

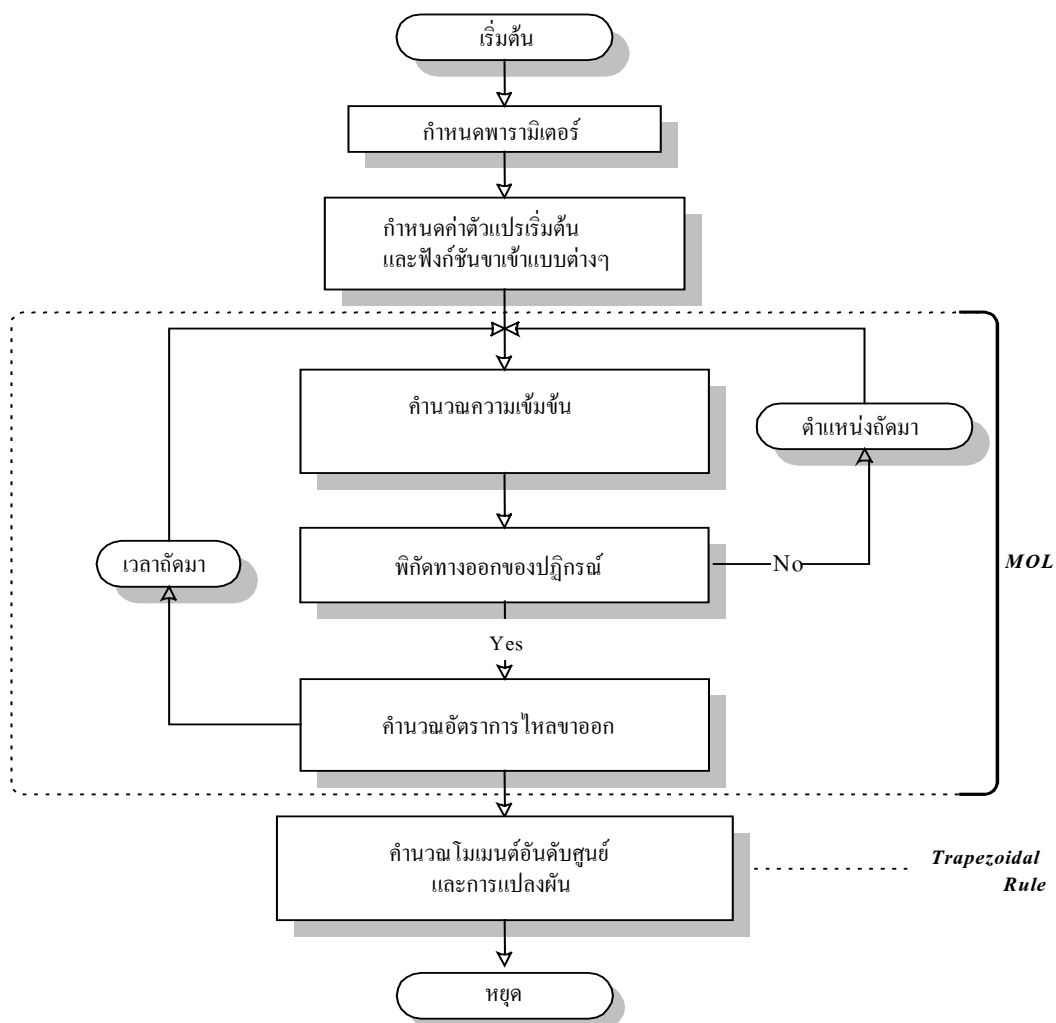
ภาคผนวก ข

ขั้นตอนการคำนวณและระเบียบวิธี MOL (method of lines)

