

ภาคผนวก ง

การหาผลเฉลยเชิงวิเคราะห์กรณีที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

การหาค่า $\tau_{res,nondelta}$ ของสำหรับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา

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

$$F_{A,delta}^*(s) = \frac{1}{\cosh \sqrt{s + \frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}} \quad (ง-1)$$

โมเมนต์อันดับศูนย์ (M_0^*) และโมเมนต์อันดับหนึ่ง (M_1^*) ของอัตราการไหลขาออกสามารถหาได้โดยใช้สมการที่ (ก-2) และสมการที่ (ก-3) หลังจากนั้น $\tau_{res,delta}$ หาได้โดยใช้สมการที่ (ก-4) และผลลัพธ์แสดงดังสมการที่ (ง-2)

$$\tau_{res,delta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \quad (ง-2)$$

สำหรับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา $\tau_{res,nondelta}$ สามารถหาได้จากรัตราการไหลขาออกของก๊าซในโดเมนของลาปลาซ ($F_{A,nondelta}^*(s)$) ซึ่งสามารถคำนวณหาได้โดยใช้ความสัมพันธ์ในสมการที่ (ก-6)

ต่อไปจะแสดงการคำนวณหา $\tau_{res,nondelta}$ ของฟังก์ชันที่ไม่ใช่เดลตาแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยม แทนสมการที่ (ง-1) และสมการที่ (ก-8) ลงในสมการที่ (ก-6) ได้

$$F_{A,nondelta}^* = \left(1 - \frac{\tau_{open} \cdot s}{3}\right) \cdot \frac{1}{\cosh \sqrt{s + \frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \quad (ง-3)$$

หาโมเมนต์อันดับศูนย์ (M_0^*) ได้และแสดงผลลัพธ์ดังสมการที่ (ง-4)

จากนิยามในสมการที่ (ค-2) สามารถหาโมเมนต์อันดับศูนย์ (M_0^*) ได้

$$M_0^* = \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \quad (จ-4)$$

สำหรับการหาโมเมนต์อันดับหนึ่ง (M_1^*) นั้นทำโดยใช้นิยามในสมการที่ (ค-3)

แทนค่า $F_{A,delta}^*$ จากสมการที่ (จ-1) และอนุพันธ์อันดับหนึ่งของ $F_{A,delta}^*$ และ $X(s)$ จากสมการที่ (ค-8) ได้

$$\begin{aligned} &= \left[\left(1 - \frac{\tau_{open} \cdot s}{3} \right) \cdot \frac{\sec h \sqrt{s + \frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}} \cdot \tanh \sqrt{s + \frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{s + \frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\tau_{open}}{3 \cdot \cosh \sqrt{s + \frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \right]_{s=0} \\ &= \left[\frac{\sec h \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}} \cdot \tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} + \frac{\tau_{open}}{3 \cdot \cosh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \right] \end{aligned}$$

ดังนั้นจึงสามารถหาโมเมนต์อันดับศูนย์ (M_1^*) ได้

$$M_1^* = \frac{\sec h \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}} \cdot \tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} + \frac{\tau_{open}}{3 \cdot \cosh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \quad (จ-5)$$

และหา $\tau_{res, nondelta}$ ได้

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} + \frac{\tau_{open}}{3} \quad (ง-6)$$

เนื่องจาก $X(s)$ ของฟังก์ชันขาเข้าแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยม ดังที่แสดงในสมการที่ (ก-8) เป็นฟังก์ชันของช่วงเวลาเปิดของวาล์วพัลส์ $\tau_{res,nondelta}$ ซึ่งแสดงในสมการที่ (ง-6) จึงเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับช่วงเวลาเปิดของวาล์วพัลส์

ดังนั้นผลเฉลยของ $\tau_{res,nondelta}$ ในกรณีที่แทนฟังก์ชันขาเข้าด้วยฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่เดลตาแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยม นั้นแสดงดังสมการที่ (ง-7) ตามลำดับ

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} + \frac{\tau_{open}}{3} \quad (ง-7)$$

การหาค่า Δ_{k_A} ของสำหรับกรณีที่อัตราการไหลขาเข้าไม่ใช่ฟังก์ชันเดลตา

วิธีวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออก (M_0^*)

วิธีวิเคราะห์โดยใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออกของปฏิกรณ์แบบชนิดหนึ่ง

