

การวิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันไดเรกเดลตา ในแบบจำลองแทปโดยการจำลองแบบเชิงตัวเลข

Analysis of the Validity of the Dirac Delta Function in TAP Models Via Numerical Simulation

คำนำ

แทป (Gleaves *et al.* , 1988; Gleaves *et al.* , 1997) เป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับและถูกใช้มากขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีซึ่งมีตัวทำปฏิกิริยาเป็นก๊าซและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง ระบบปฏิกรณ์แทป (TAP reactor system) ได้ถูกใช้โดยคณะวิจัยในสถาบันชั้นนำของโลก โดยได้รับการยอมรับว่าสามารถให้ข้อมูลที่ไม่สามารถได้จากการทดลองแบบอื่น การทดลองแทป (TAP experiment) ทำโดยการฉีดก๊าซปริมาณน้อย (10^{-10} โมลโดยประมาณ) ในลักษณะพัลส์ (pulse) เข้าไปในปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (microreactor) อย่างรวดเร็ว ซึ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง และที่ทางออกของปฏิกรณ์รักษาความดันไว้ต่ำมาก (10^{-8} ทอร์ โดยประมาณ) โมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดที่ออกจากปฏิกรณ์ถูกตรวจวัดด้วยเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) ได้ข้อมูลเป็นโค้งผลตอบสนอง (response) ที่เป็นฟังก์ชันของเวลา ความเข้ม (intensity) ของผลตอบสนองนี้เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลขาออกของก๊าซ ขนาดและรูปร่างของโค้งผลตอบสนองขึ้นกับลักษณะเฉพาะ (characteristics) ของการถ่ายโอน (transport) และจลนพลศาสตร์เคมี (chemical kinetics) ของระบบ

ปฏิกรณ์แทปที่นิยมใช้แบ่งตามการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้คือ ปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซน (one-zone reactor) และปฏิกรณ์แทปสามโซน (three-zone reactor) ปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซนเป็นปฏิกรณ์ที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาหรืออนุภาคเฉื่อย (inert particle) อย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งปฏิกรณ์ ปฏิกรณ์ชนิดสามโซนเป็นปฏิกรณ์ที่โซนตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างโซนอนุภาคเฉื่อย อนุภาคเฉื่อยอยู่ในโซนที่หนึ่ง (ทางเข้าของปฏิกรณ์) และโซนที่สาม (ทางออกของปฏิกรณ์) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในโซนที่สอง ข้อดีของปฏิกรณ์ชนิดนี้คือ การกระจายของอุณหภูมิในโซนตัวเร่งปฏิกิริยาสม่ำเสมอกว่าปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซน แต่แบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะมีความยุ่งยากกว่า

การแปลผลข้อมูลในเชิงปริมาณ หรือการหาพารามิเตอร์ของการถ่ายโอนและจลนพลศาสตร์ ทำโดยการเปรียบเทียบโค้งอัตราการไหลที่ได้จากการทดลองกับโค้งอัตราการไหลที่คำนวณจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ สำหรับกรณีที่กระบวนการเป็นการแพร่เท่านั้นและการ

แพร่พร้อมกับปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งในปฏิกิริยาหนึ่งโซน โค้งอัตราการไหลที่ทางออกคำนวณได้โดยใช้ผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ (Gleaves *et al.*, 1997) กระบวนการแบบเดียวกันในปฏิกิริยาสามโซนไม่มีผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ของอัตราการไหลที่ทางออก โค้งอัตราการไหลที่ทางออกสามารถคำนวณได้โดยวิธีเชิงตัวเลข

การวิเคราะห์โมเมนต์ (moment analysis) ของโค้งอัตราการไหลขาออกเป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการแปลผลข้อมูลการทดลอง โมเมนต์อันดับที่สามได้แก่ โมเมนต์อันดับศูนย์และโมเมนต์อันดับหนึ่ง โมเมนต์อันดับศูนย์คือพื้นที่ใต้โค้งของอัตราการไหลที่ทางออกซึ่งทางกายภาพคือ ปริมาณของก๊าซที่ออกจากปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างโมเมนต์อันดับหนึ่งต่อโมเมนต์อันดับศูนย์คือ เวลาเฉลี่ยของก๊าซที่อยู่ในปฏิกิริยา

การฉีดก๊าซในลักษณะพัลส์เข้าสู่ปฏิกิริยาแบบสามารถทำโดยการเปิดปิดวาล์วพัลส์ (pulse valve) อย่างรวดเร็ว (Gleaves *et al.*, 1997) โดยอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซสามารถแทนด้วยฟังก์ชันเดลตา อย่างไรก็ตามก็มีความยากหลายประการไม่เชื่อว่าช่วงเวลาที่วาล์วพัลส์เปิดสั้นพอ (Svoboda *et al.*, 1992) ได้อธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา ฟังก์ชันนี้สามารถหาได้โดยการถอดปฏิกิริยาออก (ทำให้ความยาวปฏิกิริยาเท่ากับศูนย์) แล้วพัลส์ก๊าซเข้าไป โค้งที่วัดได้ถูกสมมติว่าเป็นโค้งอัตราการไหลขาเข้า ฟังก์ชันที่แทนอัตราการไหลขาเข้าที่ไม่เป็นฟังก์ชันเดลตาอีกแบบหนึ่งมีลักษณะเป็นรูปสามเหลี่ยม โดยมีค่าสูงสุดที่เวลาเริ่มต้นที่วาล์วพัลส์เริ่มเปิดแล้วลดลงอย่างเป็นเส้นตรงจนกระทั่งวาล์วพัลส์ปิด (Rothaemel *et al.*, 1996 ; Keipert *et al.*, 1998; Soick *et al.*, 2000)

บุทธจักร (2548) ได้วิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาที่อธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซสำหรับกรณีการแพร่และปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งในปฏิกิริยาแบบชนิดหนึ่งโซน การวิเคราะห์อยู่บนพื้นฐานของการเปรียบเทียบโค้งอัตราการไหลขาออกของก๊าซในกรณีที่เป็นฟังก์ชันเดลตากับกรณีที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา เกณฑ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ระดับการใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาสำหรับกรณีกระบวนการแพร่ถูกบ่งชี้โดยตัวแปร Δ_{DeA} ซึ่งเป็นอัตราส่วนของความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่จริงและสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่จริง สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้หาจากโค้งอัตราการไหลขาออกของก๊าซที่ได้จากการจำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าของก๊าซไม่เป็นฟังก์ชันเดลตา โดยสมมติว่าอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซเป็นฟังก์ชันเดลตา ทำนองเดียวกันสำหรับกรณีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง Δ_{kA} ถูกนิยามเพื่อบ่งชี้ความแตกต่างของค่าคงที่ปฏิกิริยา ที่สภาวะปฏิบัติการทั่วไปของการทดลองแบบ ขนาดของ Δ_{DeA} และ Δ_{kA} มีค่าน้อย จึงถือว่าฟังก์ชันเดลตาใช้งานได้ดี ผลลัพธ์ของการวิเคราะห์นี้อยู่บนพื้นฐานของการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามก็

วิธีการแปลผลข้อมูลที่นักวิจัยนิยมใช้อีกวิธีหนึ่งคือ วิธีเทียบโค้ง (curve fitting) ซึ่งใช้หลักการวิเคราะห์การถดถอย (regression analysis) เป็นการเทียบโค้งระหว่างโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์กับโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลอง การเปรียบเทียบแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ การเทียบโค้งแบบรูปร่างและการเทียบโค้งแบบขนาดและรูปร่างซึ่งต้องอาศัยการสอบเทียบ (calibration) ในวิธีทดลองจริงผู้วิจัยมักหลีกเลี่ยงการสอบเทียบซึ่งยุ่งยาก การเทียบโค้งจึงทำโดยการเทียบโค้งแบบรูปร่าง ซึ่งทำโดยการทำให้พื้นที่ของโค้งอัตราการไหลขาออกเท่ากันก่อนแล้วจึงทำการเปรียบเทียบ ค่าถามที่น่าสนใจคือ $\Delta_{D_{eA}}$ ที่ได้จากการใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ และ Δ_{k_A} ที่ได้จากการใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออก มีความแตกต่างจากที่ได้จากวิธีเทียบโค้งหรือไม่ ผลลัพธ์นี้จะบ่งชี้ได้ว่าวิธีการแปลจากวิธีดังกล่าวนี้ ได้รับผลกระทบจากลักษณะที่ฟังก์ชันขาเข้าไม่เป็นอุดมคติ (ฟังก์ชันที่ไม่ใช่เดลตา) มากน้อยต่างกันอย่างไร นอกจากนี้ผลลัพธ์ที่ได้ถูกรายงานแล้ว ถูกระดมสมองสำหรับปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซนเท่านั้น ในขณะที่ปฏิกรณ์แทปที่นิยมใช้มากกว่าเป็นปฏิกรณ์แทปสามโซน และปฏิกรณ์แทปโซนบาง ดังนั้นการศึกษารูปร่างได้ของฟังก์ชันเดลตาสำหรับปฏิกรณ์แทปสามโซนและปฏิกรณ์แทปโซนบาง จะเป็นประโยชน์ต่อการแปลผลข้อมูลจากการทดลองแทป