ขั้นตอนการคำนวณ

ขั้นตอนการคำนวณโดยรวมแสดงในภาพผนวกที่ ข 1 การคำนวณเริ่มโดยกำหนดพารามิเตอร์ของระบบ ต่อจากนั้นจึงกำหนดค่าสถานะเริ่มต้นของความเข้มข้นในวัฏภาคก๊าซ แล้วจึงกำหนดฟังก์ชันสำหรับอธิบายอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซว่าเป็นฟังก์ชันเดลตา ฟังก์ชันสามเหลี่ยม หลังจากนั้นหาผลเฉลยของสมการอนุพันธ์ย่อยของแบบจำลองด้วยระเบียบวิธี MOL (ซึ่งอธิบายรายละเอียดในหัวข้อถัดไปในภาคผนวก ข) โดยผลลัพธ์ที่ได้จากการหาผลเฉลยจะเป็นค่าเชิงตัวเลขของความเข้มข้นซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพิกัดเวลาและพิกัดระยะทางในแนวแกนปฏิกิริยา เมื่อสิ้นสุดการคำนวณในแต่ละช่วงเวลา จะนำค่าความเข้มข้นของตำแหน่งบริเวณทางออกของปฏิกรณ์มาคำนวณหาอัตราการไหลขาออกที่เวลาดังกล่าว โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลขาออกและอนุพันธ์ของความเข้มข้นของก๊าซทำปฏิกิริยาเทียบกับพิกัดระยะทางในแนวแกน ต่อจากนั้นทำการวิเคราะห์โมเมนต์ของระบบ โดยสามารถหาค่าโมเมนต์อันดับศูนย์และการแปลงผันของระบบได้ด้วยวิธีการหาพื้นที่ใต้โค้งความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลขาออกและเวลาด้วยเหตุที่ในการวิจัยได้แบ่งขนาดของช่วงเวลาที่ละเอียดมาก ดังนั้นจึงเพียงพอต่อการหาพื้นที่ใต้โค้งด้วยวิธีการของกฎสี่เหลี่ยมคางหมู (Trapezoidal rule) หลังจากนั้นจึงสิ้นสุดการคำนวณ

ในงานวิจัยนี้กำหนดความสัมพันธ์ตามจุดในพิกัดตามแนวแกนประกอบด้วย 1000 ช่วง และช่วงเวลาไร้มิติเท่ากับ 0.001 ซึ่งเป็นค่าตัวเลขที่ละเอียดพอต่อการให้ผลลัพธ์จากการคำนวณที่ถูกต้องและเป็นค่าตัวเลขที่ไม่ต้องใช้ระยะเวลาในการจำลองแบบนานจนเกินไปซึ่งเหมาะสมกับระยะเวลาที่ใช้ในการจำลองแบบ

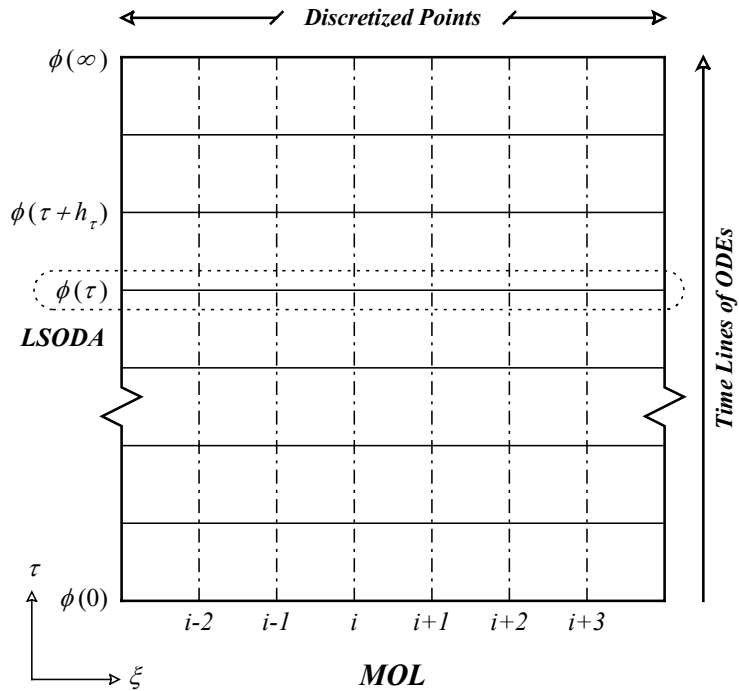


ภาพผนวกที่ ข 1 ขั้นตอนการจำลองแบบการทดลองผลตอบสนองแบบ

ระเบียบวิธี MOL (method of lines)

