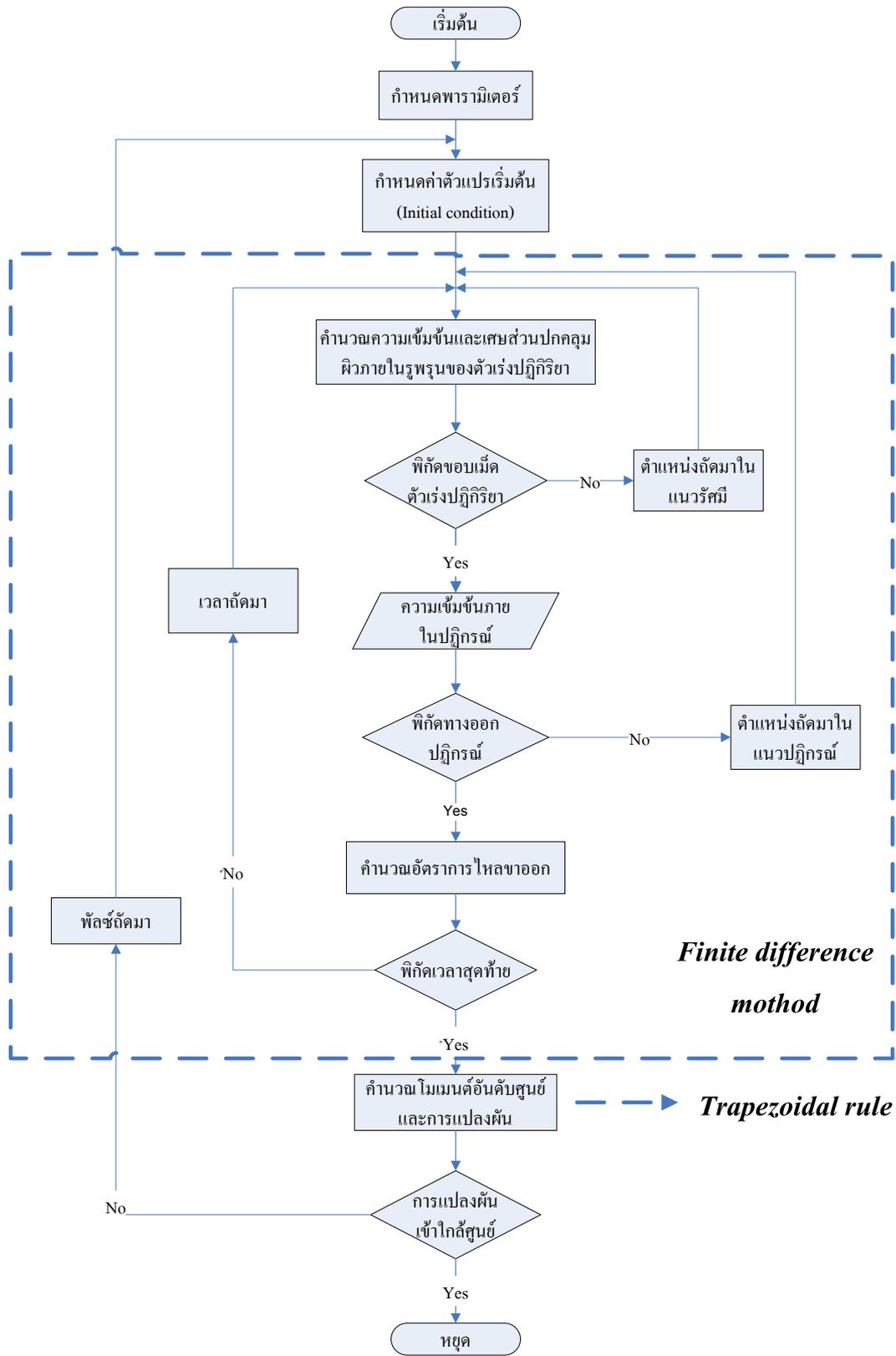
ภาคผนวก ข

^๗
ขั้นตอนการคำนวณของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ขั้นตอนการคำนวณ