วัตถุประสงค์

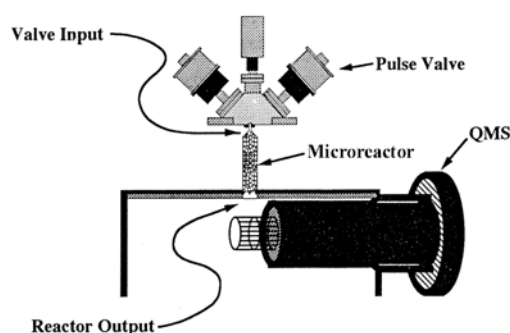
วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ เพื่อศึกษาการใช้งานได้ของฟังก์ชันเคลตาในปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซน สามโซนและโซนบาง

ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้วิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันเคลตาในปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซน สามโซน และโซนบางโดยวิธีเทียบโค้งและการวิเคราะห์โมเมนต์ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่สม่ำเสมอ ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุน สำหรับกระบวนการแพร่และปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง และจะเปรียบเทียบผลลัพธ์ที่ได้กับผลลัพธ์ที่ถูกรายงานแล้วในกรณีของปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซน

การตรวจเอกสาร

แทป หรือ TAP (Temporal Analysis of Products) เป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Gleaves *et al.*, 1988, 1997) ระบบปฏิกิริยาแทป (TAP reactor system) ดังแสดงในภาพที่ 1 โดยแบ่งส่วนประกอบพอสังเขปได้ดังนี้ (1) ปฏิกิริยาขนาดเล็ก (microreactor) หรือปฏิกิริยาแทป (2) ชุดควบคุมวาล์วและพัลส์วาล์วความเร็วสูง (3) ระบบควบคุมความดันสุญญากาศและ (4) เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์



ภาพที่ 1 ระบบปฏิกิริยาแทป

ที่มา : Gleaves *et al.*, (1997)

การทดลองแทป (TAP experiment) ทำโดยการฉีดก๊าซปริมาณน้อย (10^{-10} โมลโดยประมาณ) ในลักษณะพัลส์ (pulse) โดยวาล์วพัลส์ (pulse valve) เข้าสู่ปฏิกิริยาขนาดเล็ก (microreactor) อย่างรวดเร็ว ซึ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งและที่ทางออกของปฏิกิริยารักษาความดันไว้ต่ำมาก (10^{-8} ทอร์ โดยประมาณ) โมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดที่ออกจากปฏิกิริยาถูกตรวจวัดด้วยเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) ได้ข้อมูลเป็นโค้งผลตอบสนอง (response) ที่เป็นฟังก์ชันของเวลา ความเข้ม (intensity) ของผลตอบสนองนี้เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลออกของก๊าซ ขนาดและรูปร่างของโค้งผลตอบสนองขึ้นกับลักษณะเฉพาะ (characteristics) ของการถ่ายโอน (transport) และจลนศาสตร์เคมี (chemical kinetics) ของระบบ

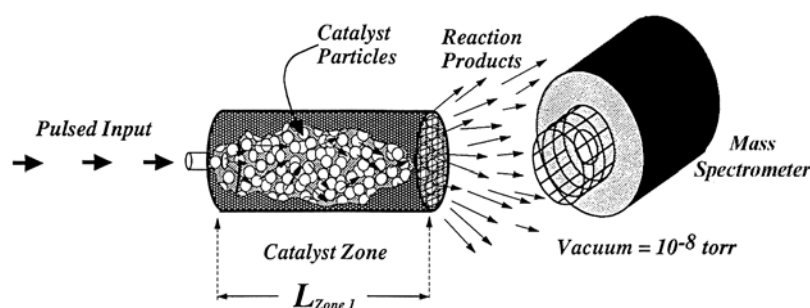
เนื่องจากก๊าซที่ฉีดเข้าไปในแต่ละพัลส์มีปริมาณน้อยมาก และที่ทางออกของปฏิกิริยาถูกรักษาความดันไว้ต่ำมากอยู่ที่ 10^{-8} ทอร์ทำให้ความดันในปฏิกิริยามีค่าน้อย มีผลทำให้โมเลกุลของก๊าซชนกับอนุภาคหรือผนังของปฏิกิริยามากกว่าการชนกันระหว่างโมเลกุล การแพร่ของก๊าซใน

ปฏิกรณ์จึงเป็นการแพร่แบบนูดเซน ซึ่งมีลักษณะเฉพาะที่สำคัญ คือ การแพร่ของแต่ละองค์ประกอบในก๊าซผสมเป็นอิสระต่อกันและไม่ขึ้นกับความดัน สัมประสิทธิ์การแพร่เอฟเฟกทีฟนูดเซน (effective Knudsen diffusivity) ของก๊าซใดๆ ในเบด สามารถคำนวณได้จากสัมประสิทธิ์การแพร่เอฟเฟกทีฟนูดเซนของก๊าซชนิดอื่นซึ่งแพร่ผ่านเบดเดียวกัน 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 และ T_1, T_2 คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ในระบบของก๊าซชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ สำหรับการทดลองแบบถูกดำเนินการภายใต้สภาวะการแพร่แบบนูดเซน สัมประสิทธิ์การแพร่จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับกรณฑ์ที่สองของอุณหภูมิ และเป็นสัดส่วนผกผันกับกรณฑ์ที่สองของมวลโมเลกุลก๊าซ และการทดลองที่มีการแพร่ผ่านของก๊าซในลักษณะนี้ สามารถยืนยันได้จากรูปร่างของโค้งผลตอบสนองที่ได้จากการทดลอง ซึ่งจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนขนาดของพัลส์ (Gleaves *et al.*, 1988)

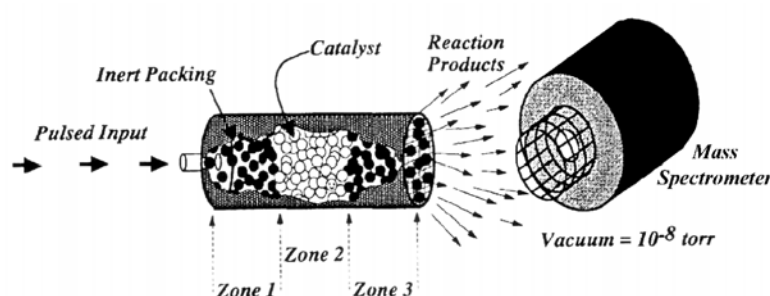
ปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ในการทดลองแบบเป็นปฏิกรณ์ชนิดหนึ่งโซน (one-zone-reactor) และปฏิกรณ์ชนิดสามโซน (three-zone-reactor) (Gleaves *et al.*, 1997) ปฏิกรณ์ชนิดหนึ่งโซนเป็นปฏิกรณ์ที่บรรจุด้วยอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งปฏิกรณ์ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์ในปฏิกรณ์ชนิดนี้เป็นแบบจำลองที่ไม่ยุ่งยาก



ภาพที่ 2 ปฏิกรณ์แบบชนิดหนึ่งโซน

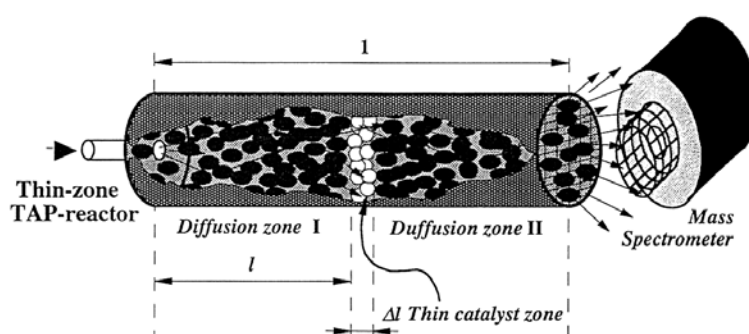
ที่มา : Gleaves *et al.*, (1997)