1. วิธีเชิงตัวเลขในการหาผลเฉลยของตัวแปร

แบบจำลองการทดลองผลตอบแทนแบบเป็นปัญหาค่าขอบ (boundary value problem, BVP) ประเภทหนึ่ง ในการวิจัยจึงใช้ระเบียบวิธี MOL (method of lines) ในการหาผลเฉลย ซึ่งทำโดยเปลี่ยนอนุพันธ์ย่อยที่เทียบกับพิกัดในแนวแกนปฏิกรณ์ให้เป็นความสัมพันธ์ตามจุด (discretized) ในขณะที่ยังคงความต่อเนื่องของอนุพันธ์ที่เทียบกับพิกัดเวลาไว้เช่นเดิม (Hanna and Sandall, 1995) การเปลี่ยนอนุพันธ์ที่มีความต่อเนื่องให้เป็นความสัมพันธ์ตามจุดในการวิจัยนี้ใช้ระเบียบวิธีผลต่างสี่เหลี่ยม (finite difference method) แบบผลต่างกึ่งกลาง (central difference) เพื่ออธิบายพฤติกรรมภายในปฏิกรณ์ และแบบผลต่างไปข้างหน้า (forward difference) หรือผลต่างย้อนกลับ (backward difference) เพื่ออธิบายพฤติกรรมของสภาวะขอบที่พิกัดต่างๆ ผลที่ได้จากการหาความสัมพันธ์ตามจุด ทำให้เกิดระบบสมการเชิงอนุพันธ์สามัญอันดับที่หนึ่งเทียบกับเวลา ที่เป็นปัญหาค่าเริ่มต้น (initial value problem, IVP)



ภาพผนวกที่ ข 2 แนวทางการจำลองแบบ

ระเบียบวิธี MOL ที่กล่าวมามีแนวทางการจำลองแบบดังแสดงในภาพผนวกที่ ข 2 โดยจะหาผลเฉลยไปที่ละช่วงของพิคัดเวลา (time step, h_τ) และในแต่ละช่วงของพิคัดเวลา แบบจำลองที่มีลักษณะเป็นความสัมพันธ์แบบจุดจะถูกหาผลเฉลยทั้งระบบสมการ โดยจะถูกกระทำผ่านโปรแกรมย่อย LSODA (Petzold and Hindmarsh, 1997)

การสร้างความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

การนำระเบียบวิธี MOL มาใช้หาผลเฉลย จำเป็นต้องมีความรู้ความเข้าใจในพื้นฐานของระเบียบวิธีผลต่างสืบเนื่อง เพื่อใช้ในการเปลี่ยนปัญหาค่าขอบให้เป็นระบบปัญหาค่าเริ่มต้น โดยอาศัยการประมาณอนุพันธ์ย่อยด้วยอนุกรมเทย์เลอร์ (Taylor series) เมื่อโดเมน Ω อยู่บนระนาบ $\xi - \tau$ และ $(\xi_i, \tau) \in \Omega$ ในขณะที่ $(\xi_i, \tau) = (\xi_0 + ih_\xi, \tau)$ จากอนุกรมเทย์เลอร์สำหรับฟังก์ชันต่อเนื่อง $\phi(\xi, \tau)$

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

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

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

ผลต่างแบบตรงกลาง สำหรับอนุพันธ์อันดับที่ 2

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

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

การประมาณอนุพันธ์ย่อยอันดับหนึ่งด้วยผลต่างแบบไปข้างหน้า จากอนุกรมเทย์เลอร์ในสมการที่ (ข-1) ได้ว่า