โชน

จากความสัมพันธ์ที่ว่า $X_{delta} = X_{nondelta}$

$$1 - M_{0,delta}^* = 1 - M_{0,nondelta}^* \quad (ง-8)$$

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

แทนสมการที่ (ง-4) ลงในสมการที่ (ง-8) ได้

$$1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \epsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,est} \cdot \epsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}} \quad (ง-9)$$

ดังนั้น

$$\frac{k_{A,real} \cdot \epsilon_b L^2}{D_{eA,real}} = \frac{k_{A,est} \cdot \epsilon_b L^2}{D_{eA,est}}$$

และ

$$\frac{k_{A,est}}{k_{A,real}} = \frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} \quad (ง-10)$$

จากสมการที่ (ง-10) จะได้ว่า

ดังนั้น

$$\Delta_{k_A} = \Delta_{D_{eA}}$$

วิธีวิเคราะห์โดยใช้พื้นที่ใต้โค้งอัตราการไหลขาออกของปฏิกรณ์แบบชนิดสามโซน

จากความสัมพันธ์ที่ว่า $X_{delta} = X_{nondelta}$

$$1 - M_{0,delta}^* = 1 - M_{0,nondelta}^* \quad (ง-11)$$

สำหรับปฏิกรณ์แบบชนิดสามโซนจะได้โมเมนต์อันดับศูนย์ (M_0^*)

$$M_{0,delta}^* = 1 - X = 1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,real} \epsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}}} + \frac{D_{eA,real}^{II} L_3}{D_{eA,real}^{III} L_2} \sqrt{\frac{k_{A,real} \epsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}}} \sinh \sqrt{\frac{k_{A,real} \epsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}}}} \quad (ง-12)$$

$$1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,real} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}} + \frac{D_{eA,real}^{II} L_3}{D_{eA,real}^{III} L_2}} \sqrt{\frac{k_{A,real} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}}} \sinh \sqrt{\frac{k_{A,real} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,real}^{II}}}} =$$

$$1 - \frac{1}{\cosh \sqrt{\frac{k_{A,est} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,est}^{II}} + \frac{D_{eA,est}^{II} L_3}{D_{eA,est}^{III} L_2}} \sqrt{\frac{k_{A,est} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,est}^{II}}} \sinh \sqrt{\frac{k_{A,est} \varepsilon_b^{II} L_2^2}{D_{eA,est}^{II}}}} \quad (ง-13)$$

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

ดังนั้น

$$\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}} = \frac{k_{A,est} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}$$

และ

$$\frac{k_{A,est}}{k_{A,real}} = \frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} \quad (ง-14)$$

จากสมการที่ (ง-14) จะได้ว่า

ดังนั้น

$$\Delta_{k_A} = \Delta_{D_{eA}}$$

วิธีเทียบเคียง

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

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_A C_A \quad (ง-15)$$

เมื่อ k_A = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (ลบ.ชม.ของก๊าซ / โมล วินาที)

$$S_v = \text{พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา(ซ.ม.}^{-1}\text{)}$$

$$a_s = \text{ความเข้มข้นของแอกทีฟไซต์}$$

ดังนั้นสมการอนุรักษ์มวลของก๊าซทำปฏิกิริยา สามารถแสดงในพจน์ของตัวแปรไร้มิติ (dimensionless variables) ได้ดังนี้

$$\frac{\partial C_A^*}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_A^*}{\partial \xi^2} - k_A^* C_A^* \quad (\text{ง-16})$$

โดยกำหนดให้

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

การหาผลเฉลยของแบบจำลองนี้ทำได้โดยวิธีแยกตัวแปร (separation of variables) ซึ่งผลเฉลยที่ได้แสดงโดยสมการที่ (ง-17)

$$F_A^* = \pi \exp(-\bar{k}\tau) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \tau\right) \right\} \quad (\text{ง-17})$$

หรือ

$$\frac{F_A}{N_{pA}} = \frac{D_{eA} \pi}{\varepsilon_b L^2} \exp(-kt) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2}\right) \right\} \quad (\text{ง-18})$$

การเทียบเคียงโดยใช้ผลเฉลยเชิงวิเคราะห์แสดงดังสมการที่ (ง-19) ซึ่งได้จากการแปลงสมการที่ (ง-18) ให้อยู่ในรูปตัวแปรไร้มิติ

$$F_A^* = d_1 \pi \exp(-k_{A,est}^* \tau) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) \exp\left(-(n+0.5)^2 \pi^2 d_1 \tau\right) \quad (\text{ง-19})$$