ปฏิกรณ์ชนิดสามโซนเป็นปฏิกรณ์ที่เบด (bed) ของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างเบดของอนุภาคเฉื่อย (inert particles) อนุภาคเฉื่อยจึงอยู่ที่โซนที่หนึ่ง (ทางเข้าของปฏิกรณ์) และโซนที่สาม (ทางออกของปฏิกรณ์) มีอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในโซนที่สอง ข้อดีของปฏิกรณ์ชนิดนี้คือการกระจายของอุณหภูมิในเบดของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสม่ำเสมอมากกว่าปฏิกรณ์ชนิดหนึ่งโซน แต่แบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะมีความยุ่งยากกว่า เมื่อไม่นานมานี้ (Shekhtman *et al.*, 1999) ได้เสนอแบบจำลองปฏิกรณ์ชนิดโซนบาง (thin-zone-reactor model) ซึ่งเป็นกรณีเฉพาะของแบบจำลองปฏิกรณ์ชนิดสามโซน กล่าวคือ โซนของตัวเร่งปฏิกิริยาบางมาก จนสามารถสมมติว่าความเข้มข้นของก๊าซในโซนนี้สม่ำเสมอเท่ากันทั่วทั้งโซน ทำให้ได้ผลเฉลยทางคณิตศาสตร์ที่ไม่ยุ่งยาก



ภาพที่ 3 ปฏิกรณ์แบบชนิดสามโซน

ที่มา : Gleaves *et al.*, (1997)



ภาพที่ 4 ปฏิกรณ์แบบชนิดโซนบาง

ที่มา : Gleaves *et al.*, (1997)

การแปลผลข้อมูลที่ได้จากการทดลองจำเป็นต้องอาศัยทฤษฎีในการแปลผล ดังนั้นการพัฒนาทฤษฎีสำหรับการทดลองแบบ (TAP) จึงมีความสำคัญ นอกจากนี้ทฤษฎีต่างๆ ที่ถูกพัฒนาขึ้นมายังถูกนำไปใช้ในการกำหนดวิธีการทดลอง งานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่จะเป็นการหาणिพจน์ของอัตราการไหลขาออกของก๊าซสำหรับปฏิกรณ์แบบหนึ่งโซน สำหรับกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนแต่มีความสำคัญ ได้แก่ การแพร่ของก๊าซแบบนุดเซน ปฏิกิริยาดูดซับไม่ผันกลับและปฏิกิริยาดูดซับแบบผันกลับได้ถูกนำเสนอโดยคณะวิจัยหลายคนทั้งในรูปแบบตัวแปรมิติ (Gleaves *et al.*,

1988; Huinink *et al.*, 1996; Phanawadee *et al.*, 1999) และตัวแปรไร้มิติ (Gleaves *et al.*, 1997) นอกจากนี้ (Gleaves *et al.*, 1988, 1997) ได้รายงานนิพจน์ของโมเมนต์อันดับศูนย์ในกรณีเกิดการแพร่พร้อมการดูดซับไม่ผันกลับ นิพจน์ของโมเมนต์อันดับศูนย์ โมเมนต์อันดับหนึ่ง และเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกิริยากรณีเกิดการแพร่พร้อมการดูดซับแบบผันกลับ และนิพจน์ของโมเมนต์อันดับศูนย์กรณีเกิดการแพร่พร้อมการดูดซับแบบผันกลับควบคุมกับการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวแบบไม่ผันกลับ

การฉีดก๊าซในลักษณะพัลส์เข้าสู่ปฏิกรณ์แทปสามารถทำได้โดยการเปิดปิดวาล์วพัลส์อย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามการวิจัยหลายคณะไม่เชื่อว่าช่วงเวลาที่ว่าพัลส์เปิดสั้นพอ (Svoboda *et al.*, 1992) จึงไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตาเป็นฟังก์ชันของก๊าซขาเข้า ฟังก์ชันที่ไม่ใช่เดลตาสามารถหาโดยการถอดปฏิกิริยาออกแล้วพัลส์ก๊าซเข้าไป เมื่อทำการวัดโคงอัตราการไหลของก๊าซขาออกจะเป็นโคงที่ได้จากฟังก์ชันขาเข้าไม่เป็นฟังก์ชันเดลตา ฟังก์ชันที่แทนอัตราการไหลขาเข้าไม่เป็นอุดมคติแบบหนึ่งคือ มีลักษณะเป็นรูปสามเหลี่ยม โดยมีค่าสูงสุดที่เวลาเริ่มต้นที่วาล์วพัลส์เริ่มเปิดแล้วลดลงอย่างเป็นเส้นตรงจนกระทั่งวาล์วพัลส์ปิด (Rothaemel *et al.*, 1996 ; Keipert *et al.*, 1998; Soick *et al.*, 2000)

ยุทธจักร (2548) ได้วิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาที่อธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซสำหรับกรณีกระบวนการแพร่และปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง โดยสมมติว่าปฏิกรณ์บรรจุอนุภาคของแข็งที่ไม่มีรูพรุนทั่วทั้งปฏิกรณ์ และการกระจายของอุณหภูมิสม่ำเสมอ การวิเคราะห์อยู่บนพื้นฐานของการเปรียบเทียบโคงอัตราการไหลขาออกของก๊าซในกรณีที่เป็นฟังก์ชันเดลตา กับกรณีที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา โดยรูปร่างของอัตราการไหลขาเข้าที่ไม่ใช่เดลตามีสากลักษณะคือ ฟังก์ชันจากการทดลองของ (Svoboda *et al.*, 1992) ฟังก์ชันขาเข้าที่มีลักษณะเป็นรูปสามเหลี่ยม และฟังก์ชันเดลตาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตาที่เวลาวาล์วพัลส์ปิดพอดี สำหรับกระบวนการแพร่ การใช้งานของฟังก์ชันเดลตา ถูกวิเคราะห์โดยใช้ขนาดของ $\Delta_{D_{eA}}$ เป็นอัตราส่วนของความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่จริงและสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่จริง ซึ่งขึ้นกับอัตราส่วนของช่วงเวลาเปิดของวาล์วพัลส์และเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ หาได้จากโคงอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลองโดยสมมติให้อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา และในที่นี้โคงอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการคำนวณ โดยสมมติให้อัตราการไหลขาเข้าไม่เป็นฟังก์ชันเดลตา ในกรณีที่แทนอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซด้วยฟังก์ชันไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา $\Delta_{D_{eA}}$ มีค่าแตกต่างกัน ซึ่งสามารถเรียงลำดับลักษณะของฟังก์ชันที่แทนอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่ให้ค่า $\Delta_{D_{eA}}$ จากมากไปน้อยตาม

ลำดับ คือ แบบเซลล์ล่าช้า สามเหลี่ยม และจากการทดลอง ผลเฉลยของ $\Delta_{D_{eA}}$ สำหรับฟังก์ชันที่แทนอัตราการไหลขาเข้าทั้งสามแบบที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตาถูกแสดงในรูปแบบง่ายๆ $\Delta_{D_{eA}}$ สำหรับสถานะปฏิบัติการทั่วไปของการทดลองแทปถูกคำนวณและพบว่ามีความน้อยมาก จึงถือว่าฟังก์ชันเดลตาใช้งานได้ดีในแบบจำลองแทป วิธีวิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาสำหรับกรณีที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งถูกวิเคราะห์โดยใช้ขนาดของ Δ_{k_A} และวิธีวิเคราะห์คือ การใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออก ผลเฉลยของ Δ_{k_A} สำหรับฟังก์ชันที่แทนอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซทั้งสามแบบที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตาถูกแสดงในรูปแบบง่าย นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อการแปลงผันมีความน้อยของ Δ_{k_A} จะมีความน้อยลง และยังสามารถถือได้ว่าการวิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาในสถานะการทดลองแทปโดยทั่วไปก็ยังสามารถถือได้ว่าฟังก์ชันเดลตาสามารถใช้งานได้

Constales *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษาถึงกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่เป็นฟังก์ชันเดลตาพบว่าผลของการที่ฟังก์ชันขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา ไม่มีผลใดๆต่อการทดลองแทป โดยวิธีวิเคราะห์คือการวิเคราะห์โมเมนต์

งานวิจัยนี้วิเคราะห์การใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาที่ใช้อธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซสำหรับกรณีที่กระบวนการในปฏิกรณ์เป็นกระบวนการแพร่เท่านั้นและกรณีที่กระบวนการในปฏิกรณ์มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ในปฏิกรณ์แทปหนึ่งโซนสามโซนและโซนบาง โดยสมมติว่าปฏิกรณ์บรรจุอนุภาคของแข็งที่ไม่มีรูพรุนและการกระจายของอุณหภูมิสม่ำเสมอทั่วทั้งปฏิกรณ์

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับกระบวนการแพร่

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการแพร่แบบนุคเซนในเบดของปฏิกรณ์แทป สามารถแสดงโดยสมการอนุพันธ์มวลในวิภูภาคในรูปของสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย (partial differential equation, PDE) ดังนี้

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (2)$$

เมื่อ C_A = ความเข้มข้นของก๊าซ A (โมล/ลูกบาศก์เซนติเมตร)

D_{eA} = สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุคเซนของก๊าซ A (ตารางเซนติเมตร/วินาที)

t = เวลา (วินาที)

$$\begin{aligned}
 z &= \text{พิกัดตามแนวความยาวของปฏิกรณ์ (เซนติเมตร)} \\
 \varepsilon_b &= \text{เศษส่วนช่องว่าง (fractional voidage) ของเบด}
 \end{aligned}$$