ผลต่างแบบไปข้างหน้า สำหรับอนุพันธ์อันดับที่ 1

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

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

การประมาณอนุพันธ์ย่อยอันดับที่หนึ่งด้วยผลต่างแบบย้อนกลับ จากอนุกรมเทย์เลอร์ในสมการที่ (ข-2) ได้ว่า

ผลต่างแบบย้อนกลับ สำหรับอนุพันธ์อันดับที่ 1

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

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

เมื่อ h_ξ คือระยะห่างระหว่างพิกัดในแนวแกนของปฏิกรณ์ โดยการประมาณอนุพันธ์ย้อนอันดับที่สองด้วยผลต่างแบบตรงกลางจะมีค่าความผิดพลาดจากการตัดปลาย (truncation error) เท่ากับ $O(h_\xi^2)$ หรืออาจกล่าวได้ว่าความผิดพลาดของการประมาณอนุพันธ์อันดับที่สองนี้ขึ้นกับกำลังสองของช่วงพิกัดในแนวแกน (ξ -stepsize, h_ξ) ดังนั้นแบบจำลองการทดลองผลตอบสนองแบบสามารถแสดงความสัมพันธ์ตามจุดของทั้งระบบสมการ โดยอาศัยการประมาณอนุพันธ์ย้อนอันดับที่สองดังแสดงในสมการที่ (ข-3) ร่วมกับหลักการของระเบียบวิธี MOL จะได้ระบบสมการความสัมพันธ์ตามจุดที่อธิบายพฤติกรรมที่เกิดขึ้นภายในปฏิกรณ์แบบ

การสร้างความสัมพันธ์ตามจุดของแบบจำลองการทดลองผลตอบสนองแบบ เพื่อให้ได้มาซึ่งผลเฉลยเชิงตัวเลข จำเป็นต้องสร้างความสัมพันธ์ตามจุดของทั้งสมการหลักที่ใช้ในการอธิบายระบบ และสมการของเงื่อนไขต่างๆ แสดงรายละเอียดดังนี้

ความสัมพันธ์ตามจุดของแบบจำลองแบบชนิดหนึ่งโซน

การทดลองทำโดยอาศัยปฏิกรณ์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นอนุภาคของแข็งเฉื่อย (กรณีการแพร่) เต็มปฏิกรณ์ พฤติกรรมที่ปรากฏภายในปฏิกรณ์แบบ สามารถอธิบายด้วยระบบสมการอนุพันธ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยาดังนี้

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (\text{ข-6})$$

ในกรณีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง ที่บรรจุด้วยอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเต็มปฏิกรณ์ แสดงด้วยความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

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

ความสัมพันธ์ตามจุดของแบบจำลองแท่งชนิดสามโซน

สมการอนุรักษ์มวลไร้มิติในโซนการแพร่ (โซน *I* และ *III*) ซึ่งบรรจุด้วยอนุภาคของแข็งเฉื่อย แสดงด้วยความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

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

สมการอนุรักษ์มวลไร้มิติในโซนการเร่งปฏิกิริยา (โซน *II*) ที่บรรจุด้วยอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงด้วยความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

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

สภาวะเริ่มต้น และสภาวะขอบที่อธิบายการทดลองผลตอบแทนของแท่งแสดงดังนี้

$$\text{สภาวะเริ่มต้น :} \quad \tau = 0, \quad C_A^* = 0 \quad (\text{ข-7})$$

$$\text{สภาวะขอบ :} \quad \xi = 0, \quad -\frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = \delta(\tau - 0^+) \quad (\text{ข-8})$$

$$\xi = 0, \quad -\frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} = X(\tau) \quad (\text{กรณีที่ฟังก์ชันขาเข้าไม่ใช่เดลตา}) \quad (\text{ข-9})$$