พิจารณาภาพผนวกที่ ข1 ขั้นตอนการคำนวณมีดังนี้

- ขั้นตอนที่ 1** กำหนดพารามิเตอร์ต่างๆ ของระบบ
- ขั้นตอนที่ 2** กำหนดค่าสถานะเริ่มต้นของเศษส่วนปกคลุมผิว และความเข้มข้นในวัฏภาคก๊าซ ทั้งภายในรูพรุนของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา และภายในปฏิกรณ์ (หรือระหว่างเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา)
- ขั้นตอนที่ 3** คำนวณค่าความเข้มข้น และเศษส่วนปกคลุมผิวของก๊าซทำปฏิกิริยาที่เป็นฟังก์ชัน กับพิกัดเวลา พิกัดระยะทางในแนวรัศมี เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและพิกัดระยะทางในแนวแกน ปฏิกรณ์ ด้วยระเบียบวิธีผลต่างสืบเนื่อง โดยเริ่มคำนวณผลเฉลยเชิงตัวเลขในแนวรัศมีเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่พิกัดหนึ่งในแนวแกนปฏิกรณ์ การคำนวณจะสิ้นสุดลงเมื่อได้ผลเฉลยที่พิกัด ของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 4** คำนวณหาความเข้มข้นของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันกับพิกัดเวลา และพิกัดระยะทางในแนวแกนปฏิกรณ์ที่ระยะใดๆ
- ขั้นตอนที่ 5** ทำการคำนวณในขั้นตอนที่ 3 ใหม่ การคำนวณจะสิ้นสุดลงเมื่อได้ผลเฉลยที่พิกัดทางออกปฏิกรณ์
- ขั้นตอนที่ 6** คำนวณอัตราการไหลขาออกโดยใช้ความเข้มข้นในวัฏภาคก๊าซที่ตำแหน่งทางออกของปฏิกรณ์ ณ เวลานั้น โดยอาศัย ความสัมพันธ์ ดังแสดงในสมการที่ (54)
- ขั้นตอนที่ 7** ทำการคำนวณในขั้นตอนที่ 3 ใหม่ จนกระทั่งครบเวลาที่กำหนดไว้
- ขั้นตอนที่ 8** คำนวณหาโมเมนต์อันดับศูนย์ และค่าการแปลงผันของระบบ โดยการหาพื้นที่ใต้โค้งที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลขาออกกับเวลา ด้วยวิธีการของกฎสี่เหลี่ยมคางหมู (Trapezoidal rule) เนื่องจากการวิจัยได้แบ่งขนาดของช่วงเวลาที่ละเอียดมาก จึงเพียงพอต่อการหาพื้นที่ใต้โค้งด้วยวิธีดังกล่าว
- ขั้นตอนที่ 9** ทำการคำนวณพัลซ์ถัดไปโดยกลับไปเริ่มขั้นตอนที่ 2 ใหม่ การคำนวณจะสิ้นสุดลงเมื่อค่าการแปลงผันเข้าใกล้ศูนย์ นั่นคือตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวแล้ว



ภาพผนวกที่ ข1 ขั้นตอนการจำลองแบบการทดลองผลตอบสนองแบบหลายพัลส์

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นางสาวยุพิน วงษ์นุช
วัน เดือน ปี ที่เกิด	5 ธันวาคม 2520
สถานที่เกิด	จังหวัดลพบุรี
ประวัติการศึกษา	วทบ.(เคมี) มหาวิทยาลัยราชภัฏเทพสตรี, 2542
ตำแหน่งปัจจุบัน	นิสิตปริญญาโท
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ผลงานดีเด่นและ/หรือรางวัลทางวิชาการ	
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้าน วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์