การหาผลเฉลยของการทดลองผลตอบสนองแบบ ซึ่งอธิบายด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ดังสมการที่ (2) สามารถทำได้โดยอาศัยสภาวะเริ่มต้น (initial conditions) และสภาวะขอบ (boundary conditions) ที่สอดคล้องกับลักษณะทางกายภาพของระบบ (Gleaves *et al.*, 1988) ได้เสนอสภาวะเริ่มต้นดังสมการที่ (3) สำหรับสภาวะขอบดังสมการที่ (4) และ (5) ตามลำดับ

$$\text{สภาวะเริ่มต้น :} \quad t = 0, \quad C_A = \delta(z - 0^+) \frac{N_{pA}}{\varepsilon_b A} \quad (3)$$

$$\text{สภาวะขอบ :} \quad z = 0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

$$z = L, \quad C_A = 0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 \text{เมื่อ } A &= \text{พื้นที่หน้าตัดของเบด} \\
 L &= \text{ความยาวของเบด} \\
 N_{pA} &= \text{จำนวนโมลของก๊าซ } A \text{ ที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์} \\
 \delta(z - 0^+) &= \text{ฟังก์ชันเดลตา (Dirac delta function) ที่พิกัด } z = 0^+
 \end{aligned}$$

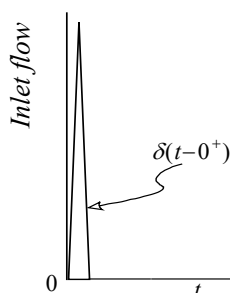
สมการที่ (3) กำหนดว่าก๊าซที่เวลาเริ่มต้นมีความเข้มข้นที่แสดงในรูปของฟังก์ชันเดลตาที่พิกัด $z = 0^+$ โดยในแต่ละพัลส์ประกอบด้วย N_{pA} โมลของก๊าซ A สมการที่ (4) กำหนดให้ที่ทางเข้าของปฏิกรณ์ไม่มีการไหลเข้าออกของก๊าซ และสมการที่ (5) กำหนดให้ความเข้มข้นของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์มีค่าเป็นศูนย์ (Gleaves *et al.*, 1997) เนื่องจากความดันที่ทางออกเป็นสูญญากาศอย่างยิ่ง (10^{-8} ทอร์) ผลเฉลยของสมการที่ (2) - (5) สามารถหาได้ด้วยวิธีการแยกตัวแปร (the method of separation of variables)

คณะวิจัยหลายคณะใช้สภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบที่แตกต่างกัน แต่ให้ผลลัพธ์เชิงตัวเลขเหมือนกัน สมการที่ (6) และ (7) แสดงสภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบที่พิกัด $z = 0$ โดยสภาวะขอบที่พิกัด $z = L$ แสดงดังสมการที่ (5)

$$\text{สภาวะเริ่มต้น :} \quad t = 0, \quad C_A = 0 \quad (6)$$

สภาวะขอบ : $z = 0, \quad -D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} = \delta(t-0^+) \frac{N_{pA}}{A}$ (7)

เมื่อ $\delta(t-0^+)$ คือฟังก์ชันเดลตาที่พิกัดเวลา $t=0^+$ ซึ่งอธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่แทนด้วยฟังก์ชันเดลตาที่ตำแหน่งเวลา $t=0^+$ ซึ่งแสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 5 อัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันเดลตาที่เวลา 0^+

ที่มา : Gleaves *et al.*, (1997)

สมการที่ (6) หมายถึงที่เวลาเริ่มต้นไม่มีก๊าซภายในปฏิกรณ์ สมการที่ (7) อธิบายปรากฏการณ์ที่ก๊าซถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ในช่วงเวลาสั้นๆ ที่วาล์วพัลส์เปิดและปิดอย่างรวดเร็ว ซึ่งอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซในช่วงเวลาสั้นๆ ที่วาล์วพัลส์เปิดและปิดอย่างรวดเร็วนี้แสดงโดยฟังก์ชันเดลตา

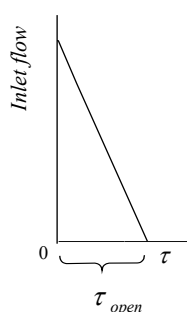
ในงานวิจัยนี้จะใช้สภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบดังแสดงในสมการที่ (5) - (7) เนื่องจากการใช้ฟังก์ชันเดลตาบนพิกัดเวลาดังแสดงในสมการที่ (7) มีความสอดคล้องกับลักษณะทางกายภาพของช่วงเวลาที่วาล์วพัลส์เปิดและปิด และทำให้สะดวกในการหาผลเฉลยในโดเมนของเวลา ซึ่งมิประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงโมเมนต์ของการทดลองผลตอบสนองแบบ (Phanawadee, 1999; Shekhtman *et al.*, 1999)

ในกรณีที่อธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซด้วยฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา สมการ (7) จะถูกแทนด้วยสมการ (8)

สภาวะขอบ : $z = 0, \quad -D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} = X(t-0^+) \frac{N_{pA}}{A}$ (8)

โดยที่ $X(t)$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับเวลา

เนื่องจากฟังก์ชันของอัตราการไหลขาเข้าในการทดลองจริงไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด การวิเคราะห์จึงอยู่บนพื้นฐานของการเปรียบเทียบโค้งอัตราการไหลขาออกของก๊าซของกรณีที่ใช้ฟังก์ชันเดลตากับกรณีที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา ถ้าความแตกต่างน้อยจะถือว่าฟังก์ชันเดลตาสามารถใช้งานได้ ภาพที่ 6 เป็นฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตามีลักษณะเป็นรูปสามเหลี่ยม



ภาพที่ 6 อัตราการไหลขาเข้าของก๊าซเป็นฟังก์ชันสามเหลี่ยม

ที่มา : Rothaemel *et al.*, (1996)

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับกระบวนการที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

สำหรับกระบวนการ ที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง สมการอนุรักษ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยา (Gleaves *et al.*, 1988, 1997) แสดงได้ดังนี้

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_A C_A \quad (9)$$

- เมื่อ k_A = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (ลบ.ชม.ของก๊าซ / โมล วินาที)
 S_v = พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา(ชม.⁻¹)
 a_s = ความเข้มข้นของแอทไฟไซต์

โดยมีสภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบที่อธิบายสมการ (9) เหมือนสมการ (5), (6), (7), (8) ที่ใช้ในหัวข้อแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับกระบวนการแพร่

แบบจำลองไรมิตีสำหรับกระบวนการที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

สมการอนุรักษ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นสามารถแสดงได้ในรูปของสมการไรมิตี (Gleaves *et al.*, 1997) ทั้งนี้เพื่อให้เพื่อให้ตัวแปรของระบบน้อยลงและสามารถรองรับระบบที่มีลักษณะที่แตกต่างกันได้โดยทั่วไป ดังนั้นสมการอนุรักษ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยาสามารถแสดงในพจน์ของตัวแปรไรมิตี (dimensionless variables) ได้ดังนี้

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \xi^2} - k_A^* C_A^* \quad (10)$$

โดยกำหนดให้ $\xi \equiv \frac{z}{L}$, $\tau \equiv \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2}$, $C_A^* \equiv \frac{C_A}{N_{pA} / \varepsilon_b A L}$

เมื่อ C_A^* คือความเข้มข้นไรมิตีของก๊าซทำปฏิกิริยา τ คือพิกัดเวลาไรมิตี และ ξ คือพิกัดระยะทางไรมิตีในแนวแกนของปฏิกรณ์ และ k_A^* คือค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไรมิตี

$$k_A^* \equiv k_A' \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA}}; \quad k_A' \equiv \frac{a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_A}{\varepsilon_b} \quad (11)$$

สภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบแสดงในพจน์ไรมิตีได้ดังนี้

สภาวะเริ่มต้น : $0 \leq \xi \leq 1$, $\tau = 0$, $C_A^* = 0$ (12)

สภาวะขอบ : $\xi = 0$, $-\frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = \delta(\tau - 0^+)$ (13)

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

ในกรณีที่อยู่ภายใต้การไหลเข้าของก๊าซด้วยฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา สมการ (13) จะถูกแทนด้วยสมการ (15)

สภาวะขอบ : $z = 0, \quad -\frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = X(\tau)$ (15)

โดยที่ $X(\tau)$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับเวลา

เนื่องจากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง คือ ความเข้มข้นของสัญญาณไฟฟ้าที่เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลออกของก๊าซ ดังนั้นผลเฉลยของแบบจำลองที่ต้องการจึงเป็นอัตราการไหลออกของก๊าซ ซึ่งเขียนในพจน์ของตัวแปรไร้มิติ (Gleaves *et al.*, 1997) ได้ดังนี้

$$F_A^* = -\frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (16)$$

โดยที่ $F_A^* \equiv F_A \frac{\varepsilon L^2}{N_{pA} D_{eA}}$ (17)