$$\xi = 1, \quad C_A^* = 0 \quad (\text{ข-10})$$

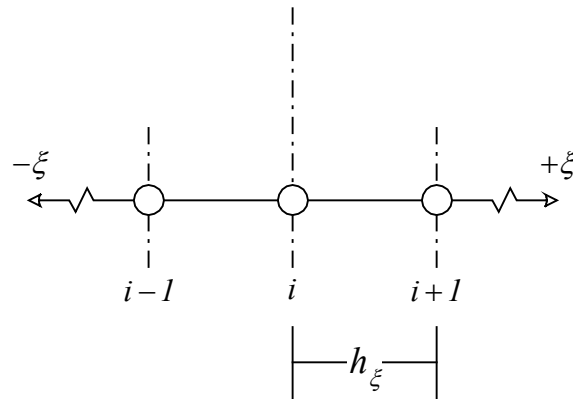
สำหรับความสัมพันธ์ของอัตราการไหลขาออกไร้มิติ โมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการไหลขาออกไร้มิติ แสดงดังต่อไปนี้

อัตราการไหลขาออกไร้มิติ :
$$F_A^* = - \left. \frac{\partial C_A^*}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \quad (\text{ข-11})$$

การจำลองแบบการทดลองผลตอบสนองแบบ จำเป็นต้องสร้างความสัมพันธ์ตามจุดเพื่อหาผลเฉลยเชิงตัวเลขที่พิกัดต่างๆ ของปฏิกรณ์ และที่เวลาต่างๆ ดังนั้นการสร้างความสัมพันธ์ตามจุดของสมการอนุกรมมวล สำหรับการทดลองผลตอบสนองแบบ สร้างความสัมพันธ์ที่มีลักษณะแตกต่างกัน 3 กรณีคือ (1) ความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับพิกัดในแนวแกนปฏิกรณ์ (2) ความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับสถานะเริ่มต้นและ (3) ความสัมพันธ์ตามจุดสำหรับสถานะขอบ

1. ความสัมพันธ์ตามจุดของพิกัดในแนวแกนปฏิกรณ์

$$\left(\frac{dC_A^*}{d\tau} \right)_i = \frac{C_{A,i+1}^* - 2C_{A,i}^* + C_{A,i-1}^*}{h_\xi^2} - k_A^* C_{A,i}^* \quad (\text{ข-12})$$



ภาพผนวกที่ ข 3 ความสัมพันธ์ตามจุดของพิกัดในแนวแกนของปฏิกรณ์แบบ

2. ความสัมพันธ์ตามจุดของสถานะเริ่มต้น

ที่เวลาเริ่มต้น :

$$\left(\frac{dC_A^*}{d\tau} \right)_{i=inlet} = 0 \quad (\text{ข-13})$$

หมายถึง ที่เวลาเริ่มต้นความเข้มข้นของก๊าซเป็นศูนย์ตลอดทั่วทั้งปฏิกรณ์

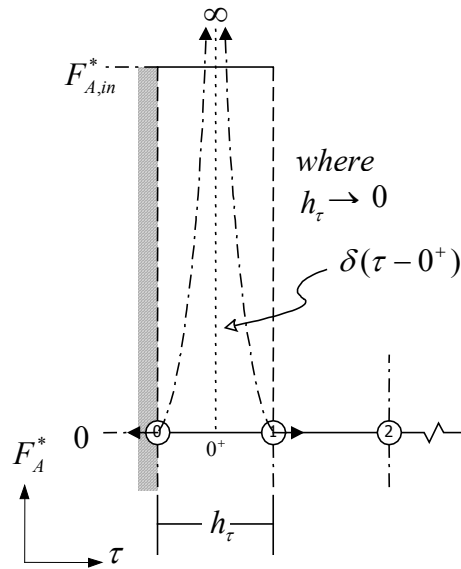
3. ความสัมพันธ์ตามจุดของสถานะขอบ

3.1 สถานะขอบที่ทางเข้าปฏิกรณ์

3.1.1 กรณีที่แทนอัตราการไหลขาเข้าด้วยฟังก์ชันเดลตา

นิยามของอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันเดลตาแสดงในสมการที่ (ข-14) และภาพผนวกที่ ข-4 แสดงความสัมพันธ์ตามจุดของอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันเดลตา โดยพื้นที่ภายในสี่เหลี่ยมที่แสดงในภาพผนวกที่ ข 4 มีค่าเท่ากับ 1