ค่า d_1 ที่ปรากฏในสมการที่ (ง-19) เป็นผลลัพธ์จากขั้นตอนกระบวนการแพร่

ดังนั้นจะสามารถหาค่า $k_{A,est}^*$ จากวิธีเทียบเคียง และจากนิยามในสมการที่ (45) จะสามารถหาค่า Δ_{k_A} ได้

เนื่องจากกรณีที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งค่าของพื้นที่ได้ไค้งอัตราการไหลขาออกของกราฟนั้นคือค่าโมเมนต์อันดับศูนย์ $(1 - X_A)$ ดังนั้นค่าพื้นที่ได้ไค้งจะมีค่าไม่เท่ากับ 1 การเทียบไค้งแบบขนาดและรูปร่าง คือการนำไค้งอัตราการไหลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์กับ ไค้งอัตราการไหลที่ได้จากการทดลองโดยสมมติให้อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา

วิธีเทียบไค้ง แบบรูปร่าง

ในทำนองเดียวกันกับวิธีเทียบไค้ง แบบขนาดและรูปร่าง เนื่องจากกรณีที่มีปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งค่าของพื้นที่ได้ไค้งอัตราการไหลขาออกของกราฟนั้นคือค่าโมเมนต์อันดับศูนย์ $(1 - X_A)$ ดังนั้นค่าพื้นที่ได้ไค้งจะมีค่าไม่เท่ากับ 1 การเทียบไค้งแบบรูปร่าง เป็นการทำให้ค่าพื้นที่ได้ไค้งมีค่าเท่ากับ 1 ก่อนที่จะทำการเปรียบเทียบไค้งอัตราการไหลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์กับไค้งอัตราการไหลที่ได้จากการทดลองโดยสมมติให้อัตราการไหลขาเข้าเป็นฟังก์ชันเดลตา เพื่อทำการเปรียบเทียบแต่เพียงรูปร่างของกราฟเท่านั้น

วิธีวิเคราะห์เชิงปริมาณโดยใช้เวลาเฉลี่ยที่กักอยู่ในปฏิกรณ์ (ปฏิกรณ์แทปชนิดสามโซน และโซนบางจะไม่มีวิธีวิเคราะห์นี้ในการแปลผล)

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

$$\text{ฟังก์ชันเดลตา :} \quad \tau_{res} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} \quad (\text{ง-20})$$

ผลเฉลยของ $\tau_{res, nondelta}$ ในกรณีที่แทนฟังก์ชันขาเข้าด้วยฟังก์ชันขาเข้าที่ไม่ใช่เดลตาแบบฟังก์ชันสามเหลี่ยม แสดงดังสมการที่ (ง-21)

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,real} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}}}} + \frac{\tau_{open}}{3} \quad (ง-21)$$

ในที่นี้จะสมมติว่าโค้งอัตราการไหลที่ทางออกที่ได้จากการคำนวณเมื่ออัตราการไหลขาเข้าไม่เป็นฟังก์ชันเดลตาเป็นโค้งอัตราการไหลขาออกที่ได้จากการทดลอง จากสมการที่ (31) จะได้

$$d_1 = \frac{D_{eA,est}}{D_{eA,real}} \quad (ง-22)$$

นำค่า $\tau_{res,nondelta}$ แทนลงใน (ง-20) จะได้

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,est} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,est} \cdot \varepsilon_b L^2}{D_{eA,est}}}} \quad (ง-23)$$

เมื่อ

$$k_{A,est}^* \equiv k_{A,est} \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA,real}} \quad (ง-24)$$

ดังนั้นจากสมการที่ (ง-23) และ (ง-24) จะได้

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{d_1}}}{2 \sqrt{\frac{k_{A,est}^*}{d_1}}} \quad (ง-25)$$

จากสมการที่ (56)

$$\tau_{res,nondelta} = \frac{\tanh \sqrt{k_{A,real}^*}}{2\sqrt{k_{A,real}^*}} + \frac{\tau_{open}}{3} \quad (ง-26)$$

เมื่อเราทราบค่า $\tau_{res,nondelta}$ จากการคำนวณ ในสมการที่ (ง-26) นำไปแทนในสมการที่ (ง-25) จะสามารถหาค่า $k_{A,est}^*$ ได้ และค่า d_1 เป็นค่าที่ได้จากการคำนวณในขั้นตอนกระบวนการแพร่

ดังนั้น จากนิยามของ Δ_{k_A} จะได้ผลเฉลยของ Δ_{k_A} สำหรับฟังก์ชันขาเข้าแบบ ฟังก์ชันสามเหลี่ยม