เมื่อ F_A คืออัตราการไหลออกของก๊าซ A และ F_A^* คืออัตราการไหลออกไร้มิติของก๊าซ A

การหาผลเฉลยของแบบจำลองนี้ทำได้โดยวิธีแยกตัวแปร (separation of variables) ซึ่งผลเฉลยที่ได้แสดงโดยสมการที่ (18)

$$F_A^* = \pi \exp(-k^* \tau) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \tau\right) \right\} \quad (18)$$

หรือ $\frac{F_A}{N_{pA}} = \frac{D_{eA} \pi}{\varepsilon_b L^2} \exp(-kt) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2}\right) \right\}$ (19)

สำหรับในกรณีเกิดการแพร่ของก๊าซเพียงอย่างเดียว ($k = 0$) อัตราการไหลของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์เป็นดังนี้

$$F_A^* = \pi \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \tau\right) \quad (20)$$

$$\text{หรือ} \quad \frac{F_A}{N_{pA}} = \frac{D_{eA}\pi}{\varepsilon_b L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp\left(- (n+0.5)^2 \pi^2 \frac{tD_{eA}}{\varepsilon_b L^2}\right) \right\} \quad (21)$$

การเกิดการแพร่ของก๊าซเพียงอย่างเดียวในปฏิกรณ์สามารถเกิดได้จากสองกรณีด้วยกันคือ ก๊าซที่ฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์เป็นก๊าซเฉื่อย (inert gas) หรือ เบดที่บรรจุภายในเป็นอนุภาคเฉื่อย (inert particle)

การวิเคราะห์โมเมนต์ของอัตราการไหลของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์ เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้ในการแปลผลข้อมูลจากการทดลอง โมเมนต์อันดับต่าง ๆ ของอัตราการไหลขาออกของก๊าซทำปฏิกิริยา นิยามโดย

$$M_i^* = \int_0^{\infty} F_A^* \tau^i d\tau \quad (22)$$

เมื่อ M_i^* คือโมเมนต์อันดับ i ของอัตราการไหลขาออกของก๊าซ

สมการโมเมนต์อันดับศูนย์ (zeroth moment) ของอัตราการไหลขาออกไร้มิติของก๊าซ และการแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยา แสดงดังนี้

$$\text{โมเมนต์อันดับศูนย์:} \quad M_0^* = \int_0^{\infty} F_A^* d\tau \quad (23)$$

$$\text{การแปลงผัน:} \quad X = 1 - \int_0^{\infty} F_A^* d\tau = 1 - M_0^* \quad (24)$$

เมื่อ M_0^* คือโมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการไหลขาออกไร้มิติ และ X คือการแปลงผันของก๊าซทำปฏิกิริยา

นิพจน์เชิงวิเคราะห์ของโมเมนต์อันดับศูนย์ของกระบวนการที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง สำหรับปฏิกรณ์แบบที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุนตลอดทั้งปฏิกรณ์ (Gleaves *et al.*, 1997; Yablonsky *et al.*, 2001) แสดงโดย

$$M_0^* = 1 - X = \frac{1}{\cosh \sqrt{k_A^*}} \quad (25)$$

การวิเคราะห์โมเมนต์ในการหาค่า $\tau_{res, nondelta}$ ของฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตาแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยม กรณีการแพร่ (ยูทริจกร, 2548) สามารถทำโดยอาศัยหลักการที่ว่า ถ้าช่วงเวลาเปิดของวาล์วพัลส์น้อยเมื่อเทียบกับเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ อัตราการไหลขาเข้าที่เป็น

ฟังก์ชันเดลตาก็มีแนวโน้มที่จะสามารถใช้งานได้ ซึ่งเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ในเทอมไร้มิติ (τ_{res}) มีนิยามดังนี้

$$\tau_{res} = \frac{M_1^*}{M_0^*} = \frac{\int_0^\infty F_A^* \tau d\tau}{\int_0^\infty F_A^* d\tau} \quad (26)$$

และสำหรับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา ค่าของ τ_{res} เป็นดังนี้ (Gleaves *et al.*, 1997)

$$\tau_{res} = 0.5 \quad (27)$$

เมื่อสมมติว่าโค้งอัตราการไหลที่ทางออกที่ได้จากการคำนวณเมื่ออัตราการไหลขาเข้าไม่เป็นฟังก์ชันเดลตาเป็น โค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลอง จากนิยามของ $\tau_{res} = \frac{t_{res} D_{eA}}{\varepsilon_b L^2}$ และสมการที่ (27) จะพิสูจน์ได้ว่า

$$\frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} = \frac{0.5}{\tau_{res,nondelta}} \quad (28)$$

โดยที่ $\tau_{res,nondelta}$ คือ เวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ในเทอมไร้มิติของกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา $\Delta_{D_{eA}}$ จึงสามารถหาได้โดยง่าย

สำหรับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา การหาค่า $\tau_{res,delta}$ สามารถทำได้ง่าย โดยการหาผลเฉลยของอัตราการไหลขาออกของก๊าซในโดเมนของลาปลาซ ($F_{A,delta}^*(s)$) ซึ่งในกรณีที่มีการะบวนการแพร่อย่างเดียว $F_{A,delta}^*(s)$ มีค่าดังนี้ (Gleaves *et al.*, 1997)

$$F_{A,delta}^*(s) = \frac{1}{\cosh \sqrt{s}} \quad (29)$$

โมเมนต์อันดับศูนย์ (M_0^*) และโมเมนต์อันดับหนึ่ง (M_1^*) ของอัตราการไหลขาออกสามารถหาได้โดยใช้ (Anderssen *et al.*, 1971)

$$M_0^* = F_{A,delta}^*(s)|_{s=0} \quad (30)$$

$$M_1^* = - \left. \frac{dF_{A,delta}^*(s)}{ds} \right|_{s=0} \quad (31)$$

หลังจากนั้น $\tau_{res,delta}$ หาได้โดยใช้สมการที่ (26) และผลลัพธ์แสดงดังสมการที่ (27)

สำหรับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา $\tau_{res,nondelta}$ สามารถหาค่าได้จาก อัตราการไหลขาออกของก๊าซในโดเมนของลาปลาซ ($F_{A,nondelta}^*(s)$) ซึ่งสามารถคำนวณหาได้โดยใช้ความสัมพันธ์

$$F_{A,nondelta}^* = X(s) \cdot F_{A,delta}^* \quad (32)$$

โดยที่ $X(s)$ คือ ฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่เดลตาในโดเมนของลาปลาซ ซึ่งหาได้จาก

$$X(s) = \int_0^{\tau_{open}} X(\tau) \cdot e^{-s\tau} d\tau \quad (33)$$

ผลเฉลยของ $\tau_{res,nondelta}$ ในกรณีที่แทนอัตราการไหลขาเข้าขาออกของก๊าซด้วยฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่เดลตาแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยมนั้นแสดงดังสมการที่ (34)

$$\tau_{res,nondelta} = 0.5 + \frac{\tau_{open}}{3} \quad (34)$$

แบบจำลองสำหรับปฏิกรณ์แทปชนิดสามโซน

ปฏิกรณ์แทปชนิดสามโซนดังแสดงในภาพที่ 3 โดยทั่วไปแล้วภายในปฏิกรณ์ประกอบด้วย อนุภาคของแข็งที่แตกต่างกันสองประเภท คือ (1) อนุภาคของแข็งเฉื่อย (2) อนุภาคของแข็งที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี บรรจุเป็นเบดสลับกัน 3 ชั้น โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ระหว่างเบด อนุภาคของแข็งเฉื่อย เนื่องด้วยลักษณะที่แตกต่างกันของเบดภายในปฏิกรณ์ เป็นเหตุให้พฤติกรรมของก๊าซทำปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแบ่งได้เป็นสองกรณี คือ พฤติกรรมการแพร่แบบนุดเซนในเบด อนุภาคเฉื่อย และพฤติกรรมการแพร่แบบนุดเซนพร้อมทั้งเกิดปฏิกิริยา ซึ่งในการวิจัยนี้มุ่งศึกษา การดูดซับบนผิวอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเบดตัวเร่งปฏิกิริยา

ในแต่ละโซนของปฏิกรณ์แบบชนิดสามโซนมีพฤติกรรมที่สามารถอธิบายได้ด้วยสมการอนุพันธ์มวลในสองกรณี คือ (1) เบคอนุภาคเฉื่อยหรือโซนการแพร่ (diffusion zone) สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองการแพร่แบบนุคเซนและ (2) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาหรือโซนการเร่งปฏิกิริยา (catalytic zone)