$$\int_0^1 F_{A,in}^* d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\tau - 0^+) d\tau \equiv 1 \quad (\text{ข-14})$$



ภาพผนวกที่ ข 4 ความสัมพันธ์ตามจุดของอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันเดลตา

จากสมการที่ (ข-14) และภาพผนวกที่ ข 4 ดังนั้น

$$F_{A,in}^* \cdot h_\tau = 1 \quad (\text{ข-15})$$

จากสมการ(ข-8) และ (ข-14) ความสัมพันธ์ตามจุดของ $F_{A,in}^*$ กับ C_A^* จึงเป็นดังนี้

$$F_{A,in}^* = \frac{C_{A,1}^* - C_{A,0}^*}{h_\xi} \quad (\text{ข-16})$$

แทนสมการ (ข-16) ลงในสมการ (ข-15) (ในงานวิจัยนี้ $h_\xi = h_\tau$)

$$C_{A,1}^* - C_{A,0}^* = \begin{cases} 1 & 0 \leq \tau_i \leq h_\tau \\ 0 & h_\tau < \tau_i \leq 1 \end{cases} \quad (\text{ข-17})$$

ดังนั้น สามารถสรุปสมการเชิงพีคัดที่อธิบายสภาวะขอบที่ทางเข้าปฏิกรณ์ คือ

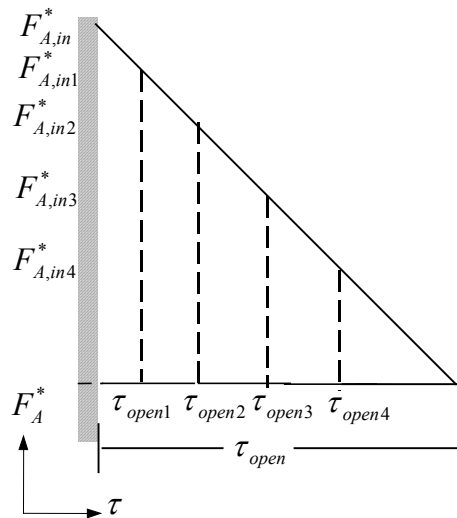
$$\left(\frac{d(C_{A,1}^* - C_{A,0}^*)}{d\tau} \right)_{i=inlet} = \begin{cases} 1 & 0 \leq \tau_i \leq h_\tau \\ 0 & h_\tau < \tau_i \leq 1 \end{cases} \quad (\text{ข-18})$$

3.1.2 กรณีที่แทนอัตราการไหลขาเข้าด้วยฟังก์ชันสามเหลี่ยม

$$\int_0^1 F_{A,in}^* d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} X(\tau) d\tau \equiv 1 \quad (\text{ข-19})$$

นิยามของอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันสามเหลี่ยมแสดงในสมการที่ (ข-19) และภาพผนวกที่ ข-5 แสดงความสัมพันธ์ตามจุดของอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันสามเหลี่ยม โดยพื้นที่ภายในสี่เหลี่ยมที่แสดงในภาพผนวกที่ ข-5 มีค่าเท่ากับ 1 ซึ่ง

$$\tau_{open} = \tau_{open1} + \tau_{open2} + \tau_{open3} + \tau_{open4} + \dots$$



ภาพผนวกที่ ข 5 ความสัมพันธ์ตามจุดของอัตราการไหลขาเข้าของก๊าซที่เป็นฟังก์ชันสามเหลี่ยม