ในแต่ละโซนของปฏิกรณ์แบบชนิดสามโซนมีพฤติกรรมที่สามารถอธิบายได้ด้วยสมการอนุพันธ์มวลในสองกรณี คือ (1) เบคอนุภาคเฉื่อยหรือโซนการแพร่ (diffusion zone) สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองการแพร่แบบนุคเซนและ (2) เบดตัวเร่งปฏิกิริยาหรือโซนการเร่งปฏิกิริยา (catalytic zone) อธิบายได้ด้วยแบบจำลองของการทดลองผลตอบสนองแบบชนิดหนึ่งโซนที่มีการเกิดปฏิกิริยา เบคอนุภาคเฉื่อยหรือโซนการแพร่ (โซนที่หนึ่งและสาม) ใช้สมการที่ (2) และเบดตัวเร่งปฏิกิริยา หรือโซนการเร่งปฏิกิริยา (โซนที่สอง) ใช้สมการที่ (9) และสามารถอธิบายด้วยสภาวะเริ่มต้นและสภาวะขอบได้เช่นเดียวกับแบบจำลองแบบชนิดหนึ่งโซน แต่เพิ่มเติมสภาวะขอบภายในปฏิกรณ์ กล่าวคือ สำหรับกรณีปฏิกรณ์แบบชนิดสามโซนการถ่ายโอนมวลที่ขอบของโซนที่อยู่ติดกันต้องมีความเข้มข้นและฟลักซ์ต่อเนื่องกัน (Zou *et al.*, 1993) ซึ่งสามารถแสดงด้วยความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ดังต่อไปนี้

$$\text{สภาวะขอบที่พิกัด } z_1 : \quad C_A|_I = C_A|_{II} \quad (35)$$

$$-D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_I = -D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{II} \quad (36)$$

$$\text{สภาวะขอบที่พิกัด } z_2 : \quad C_A|_{II} = C_A|_{III} \quad (37)$$

$$-D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{II} = -D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{III} \quad (38)$$

เมื่อ z_1, z_2 คือพิกัดของขอบที่อยู่ติดกันระหว่างโซนที่หนึ่งกับโซนที่สอง และโซนที่สองกับโซนที่สามตามลำดับ

การหาผลเฉลยของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกรณ์แบบชนิดสามโซน ต้องใช้วิธีเชิงตัวเลข (Numerical Methods) ได้แก่ วิธีฟาสต์ฟูเรียร์ทรานฟอร์ม (Fast Fourier Transform)

(Svoboda *et al.*, 1992; Zou *et al.*, 1993) วิธีผลต่างสี่บเนื่อง (Finite Difference) (Svoboda *et al.*, 1992; Huinink 1995) และวิธีเชิงเส้น (Method of Lines) (Rothaemel *et al.*, 1996)

ผลลัพธ์ที่ได้จากการวิเคราะห์เชิงโมเมนต์ในปฏิกรณ์ชนิดสามโซน คือค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับนิพจน์เชิงโมเมนต์อันดับศูนย์ (Yablonsky *et al.*, 2001) ดังสมการที่ 39

$$M^*_0 = \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k\varepsilon_b'' L_2^2}{D_{eA}''}} + \frac{D_{eA}'' L_3}{D_{eA}''' L_2} \sqrt{\frac{k\varepsilon_b'' L_2^2}{D_{eA}''}} \sinh \sqrt{\frac{k\varepsilon_b'' L_2^2}{D_{eA}''}}} \quad (39)$$

เมื่อ L_2 คือ ความยาวของโซนที่สอง (โซนตัวเร่งปฏิกิริยา)

L_3 คือ ความยาวของโซนที่สาม (โซนอนุภาคเฉื่อยที่อยู่ติดทางออกของปฏิกรณ์)

อย่างไรก็ตามข้อเสียเปรียบของปฏิกรณ์แท่งชนิดหนึ่งและสามโซน คือ มีการกระจายของความเข้มข้นของก๊าซและความเข้มข้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างไม่สม่ำเสมอเมื่อเทียบกับพิกัดในแนวแกนปฏิกรณ์ การกระจายของความเข้มข้นอย่างไม่สม่ำเสมอในวัฏภาคก๊าซจะปรากฏชัดเจนในระหว่างหนึ่งพัลส์ ในขณะที่ความไม่สม่ำเสมอของความเข้มข้นที่ผิวจะมีการเปลี่ยนแปลงไปเมื่อฉีดก๊าซทำปฏิกิริยาเข้าสู่ปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง เมื่อไม่นานมานี้ (Shekhtman *et al.*, 1999) ได้เสนอแบบจำลองปฏิกรณ์ชนิดโซนบาง (thin-zone-reactor model) ซึ่งเป็นกรณีเฉพาะของแบบจำลองปฏิกรณ์แท่งชนิดสามโซน กล่าวคือ โซนของตัวเร่งปฏิกิริยาบางมาก จนอาจสมมติว่าความเข้มข้นของก๊าซในโซนนี้สม่ำเสมอเท่ากันทั่วทั้งโซน โดยลักษณะการไร้ซึ่งความแตกต่าง (gradientless) ของความเข้มข้นในโซนที่เกิดปฏิกิริยาจะมีลักษณะคล้ายกับปฏิกรณ์ถังกวนต่อเนื่องทั่วไป

แบบจำลองปฏิกรณ์แท่งชนิดโซนบางถูกพัฒนาขึ้นสำหรับการทดลองผลตอบสนองแบบพัลส์เดี่ยว โดยกำหนดข้อสมมติฐานที่เกี่ยวข้องกับความเข้มข้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

1. ความเข้มข้นผิวเริ่มต้นมีความสม่ำเสมอ
2. การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นผิวที่เกิดขึ้นระหว่างหนึ่งพัลส์ไม่มีนัยสำคัญ

ผลเฉลยของโมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการไหลขาออกของก๊าซทำปฏิกิริยา A ของแบบจำลองนี้ง่ายกว่าแบบจำลองของปฏิกรณ์แท่งชนิดสามโซนมาก กล่าวคือ ในขณะที่โมเมนต์อันดับ

ศูนย์ของการทดลองแทปชนิดโซนบาง (Shekhtman *et al.*, 1999; Yablonsky *et al.*, 2001) แสดงโดย

$$M_0 = \frac{1}{1 + \varepsilon_b'' (L_2 L_3 / D_{eA}'') k_a'} \quad (40)$$

เมื่อ M_0 คือโมเมนต์อันดับศูนย์ของแบบจำลองแทปชนิดสามโซนหรือโซนบาง D_{eA}'', D_{eA}''' คือสัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูนเด่นของโซนที่สองและสามตามลำดับ ε_b'' คือเศษส่วนช่องว่างของโซนที่สองและสามตามลำดับ L_2, L_3 คือความยาวของโซนที่สองและสามตามลำดับ และ k_a' คือค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับปรากฏที่นิยามจากความสัมพันธ์ $k_a a_s S_v (1 - \varepsilon_b'') / \varepsilon_b''$

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. ไมโครคอมพิวเตอร์ Intel® Pentium® III ระดับความถี่สัญญาณนาฬิกา 400-933 เมกกะเฮิร์ตซ์ พร้อมหน่วยความจำหลักขนาด 256 เมกกะไบต์
2. ชุดโปรแกรมย่อยซึ่งได้จากเครือข่ายคอมพิวเตอร์สากล (internet) ที่เผยแพร่โดย <http://www.netlib.org> ประกอบด้วยแฟ้มโปรแกรมหลัก LSODA (Livermore solver for ordinary differential equations, with automatic method switching for stiff and non-stiff problems) (Hindmarsh, 1972; Petzold, 1983; Petzold and Hindmarsh, 1997) แฟ้มโปรแกรมพื้นฐาน LINPACK และ BLAS (basic linear algebra subprograms) โปรแกรมย่อยทั้งสามชุดถูกสร้างบนพื้นฐานของภาษาฟอร์แทรน 77 (Fortran 77) เพื่อใช้หาผลเฉลยของระบบสมการเชิงอนุพันธ์สามัญ (system of ordinary differential equations, ODEs) โดยทั้งสามโปรแกรมย่อยเป็นส่วนประกอบของวิธีการหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของแบบจำลองการทดลองผลตอบแทนองเทป

วิธีการ

การวิเคราะห์อยู่บนพื้นฐานของการเปรียบเทียบโค้งอัตราการไหลขาออกของก๊าซของกรณีที่ใช้ฟังก์ชันเดลตากับกรณีที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา โดยรูปร่างของอัตราการไหลขาเข้าที่ไม่ใช่เดลตา คือ ฟังก์ชันสามเหลี่ยม ถ้าความแตกต่างของโค้งอัตราการไหลขาออกของก๊าซของกรณีที่ใช้ฟังก์ชันเดลตากับกรณีที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตาน้อยจะถือว่าฟังก์ชันเดลตาสามารถใช้งานได้ การหาผลเฉลยเชิงตัวเลข (numerical solution) ของโค้งอัตราการไหลขาออกของก๊าซของกรณีใช้อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา กับไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา ใช้ระเบียบวิธี MOL (method of lines) ซึ่งขั้นตอนการคำนวณโดยใช้ระเบียบวิธี MOL อธิบายรายละเอียดในภาคผนวก ข