จากสมการ (ข-19) และภาพผนวกที่ ข 5 ดังนั้น

$$F_{A,in1}^* \tau_{open1} + F_{A,in2}^* \tau_{open2} + F_{A,in3}^* \tau_{open3} + F_{A,in4}^* \tau_{open4} + \dots = 1 \quad (\text{ข-20})$$

ซึ่งหมายถึง พื้นที่รวมเท่ากับ ผลรวมของพื้นที่ย่อยแต่ละส่วน

$$A1 + A2 + A3 + A4 + = 1$$

ในที่นี้ $\tau_{open} = h_\tau$

จากสมการ(ข-9) และ (ข-20) ความสัมพันธ์ตามจุดของ $F_{A,in}^*$ กับ C_A^* จึงเป็นดังนี้

$$F_{A,in}^* = \frac{C_{A,1}^* - C_{A,0}^*}{h_\tau} \quad (ข-21)$$

แทนสมการ (ข-20) ลงในสมการ (ข-21) ได้

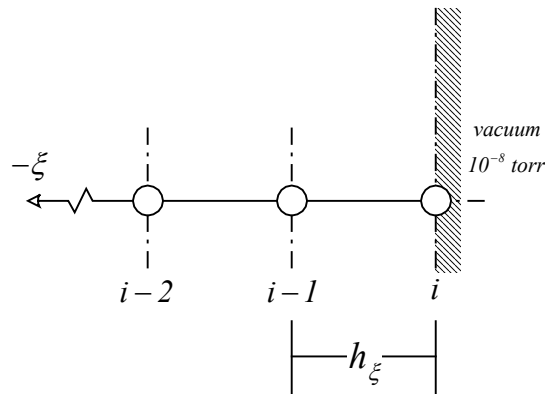
$$C_{A,1}^* - C_{A,0}^* = \begin{cases} A1 & 0 \leq \tau_{open1} \\ A2 & \tau_{open1} \leq \tau_{open2} \\ A3 & \tau_{open2} \leq \tau_{open3} \\ A4 & \tau_{open3} \leq \tau_{open4} \\ \\ 0 & \tau_{openi} \leq \tau \end{cases} \quad (ข-22)$$

ดังนั้น สามารถสรุปสมการเชิงฟังก์ชันที่อธิบายสภาวะขอบที่ทางเข้าปฏิกรณ์ คือ

$$\left(\frac{d(C_{A,1}^* - C_{A,0}^*)}{d\tau} \right)_{i=inlet} = \begin{cases} A1 & 0 \leq \tau_{open1} \\ A2 & \tau_{open1} \leq \tau_{open2} \\ A3 & \tau_{open2} \leq \tau_{open3} \\ A4 & \tau_{open3} \leq \tau_{open4} \\ \\ 0 & \tau_{openi} \leq \tau \end{cases} \quad (ข-23)$$

4. ความสัมพันธ์ตามจุดของอัตราไหลขาออกของก๊าซ

อัตราไหลขาออกจากสมการที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สามารถแสดงได้ในพจน์ของระเบียบวิธีเชิงตัวเลข



ภาพผนวกที่ ข 6 ความสัมพันธ์ตามจุดที่ทางออกของปฏิกรณ์แบบ
ที่ทางออกของปฏิกรณ์ $C_{A,i=\text{outlet}}^* \equiv 0$

(ข-24)

ด้วยข้อกำหนดของสมการที่ (ข-11) ทำให้สามารถเขียนสมการของอัตราไหลขาออกไร้มิติของการทดลองแบบได้ดังนี้

$$\bar{F}_A = -\frac{3\bar{C}_{A,i} - 4\bar{C}_{A,i-1} + \bar{C}_{A,i-2}}{2h_\xi} = \frac{1}{2h_\xi}(4\bar{C}_{A,i-1} - \bar{C}_{A,i-2}) \quad (\text{ข-25})$$