วิธีวิเคราะห์เชิงปริมาณของการใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตา

ระดับการใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาถูกวิเคราะห์ในลักษณะที่เป็นประโยชน์ในเชิงปฏิบัติ สำหรับกระบวนการแพร่และกรณีที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

กระบวนการแพร่

ในการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่นิยมใช้คือ วิธีเทียบโค้งและการวิเคราะห์โมเมนต์โดยใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ เกณฑ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ระดับของการใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาสำหรับกรณีที่กระบวนการในปฏิกรณ์เป็นกระบวนการแพร่เท่านั้น ระดับการใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตาจะถูกระบุวิเคราะห์ในลักษณะที่เป็นประโยชน์ในเชิงปฏิบัติ ถูกบ่งชี้จาก $\Delta_{D_{eA}}$ ใช้การเปรียบเทียบค่าระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่จริง ($D_{eA,real}$) และสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้จากโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลองโดยสมมติให้อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา ($D_{eA,est}$) ในที่นี้จะสมมติว่าโค้งอัตราการไหลที่ทางออกที่ได้จากการคำนวณเมื่ออัตราการไหลขาเข้าไม่เป็นฟังก์ชันเดลตาเป็น โค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลอง โดยให้นิยามความแตกต่าง $\Delta_{D_{eA}} = \frac{D_{eA,est} - D_{eA,real}}{D_{eA,real}}$ เป็นปริมาณที่บ่งชี้ระดับการใช้งานได้ของฟังก์ชันเดลตา ถ้า $\Delta_{D_{eA}}$ มีค่าใกล้เคียงศูนย์ จะถือว่าฟังก์ชันเดลตาสามารถใช้งานได้

วิธีการคำนวณ $\Delta_{D_{eA}}$

โดยทั่วไปวิธีที่นิยมใช้ในการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ คือ การใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ (mean residence time) และวิธีการเทียบโค้ง (curve fitting)

1. การใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ (mean residence time expression)

จากสมการ (28) และ (34) สามารถเขียนผลเฉลยของ $\Delta_{D_{eA}}$ สำหรับอัตราการไหลขาเข้าแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยมได้ดังนี้ (บุทธจักร ,2548)

$$\Delta_{D_{eA}} = -\frac{1}{3} \left(\frac{t_{open}}{t_{res}} \right) \quad (41)$$

จากสมการที่ (41) แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าค่า $\Delta_{D_{eA}}$ ขึ้นกับอัตราส่วนของช่วงเวลาเปิดของวาล์วพัลส์และเวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ เป็นที่ทราบกันดีว่า t_{res} จะมีค่ามากถ้า D_{eA} มีค่าน้อย โดยที่ D_{eA} ขึ้นกับอุณหภูมิ (T) และมวลโมเลกุลของก๊าซ (M) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ในสมการที่ (42)

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon}{\tau_b} \frac{2\bar{r}}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (42)$$

โดยที่ $\bar{r}$ คือ รัศมีเฉลี่ยของอนุภาคของแข็งที่บรรจุในปฏิกรณ์ สำหรับอนุภาคของแข็งที่เป็นทรงกลม $\bar{r}$ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (43)

$$\bar{r} = \frac{2\varepsilon_b}{3(1-\varepsilon_b)} R_p \quad (43)$$

นอกจากนี้ถ้าความยาวของปฏิกรณ์มาก t_{res} จะมีค่าสูง

3. วิธีการเทียบโค้ง (curve fitting)

การเทียบโค้ง (curve fitting) สามารถทำได้โดยการเทียบโค้งระหว่างอัตราการผลิตออกที่ได้จากการคำนวณกับโค้งอัตราการผลิตออกที่ได้จากการทดลองโดยใช้หลักการของการวิเคราะห์การถดถอย (regression analysis) จากกระบวนการแพร่ถูกวิเคราะห์โดยใช้ $\Delta_{D_{eA}}$ ซึ่งเป็นอัตราส่วนของความแตกต่างระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่จริงและสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่จริง สัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ถูกหาจากโค้งอัตราการผลิตออกของก๊าซที่ได้จากการจำลองแบบเชิงตัวเลขสำหรับกรณีที่อัตราการผลิตออกของก๊าซไม่เป็นฟังก์ชันเดลตา โดยสมมติว่าอัตราการผลิตออกของก๊าซเป็นฟังก์ชันเดลตา ความแตกต่างของสัมประสิทธิ์การแพร่จริงและสัมประสิทธิ์การแพร่ที่คำนวณได้ ในที่นี้กำหนดให้ d_1 คือ แฟกเตอร์ความแตกต่าง (deviation factor) ซึ่งนิยามโดยสมการที่ 44

$$D_{eA,est} = d_1 D_{eA,real} \quad (44)$$

ดังนั้นจากสมการที่ 44 จะได้

$$\Delta_{D_{eA}} = d_1 - 1 \quad (45)$$

สมการที่ใช้ในการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซโดยวิธีเทียบโค้งแสดงดังสมการที่ 46

$$\frac{F_A}{N_{pA}} = \frac{D_{est}\pi}{\varepsilon_b L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp \left(- (n+0.5)^2 \pi^2 \frac{t D_{est}}{\varepsilon_b L^2} \right) \right\} \quad (46)$$

เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้ทำการจำลองสถานะที่อัตราการไหลขาเข้าฟังก์ชันที่ไม่ใช่เคลตาแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยมโดยใช้แบบจำลองไร้มิติ ดังนั้นสมการที่ใช้ในการเทียบเคียงในการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซสามารถเขียนในรูปตัวแปรไร้มิติได้ดังสมการที่ 47

$$F^*_{\text{A}} = d_1 \pi \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) \exp(-(n+0.5)^2 \pi^2 d_1 \tau) \quad (47)$$

จากสมการที่ 47 จะพบว่าค่า d_1 เป็นตัวบ่งชี้ถึงผลกระทบของอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ จากนั้นเราจะสามารถหาค่า $\Delta_{D_{eA}}$ นิยามความแตกต่าง

กรณีที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

เกณฑ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ระดับของการใช้งานได้ของฟังก์ชันเคลตา ใช้การเปรียบเทียบระหว่างค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจริง ($k_{A,real}$) และค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่คำนวณได้ซึ่งหาจากโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลองโดยสมมติให้อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเคลตา ($k_{A,est}$) โดยให้นิยามความแตกต่าง $\Delta_{k_A} = \frac{k_{A,est} - k_{A,real}}{k_{A,real}}$ เป็นปริมาณที่บ่งชี้ระดับการใช้งานได้ของฟังก์ชันเคลตา ถ้า Δ_{k_A} มีค่าใกล้เคียงศูนย์ จะถือว่าฟังก์ชันเคลตาสามารถใช้งานได้

วิธีการคำนวณ Δ_{k_A}

โดยปกติในทางปฏิบัติของการทดลองแบบ ก่อนที่จะหา k_A ผู้ทดลองจะทราบ D_{eA} ของก๊าซทำปฏิกิริยาก่อน จากการทดลองที่มีเพียงการแพร่ของก๊าซเฉื่อย D_{eA} ของก๊าซทำปฏิกิริยาสามารถคำนวณจาก D_{eA} ของก๊าซเฉื่อย โดยใช้สมการ (1)

การหาค่า Δ_{k_A} สามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบใหญ่ๆด้วยกันคือ การวิเคราะห์โมเมนต์และการเทียบเคียง โดยที่การวิเคราะห์โมเมนต์จะแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ วิเคราะห์โดยใช้เวลาเฉลี่ยที่ก๊าซอยู่ในปฏิกรณ์ เป็นการเปรียบเทียบอัตราการไหลขาออกแบบรูปร่างและการใช้พื้นที่ได้โค้งอัตราการไหลขาออก เป็นการเปรียบเทียบโค้งอัตราการไหลขาออกแบบขนาด และการเทียบเคียงแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือการเทียบเคียงแบบขนาดและรูปร่างและการเทียบเคียงแบบรูปร่าง

1. การวิเคราะห์โมเมนต์

1.1 วิธีวิเคราะห์โดยใช้เวลาเฉลี่ยที่กักอยู่ในปฏิกรณ์ (mean residence time expression)

ปฏิกรณ์แบบชนิดสามโซนและโซนบางจะไม่มีวิธีวิเคราะห์นี้ในการแปลผล เนื่องจากอยู่นอกเหนือขอบเขตที่ทำการศึกษา การหา Δ_{k_A} โดยใช้นิพจน์ของเวลาเฉลี่ยที่กักอยู่ในปฏิกรณ์เป็นการเทียบเคียงอัตราการไหลขาออกเพียงรูปร่าง

กรณีที่อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตาโดยที่กระบวนการภายในปฏิกรณ์มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ค่าของ τ_{res} เป็นดังนี้ (Gleaves *et al.*, 1997)

$$\text{ฟังก์ชันเดลตา : } \tau_{res} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \quad (48)$$

ผลเฉลยของ $\tau_{res, nondelta}$ ในกรณีที่แทนฟังก์ชันขาเข้าด้วยฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่เดลตาแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยม แสดงดังสมการที่ (49)

$$\tau_{res, nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} + \frac{\tau_{open}}{3} \quad (49)$$

ในที่นี้จะสมมติว่าโค้งอัตราการไหลที่ทางออกที่ได้จากการคำนวณเมื่ออัตราการไหลขาเข้าไม่เป็นฟังก์ชันเดลตาเป็นโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลองจากสมการที่ (44) จะได้

$$d_1 = \frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} \quad (50)$$

นำค่า $\tau_{res,nondelta}$ แทนลงใน (48) จะได้

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,est} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,est} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}} \quad (51)$$

เมื่อ $k_{A,est}^* \equiv k_{A,est} \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}} \quad (52)$

ดังนั้นจากสมการที่ (51) และ (52) จะได้

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{d_1}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{d_1}}} \quad (53)$$

จากสมการที่ (49)

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{k_{A,real}^*}}{2 \sqrt{k_{A,real}^*}} + \frac{\tau_{open}}{3} \quad (54)$$

เมื่อเราทราบค่า $\tau_{res,nondelta}$ จากการคำนวณ ในสมการที่ (54) นำไปแทนในสมการที่ (53) จะสามารถหาค่า $k_{A,est}^*$ ได้ และค่า d_1 เป็นค่าที่ได้จากการคำนวณในขั้นตอนกระบวนการแพร่ ดังนั้น จะสามารถหาค่า Δ_{k_A} จากนิยามความแตกต่าง

1.2 วิธีวิเคราะห์โดยใช้พื้นที่ได้ไค้งอัตราการไหลขาออก (conversion expression)

ในการหา Δ_{k_A} โดยใช้พื้นที่ได้ไค้งอัตราการไหลขาออก คือการเปรียบเทียบไค้งอัตราการไหลขาออกแบบขนาด

1.2.1 วิธีวิเคราะห์โดยใช้พื้นที่ได้ไค้งอัตราการไหลขาออกของปฏิกรณ์แบบชนิด

หนึ่งโซน

สำหรับฟังก์ชันเดลตาและที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตาสามารถพิสูจน์ได้ว่า

ฟังก์ชันเดลตา:
$$M_{0,delta}^* = 1 - X = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \epsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \quad (55)$$

ฟังก์ชันที่ไม่ใช่เดลตา:
$$M_{0,nondelta}^* = 1 - X = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,est} \cdot \epsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}} \quad (56)$$

การหา $k_{A,est}$ ใช้วิธีหาจาก X และจากนิยามของ $X_{delta} = X_{nondelta}$ จะพิสูจน์ได้ว่า

$$\frac{k_{A,est}}{k_{A,real}} = \frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} \quad (57)$$

จากสมการ (57) จะได้ว่า (วิธีการคำนวณโดยละเอียดแสดงในภาคผนวก ง)

$$\Delta_{k_A} = \Delta_{D_{eA}} \quad (58)$$

สมการที่ (58) แสดงว่า Δ_{k_A} มีค่าเท่ากับ $\Delta_{D_{eA}}$ ในขั้นตอนที่หาสัมประสิทธิ์การแพร่ (ยุทธจักร ,2548)

1.2.2 วิเคราะห์โดยใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออกของปฏิกรณ์แบบชนิด

สามโซน

โค้งอัตราการไหลที่ทางออกที่ได้จากการคำนวณเมื่ออัตราการไหลขาเข้าไม่เป็นฟังก์ชันเดลตาเป็นโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลอง สำหรับฟังก์ชันเดลตาและที่ไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตาสามารถพิสูจน์ได้ว่า

ฟังก์ชันเดลตา:

$$M_{0,delta}^* = 1 - X = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,real} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}} + \frac{D_{eA,real}^{II} L_3}{D_{eA,real}^{III} L_2}} \sqrt{\frac{k_{A,real} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}}} \sinh \sqrt{\frac{k_{A,real} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}}}} \quad (59)$$

ฟังก์ชันที่ไม่ใช่เคตา:

$$M_{0,nondelta}^* = 1 - X = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,est} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,est}^{II}} + \frac{D_{eA,est}^{II} L_3}{D_{eA,est}^{III} L_2}} \sqrt{\frac{k_{A,est} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,est}^{II}}} \sinh \sqrt{\frac{k_{A,est} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,est}^{II}}}} \quad (60)$$

เมื่อ $\varepsilon_b^I = \varepsilon_b^{II} = \varepsilon_b^{III}$ และ $D_{eA}^I = D_{eA}^{II} = D_{eA}^{III}$

การหา $k_{A,est}$ ใช้วิธีหาจาก X และจากนิยามของ $X_{delta} = X_{nondelta}$ จะพิสูจน์ได้ว่า

$$\frac{k_{A,est}}{k_{A,real}} = \frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} \quad (61)$$

จากสมการ (61) จะได้ว่า (วิธีการคำนวณโดยละเอียดแสดงในภาคผนวก ง)

$$\Delta_{k_A} = \Delta_{D_{eA}} \quad (62)$$

สมการที่ (62) แสดงว่า Δ_{k_A} มีค่าเท่ากับ $\Delta_{D_{eA}}$ ในขั้นตอนที่หาสัมประสิทธิ์การแพร่ เช่นเดียวกับในปฏิกรณ์แบบชนิดหนึ่งโซน

2. วิธีการเทียบโค้ง

การเทียบโค้งแบบขนาดและรูปร่าง (fitting of exit flow curves) และการเทียบโค้งแบบรูปร่าง (fitting of normalized response) ความแตกต่างของทั้ง 2 วิธีนี้คือ วิธีการเทียบโค้งแบบขนาดและรูปร่าง ผู้วิจัยต้องอาศัยการสอบเทียบ (calibration) ซึ่งยุ่งยาก ส่วนวิธีการเทียบโค้งแบบรูปร่างนั้นจะเลียนแบบวิธีทดลองจริง กล่าวคือในการแปลงโค้งตอบสนองที่ได้จากการทดลองให้เป็นโค้งอัตราการใช้ ผู้วิจัยจึงมักหลีกเลี่ยง การเทียบโค้ง จึงทำโดยการเปรียบเทียบรูปร่างซึ่งทำ

โดยการทำให้พื้นที่ของโค้งอัตราการไหลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์และโค้งอัตราการไหลที่ได้จากการทดลองเท่ากันก่อนแล้วจึงทำการเปรียบเทียบ

2.1 วิธีเทียบโค้งแบบขนาดและรูปร่าง (fitting of exit flow curves)

การเทียบโค้งโดยใช้ผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ที่แสดงดังสมการที่ 63 ซึ่งได้จากการแปลงสมการที่ (19) ให้อยู่ในรูปตัวแปรไร้มิติ

$$F^*_{\text{A}} = d_1 \pi \exp(-k^*_{\text{A},\text{est}} \tau) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) \exp(-(n+0.5)^2 \pi^2 d_1 \tau) \quad (63)$$

ค่า d_1 ที่ปรากฏในสมการที่ (63) เป็นผลลัพธ์จากขั้นตอนกระบวนการแพร่

ดังนั้นจะสามารถหาค่า $k^*_{\text{A},\text{est}}$ จากวิธีเทียบโค้ง และจากนิยามความแตกต่างจะสามารถหาค่า $\Delta_{k_{\text{A}}}$ ได้ เนื่องจากกรณีที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งค่าของพื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออกของกราฟนั้นคือค่าโมเมนต์อันดับศูนย์ $(1 - X_{\text{A}})$ ดังนั้นค่าพื้นที่ใต้โค้งจะมีค่าไม่เท่ากับ 1 การเทียบโค้งแบบขนาดและรูปร่าง คือการนำโค้งอัตราการไหลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เทียบกับโค้งอัตราการไหลที่ได้จากการทดลอง โดยสมมติให้อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา

2.2 วิธีเทียบโค้งแบบรูปร่าง (fitting of normalized responses)

ในทำนองเดียวกันกับวิธีเทียบโค้ง แบบขนาดและรูปร่าง เนื่องจากกรณีที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งค่าของพื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออกของกราฟนั้นคือค่าโมเมนต์อันดับศูนย์ ดังนั้นค่าพื้นที่ใต้โค้งจะมีค่าไม่เท่ากับหนึ่ง การเทียบโค้งแบบรูปร่างเป็นการทำให้ค่าพื้นที่ใต้โค้งมีค่าเท่ากับหนึ่ง ก่อนที่จะทำการเทียบโค้งอัตราการไหลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์กับโค้งอัตราการไหลที่ได้จากการทดลอง โดยสมมติให้อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา