

ผลกระทบของความไม่สม่ำเสมอของ อุณหภูมิในปฏิกรณ์แท่งต่อการหา พารามิเตอร์การถ่ายโอนและจลนศาสตร์

ชูใจ กิตติสุรินทร์¹⁾ และผิงผาย พรรณวดี²⁾

¹⁾ นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

²⁾ อาจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

บทคัดย่อ

แท่งเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาจลนศาสตร์เคมีของการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งและตัวทำปฏิกิริยาเป็นก๊าซ ตัวแปรที่วัดได้จากการทดลองแท่งคืออัตราการไหลของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์ การหาค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนของก๊าซและจลนศาสตร์เคมีจากการทดลองต้องอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่อธิบายปรากฏการณ์ในปฏิกรณ์ แบบจำลองที่ใช้ทั่วไปสมมติให้อุณหภูมิภายในปฏิกรณ์สม่ำเสมอเท่ากันทุกจุด งานวิจัยนี้ศึกษาถึงผลของความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์แท่งที่มีต่อการหาสัมประสิทธิ์การแพร่ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้น โดยการจำลองแบบเชิงตัวเลข ผลลัพธ์ที่ได้จากงานวิจัยนี้แสดงว่าการกระจายของอุณหภูมิที่ไม่สม่ำเสมอในปฏิกรณ์แท่งมีผลน้อยมากต่อการหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่หาได้จากอัตราการไหลขาออกเมื่อสมมติให้อุณหภูมิสม่ำเสมอ ในส่วนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาพบว่า ความคลาดเคลื่อนมีค่าได้มาก และมีแนวโน้มมากขึ้น เมื่อค่าพลังงานกระตุ้นมีค่ามากขึ้น อย่างไรก็ตาม ความคลาดเคลื่อนของพลังงานกระตุ้นมีค่าน้อย เมื่อการแปลงผันมีค่าน้อยเกินไป ในกรณีที่ค่าพลังงานกระตุ้นตั้งแต่ 25 kJ/mol ขึ้นไป ค่าเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนจะมีค่าไม่เกิน 17% ตลอดช่วงโดเมนของการแปลงผันระหว่าง 0.01-0.99

Effect of Non-Uniform Temperature Distribution in the TAP Reactor on Determination of Transport and Kinetic Parameters

Chujai Kittisurin¹⁾ and Phungphai Phanawadee²⁾

¹⁾ Master Student Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University

²⁾ Lecturer Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University

Abstract

TAP (Temporal Analysis of Products) is a technique for kinetic study of a heterogeneous catalytic system with solid catalyst and reactive gases. In TAP experiment, the detected variable is the gas exit flow from the reactor. Determination of transport and kinetic parameters is performed using mathematical models that describe the phenomena in the reactor. Typically, a uniform temperature distribution in the reactor is assumed. In this paper, the effect of non-uniform temperature distribution in the reactor on determination of diffusion coefficient, rate constant and activation energy is reported. Numerical simulation shows that the non-uniform temperature distribution slightly affects the determination of the diffusion coefficient. The error of the determined rate constant can be large and is increased with activation energy. However the error of the activation energy is small when the conversion is not too low. For activation energy of 25 kJ/mol or larger, the error of activation energy does not exceed 17% throughout the domain of conversion between 0.01 to 0.99.

บทนำ

แทป (TAP : temporal analysis of products) เป็นเทคนิคที่ได้รับการยอมรับในการศึกษาจลนศาสตร์เคมี (chemical kinetics) ในระบบปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีตัวทำปฏิกิริยาเป็นก๊าซและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง [Gleaves, J.T., Yablonskii, G.S., Phanawadee, P. and Schuurman, Y. 1997., Gleaves, J.T., Ebner, J.R., and Kuechler, T.C. 1988] ระบบปฏิกรณ์แทปได้ถูกใช้โดยคณะวิจัยในสถาบันชั้นนำของโลก ผลงานวิจัยจากสถาบันเหล่านั้นสามารถดูได้จากเอกสารอ้างอิงของบทความโดย Constales [Constales, D., G.S. Yablonsky, G.B. Marin and J.T. Gleaves. 2001] และเมื่อไม่นานมานี้ ระบบปฏิกรณ์แทปได้ถูกติดตั้งในประเทศไทยเป็นครั้งแรกที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ การทดลองแทป (TAP experiment) ทำโดยการฉีดก๊าซปริมาณน้อย (10^{-10} โมลโดยประมาณ) อย่างรวดเร็ว ในลักษณะพัลส์ (pulse) เข้าสู่ปฏิกรณ์ (microreactor) ซึ่งภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลของก๊าซแต่ละชนิดที่ออกจากปฏิกรณ์จะถูกตรวจวัดด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer)

ปริมาณก๊าซที่ตรวจวัดได้ถูกแสดงในรูปของโค้งตอบสนอง (response) ซึ่งเป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลของก๊าซที่ทางออกที่รายงานเป็นฟังก์ชันกับเวลา ขนาดและรูปร่างของโค้งตอบสนองของก๊าซแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับคุณลักษณะการถ่ายโอน และจลนศาสตร์เคมีของระบบ

การทดลองแท่งมีลักษณะเด่นที่สำคัญคือ ปริมาณก๊าซที่เข้าสู่ปฏิกรณ์มีปริมาณน้อยมากในแต่ละพัลส์ เมื่อเปรียบเทียบกับจำนวนเอกทีฟไซต์ (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ในระหว่างการทดลองหนึ่งพัลส์หรือจำนวนพัลส์ไม่มาก ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงสถานะเดิมอยู่ ดังนั้น ข้อมูลทางจลนศาสตร์เคมีที่ได้จึงเชื่อมโยงกับสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่คงที่ แต่เมื่อทำการทดลองที่ใช้จำนวนพัลส์มาก การเปลี่ยนแปลงของโค้งผลตอบสนองจะถูกสังเกตได้ การเปลี่ยนแปลงของโค้งผลตอบสนองนี้ย่อมเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองแบบนี้ทำให้สามารถตรวจติดตามการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างละเอียด

ข้อดีอีกประการหนึ่งของการทดลองแท่งคือ การแพร่ของก๊าซเป็นการแพร่แบบนูดเซน (Knudsen diffusion) เนื่องจากความดันภายในปฏิกรณ์ต่ำมาก ทำให้โมเลกุลของก๊าซชนกับผิวอนุภาคของแข็งและผนังของปฏิกรณ์มากกว่าการชนกันเองระหว่างโมเลกุล การแพร่ของก๊าซแต่ละชนิดในปฏิกรณ์แท่งจึงไม่ขึ้นกับความดัน (pressure) ความเข้มข้น (concentration) หรือส่วนประกอบ (composition) ของก๊าซผสม

การแปลผลข้อมูล (โค้งตอบสนอง) ที่ได้จากการทดลองแท่งต้องอาศัยทฤษฎีการพัฒนาทฤษฎีสำหรับแท่งจึงเป็นสิ่งจำเป็น การพัฒนาทฤษฎีไม่เพียงเพื่อใช้แปลผลข้อมูล แต่ยังช่วยออกแบบวิธีการทดลอง งานวิจัยเชิงทฤษฎีของแท่งมักเกี่ยวข้องกับการหาคำเฉลยเชิงวิเคราะห์ (analytical solution) ของสมการคณิตศาสตร์ที่อธิบายแบบจำลอง ผลเฉลยเหล่านี้สามารถใช้วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของโค้งตอบสนองที่ได้จากการทดลองและหาพารามิเตอร์การถ่ายโอนและจลนศาสตร์เคมี

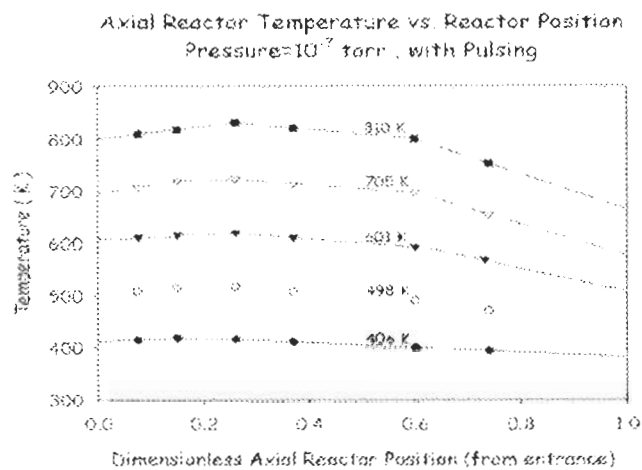
แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกรณ์แท่งที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันใช้สมมติฐานว่า อุณหภูมิภายในปฏิกรณ์คงที่และสม่ำเสมอ ในทางปฏิบัติตำแหน่งทางเข้าและทางออกของปฏิกรณ์เชื่อมต่อกับระบบอุปกรณ์อื่น ซึ่งมีอุณหภูมิแตกต่างจากอุณหภูมิของปฏิกรณ์ ดังนั้น จึงทำให้อุณหภูมิภายในปฏิกรณ์แท่งไม่สม่ำเสมอ (อุณหภูมิปฏิบัติการของปฏิกรณ์ถูกควบคุมโดยการให้ความร้อนจากหลอดความร้อนที่ผิวนอกของปฏิกรณ์ และเนื่องจากปริมาณก๊าซทำปฏิกิริยาที่ถูกฉีดเข้าปฏิกรณ์น้อยมาก ความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยาจึงไม่มีนัยสำคัญต่อการกระจายของอุณหภูมิ) Delgado และคณะ 2001

[Delgado, J.A., Nijhuis, T.A., Kapteijn, F., and Moulijn, J.A. 2002] ได้จำลองแบบเชิงตัวเลขพบว่า โค้งผลตอบสนองของกรณีที่มีอุณหภูมิในปฏิกรณ์ไม่สม่ำเสมอแตกต่างจากในกรณีที่มีอุณหภูมิสม่ำเสมอ อย่างไรก็ตาม ไม่มีการวิเคราะห์ถึงความผิดพลาดของการใช้แบบจำลองอุณหภูมิสม่ำเสมอในการหาพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์

พารามิเตอร์จลนศาสตร์ที่สำคัญที่ได้จากการทดลองแบบคือ พลังงานกระตุ้น (activation energy) ของปฏิกิริยา ซึ่งมักเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้แก่ มีเทน [Dewaele, O., and Froment, G.F. 1999] บิวเทน [Mills, P.L., Randall, H.T., and McCracken, 1999, Schuurman, Y., and Gleaves, J.T. 1997] เป็นต้น) อย่างไรก็ตาม ในการทดลองแบบ ขั้นตอนเพื่อหาพลังงานกระตุ้นต้องประกอบด้วย การหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ ทำปฏิกิริยา (reactant gas) และค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาก่อน บทความนี้จะรายงานผลกระทบของความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิที่มีต่อการหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาโดยใช้วิธีจำลองแบบเชิงตัวเลข และมีขอบเขตของงานวิจัยที่ปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่ง

วิธีดำเนินการวิจัย

การศึกษาผลของความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิ ต่อการหาพารามิเตอร์ของระบบจากโค้งตอบสนอง (ซึ่งเมื่อสอนเทียบแล้ว ก็คืออัตราการผลิตของก๊าซออก) ที่ได้จาก การทดลอง โดยหลักการ ทำได้โดยจำลองสถานการณ์ภายในปฏิกรณ์แบบที่สภาวะอุณหภูมิไม่สม่ำเสมอ โดยกำหนดค่าพารามิเตอร์ของระบบให้เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ แล้วสมมติให้อัตราการผลิตของก๊าซที่คำนวณจากแบบจำลองที่มีอุณหภูมิไม่สม่ำเสมอนี้ เป็นอัตราการผลิตของก๊าซที่ได้จากการทดลอง ซึ่งมีจุดวัดอุณหภูมิที่ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ (ในทางปฏิบัติตำแหน่งวัดอุณหภูมิอยู่ที่ตรงกลางของปฏิกรณ์) หลังจากนั้นนำโค้งอัตราการผลิตของก๊าซดังกล่าวไปหาพารามิเตอร์ของระบบ โดยใช้แบบจำลองอุณหภูมิสม่ำเสมอที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ตำแหน่งกลางปฏิกรณ์ แล้วเปรียบเทียบค่าของพารามิเตอร์ที่หามาได้กับค่าพารามิเตอร์ที่กำหนดไว้ในขั้นตอนแรกของการจำลองแบบ ขนาดของความคลาดเคลื่อนจะบ่งชี้ระดับของผลกระทบดังกล่าว



รูปที่ 1 ลักษณะการกระจายของอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์ เมื่ออุณหภูมิที่กลางปฏิกรณ์เท่ากับ 406 K, 498 K, 601 K, 705 K และ 810 K จุดบนโค้งเป็นค่าจริงที่วัดได้

รูปที่ 1 แสดงลักษณะการกระจายของอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์ตามพิกัดตามแนวแกนเมื่ออุณหภูมิตรงกลางปฏิกรณ์เป็น 406 K 498 K 601 K 705 K และ 810 K ตามลำดับ (จุดต่างๆ บนเส้นโค้งแสดงค่าที่วัดจริง) ข้อมูลนี้ได้จากห้องปฏิบัติการที่ Washington University, USA [Gleaves, J.T. 2001] สำหรับปฏิกรณ์ที่ยาว 4 ซม. ปฏิกรณ์แบบส่วนใหญ่มีขนาดระหว่าง 2.5-4.0 ซม. [Gleaves, J.T. Yablonskii, G.S. Phanawadee, P. and Schuurman, Y. 1997, Gleaves, J.T., Ebner, J.R., and Kuechler, T.C. 1988] งานวิจัยนี้สมมติว่าปฏิกรณ์ที่มีขนาดเล็กกว่า 4 ซม. มีการกระจายของอุณหภูมิตามพิกัดตามแนวแกนที่คล้ายคลึงกัน (เป็นโค้งเดียวกันเมื่อพิกัดตามแนวแกนแสดงแบบไร้หน่วย)

ในทางปฏิบัติ การหาค่าพารามิเตอร์จลนศาสตร์ (ค่าคงที่ของปฏิกิริยาและพลังงานกระตุ้น) จากโค้งตอบสนองหรืออัตราการผลิตของก๊าซออกฤทธิ์ได้จากการทดลอง ผู้ทดลองจะต้องทราบก่อนล่วงหน้าว่าพารามิเตอร์การแพร่ (สัมประสิทธิ์การแพร่) มีค่าเท่าใด โดยปกติก๊าซที่ถูกฉีดเข้าไปในปฏิกรณ์เป็นก๊าซผสมระหว่างก๊าซทำปฏิกิริยากับก๊าซเฉื่อย ผู้ทดลองจึงสามารถหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซเฉื่อยจากอัตราการผลิตของก๊าซเฉื่อย โดยการเทียบโค้ง (curve fitting) ระหว่างโค้งอัตราการผลิตที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (ซึ่งมีสมมติว่าอุณหภูมิสม่ำเสมอ) กับโค้งอัตราการผลิตที่ได้จากการทดลอง หลังจากนั้น สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซทำปฏิกิริยาหาได้จากสมการที่ (1)

[Cunningham, R.E. and Williams, R.J.J. 1980]

$$\frac{D_{e,1}}{D_{e,2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (1)$$

เมื่อ $D_{e,1}$, $D_{e,2}$ คือ สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนูดเซนของก๊าซชนิดที่หนึ่งและสอง ตามลำดับ M_1 , M_2 คือ มวลโมเลกุลของก๊าซชนิดที่หนึ่งและสอง ตามลำดับ

งานวิจัยนี้จำลองสถานการณ์ให้เหมือนกับการทดลองจริงคือ ให้มีการหาสัมประสิทธิ์การแพร่ก่อนที่จะหาค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้นในขั้นถัดไป สัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซเฉื่อยที่หาได้จากโคงอัตราการไหลที่ได้จากการจำลองแบบอุณหภูมิไม่สม่ำเสมอถูกวางงานที่อุณหภูมิตรงกลางปฏิกรณ์ และค่านี้ย่อมแตกต่างจากค่าสัมประสิทธิ์ที่ถูกกำหนดไว้ตอนแรกที่ตั้งค่าเหมือนกัน (ซึ่งถือว่าเป็นสัมประสิทธิ์การแพร่จริง) เพอร์เซนต์ความคลาดเคลื่อนหรือความเบี่ยงเบนจากค่าจริงของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สำหรับก๊าซเฉื่อยสามารถถูกรายงาน และเนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซทำปฏิกิริยาหาจากสมการที่ (1) เพอร์เซนต์ความคลาดเคลื่อนหรือความเบี่ยงเบนจากค่าจริงของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซทำปฏิกิริยาจึงเท่ากับของก๊าซเฉื่อย และไม่ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซเฉื่อยหรือของก๊าซทำปฏิกิริยาแต่อย่างใด

เมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซทำปฏิกิริยาแล้ว ค่าคงที่อัตราเร็วการปฏิกิริยาสามารถหาได้จากโคงอัตราการไหลของก๊าซที่ทำปฏิกิริยา โดยการเทียบโคงที่ได้จากแบบจำลองที่อุณหภูมิสม่ำเสมอกับโคงจากการจำลองแบบอุณหภูมิไม่สม่ำเสมอ และเมื่อทำการจำลองสถานการณ์ที่หลายอุณหภูมิ พลังงานกระตุ้นสามารถหาได้จากอาร์เรย์สพล็อต พลังงานกระตุ้นที่หาได้จะถูกเปรียบเทียบกับพลังงานกระตุ้นที่ถูกกำหนดไว้ในตอนแรกของการจำลองแบบ เพอร์เซนต์ความคลาดเคลื่อนของพลังงานกระตุ้นบ่งชี้ระดับการใช้งานได้ของสมมติฐานอุณหภูมิสม่ำเสมอในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้กันอยู่

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยแบบจำลองกรณีที่อุณหภูมิไม่สม่ำเสมอที่ใช้ในการสร้างโคงอัตราการไหลที่ถูกสมมติให้เป็นโคงที่ได้จากการทดลอง และแบบจำลองกรณีที่อุณหภูมิสม่ำเสมอซึ่งใช้หาพารามิเตอร์จากโคงอัตราการไหลที่สมมติว่าได้จากการทดลอง แบบจำลองทั้งสองกรณีอธิบายปรากฏการณ์การแพร่และปฏิกิริยาไม่ผันกลับอันดับหนึ่งที่เกิดขึ้นในปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีรูพรุน

ในกรณีที่อุณหภูมิสม่ำเสมอ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่อธิบายปรากฏการณ์สำหรับ
ก๊าซ A ภายในปฏิกรณ์แบบแสดงได้ดังนี้ [Gleaves, J.T. Yablonskii, G.S. Phanawadee,
P. and Schuurman, Y. 1997]

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

เมื่อ C_A คือ ความเข้มข้นของก๊าซ A, D_{eA} คือ สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซ
A, ε_b คือ เศษส่วนช่องว่าง (fractional voidage) ของเบด, t คือ เวลา, z คือ พิกัด
ตามแนวแกนของปฏิกรณ์ และ k คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ในที่นี้การระบุตัว
แปรและพารามิเตอร์ว่าเป็นของก๊าซ A เพื่อเน้นว่า ในการทดลองปรากฏการณ์การถ่าย
โอนของก๊าซหนึ่งไม่ขึ้นกับก๊าซชนิดอื่นๆ

เงื่อนไขเริ่มต้น $0 \leq z \leq L, t = 0$,

$$C_A = \delta(z-0) \frac{N_{pA}}{\varepsilon_b S} \quad (3)$$

เงื่อนไขขอบเขต $z = 0$

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

และ $z = L$

$$C_A = 0 \quad (5)$$

เมื่อ N_{pA} คือ จำนวนโมลของก๊าซ A ที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์ S คือ พื้นที่หน้าตัดของเบด
และ $\delta(z-0)$ คือ ฟังก์ชันเดลต้า (delta function) ที่พิกัด $z = 0$ และ L คือ ความ
ยาวของปฏิกรณ์

อัตราการไหลของก๊าซ A ที่ทางออกของปฏิกรณ์สามารถแสดงเป็นสมการดังนี้

$$F_A(t) = -S D_{eA} \left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=L} \quad (6)$$

การหาผลเฉลยของแบบจำลองนี้ทำได้โดยวิธีแยกตัวแปร (separation variables) ซึ่งผล
เฉลยที่ได้แสดงโดยสมการที่ (7)

$$\frac{F_A}{N_{pA}} = \frac{D_{eA} \pi}{\varepsilon_b L^2} \exp(-kt) \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp \left(- (n+0.5)^2 \pi^2 \frac{D_{eA}}{\varepsilon_b L^2} \right) \right\} \quad (7)$$

สำหรับในกรณีที่เกิดการแพร่ของก๊าซเพียงอย่างเดียว ($k = 0$) อัตราการไหลของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์เป็นดังนี้

$$\frac{F_A}{N_{pA}} = \frac{D_{eA}\pi}{\varepsilon_b L^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (2n+1) \exp \left(- (n+0.5)^2 \pi^2 \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2} \right) \right\} \quad (8)$$

ในกรณีที่อุณหภูมิไม่สม่ำเสมอ แบบจำลองแตกต่างจากแบบจำลองเดิมตรงค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาซึ่งมีค่าไม่เท่ากันตามพิกัดแนวแกนของปฏิกรณ์ (เนื่องจากอุณหภูมิในแต่ละตำแหน่งไม่เท่ากัน) และเป็นฟังก์ชันกับพิกัดตามแนวแกนของปฏิกรณ์ ดังนั้น สมการอนุพันธ์มวลของก๊าซ A ภายในปฏิกรณ์ แสดงได้ดังนี้

$$\varepsilon_b \frac{\partial C'_A(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ D_{eA}(z) \frac{\partial C'_A(z,t)}{\partial z} \right\} - \varepsilon_b k(z) C'_A(z,t) \quad (9)$$

หรือ

$$\varepsilon_b \frac{\partial C'_A(z,t)}{\partial t} = D_{eA}(z) \frac{\partial^2 C'_A(z,t)}{\partial z^2} + \left[\frac{\partial C'_A(z,t)}{\partial z} \times \frac{\partial D_{eA}(z)}{\partial z} \right] - \varepsilon_b k(z) C'_A(z,t) \quad (10)$$

โดยมีเงื่อนไขเริ่มต้นและเงื่อนไขขอบเขตเช่นเดียวกับสมการที่ (3), (4) และ (5) ตามลำดับ และอัตราการไหลของก๊าซ A ที่ทางออกของปฏิกรณ์ หาได้จากสมการที่ (6)

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งตรงกลางปฏิกรณ์ถูกกำหนดขึ้นในตอนจำลองสถานการณ์ที่ให้อุณหภูมิไม่สม่ำเสมอ สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ ตำแหน่งอื่นๆ สามารถคำนวณได้โดยอาศัยทฤษฎีการแพร่แบบนุดเซนและทฤษฎีอาร์เรเนียส สำหรับก๊าซชนิดเดียวกัน ความสัมพันธ์ระหว่าง D_e และ T (อุณหภูมิ) คือ

$$\frac{D_{e,T_1}}{D_{e,T_2}} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad (11)$$

เมื่อ D_{e,T_1} คือ สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซที่อุณหภูมิเท่ากับ T_1 เคลวิน และ D_{e,T_2} คือ สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซชนิดเดียวกันในเบดเดียวกันที่อุณหภูมิเท่ากับ T_2 เคลวิน ส่วนสมการอาร์เรเนียสคือ

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (12)$$

เมื่อ k_0 คือ แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor) E คือพลังงานกระตุ้น (activation energy) ดังนั้น ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา สามารถคำนวณจากค่าที่กำหนดที่กลางปฏิกรณ์ดังนี้

$$D_{eA}(z) = D_{eA}(z = L/2) \sqrt{\frac{T_z}{T_{z=L/2}}} \quad (13)$$

$$k(z) = k(z = L/2) \exp \left\{ E \left(\frac{T(z) - T(z = L/2)}{T(z) \times T(z = L/2)} \right) \right\} \quad (14)$$

เมื่อ $D_{eA}(z = L/2)$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซที่ตำแหน่งกลางปฏิกรณ์ $k(z = L/2)$ คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกลางปฏิกรณ์ $T(z = L/2)$ คือ อุณหภูมิที่ตำแหน่งกลางปฏิกรณ์

การหาผลเฉลยกรณีที่อุณหภูมิไม่สม่ำเสมอทำได้โดยใช้วิธีเชิงตัวเลข (numerical method) สำหรับงานวิจัยนี้ใช้วิธีเส้น (method of lines) [Hanna, O.T. and O.C. Sandall, 1995] ซึ่งมีหลักการคือ ทำการเปลี่ยนอนุพันธ์ย่อยที่เทียบกับพิกัดอื่นๆ ยกเว้นอนุพันธ์ที่เทียบกับพิกัดเวลาให้เป็นความสัมพันธ์ระหว่างจุด (discretized) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้วิธีผลต่างสืบเนื่อง (finite differences method) สมการเชิงอนุพันธ์ย่อยจึงถูกเปลี่ยนเป็นสมการเชิงอนุพันธ์สามัญ (ordinary differential equations : ODEs) อันดับที่หนึ่งเทียบกับพิกัดเวลา ที่เป็นปัญหาค่าเริ่มต้น (initial value problem : IVP) โปรแกรมที่ถูกนำมาใช้หาคำตอบของปัญหาค่าเริ่มต้นมีชื่อว่า แอลเอสโอดีเอ (LSODA : livermore solver for ordinary differential equations with automatic method switching for stiff and non-stiff problems) [Petzold, L.R. 1983] ซึ่งหาได้จาก www.netlib.org

การตรวจสอบความถูกต้องของผลเฉลยเชิงตัวเลขที่ได้จากโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ทำได้โดยใช้โปรแกรมที่ต้องการตรวจสอบคำนวณหาอัตราการผลิตไฮโดรเจนออกไซด์ (F_A / N_{Pd}) สำหรับกรณีที่อุณหภูมิสม่ำเสมอโดยใช้พารามิเตอร์ที่กำหนดค่าไว้ แล้วนำค่าอัตราการผลิตที่คำนวณได้ เทียบกับค่าที่ได้จากผลเฉลยเชิงวิเคราะห์เพื่อหาพารามิเตอร์ แล้วเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์ที่หาได้กับค่าพารามิเตอร์ที่กำหนดไว้เดิมพบว่า มีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย กล่าวคือ เปอร์เซนต์ความคลาดเคลื่อนของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยามีค่าไม่เกิน 0.05% ในช่วงโดเมน (domain) ที่ทำการศึกษาวิจัย การควบคุมความคลาดเคลื่อนให้มีค่าน้อยมากๆ ทำได้โดยการแบ่งกริด (grid) ตามพิกัดแนวแกนเป็น 1,000 กริด และใช้ขนาดขั้นเวลา (time step, Δt) ที่

เล็กมาก ขั้นเวลาถูกกำหนดโดยให้ $At \left(\frac{D_{eA}}{c_b L^2} \right)$ เท่ากับ 0.01

ขั้นตอนการคำนวณ

ขั้นตอนการคำนวณมีสองขั้นตอน ขั้นตอนที่หนึ่งเป็นการจำลองสถานการณ์เพื่อหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซทำปฏิกิริยา และขั้นตอนที่สองเพื่อหาค่าคงที่อัตราเร็วการปฏิกิริยาและพลังงานกระตุ้น โค้งอัตราการไหลขาออกที่สมมติว่าได้จากการทดลองเป็นโค้งอัตราการไหลของก๊าซที่ได้จากการคำนวณโดยสมมติว่าอุณหภูมิมีการกระจายอย่างสม่ำเสมอตามที่แสดงโดยรูปที่ 1 ซึ่งแสดงกรณีที่อุณหภูมิตรงกลางปฏิกรณ์ $[T(z = L/2)]$ เป็น 406 K, 498 K, 601 K, 705 K และ 810 K ตามลำดับ

ขั้นตอนที่ 1 การหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

- 1.1 กำหนดค่า $D_{eA}(z = L/2)$ (เป็นค่าที่เปรียบเสมือนค่าจริงในการทดลอง) ที่อุณหภูมิอ้างอิง $T(z = L/2) = 406$ K (ε_b และ L ถูกกำหนดให้คงที่ เนื่องจาก ε_b และ L ไม่มีผลต่อผลลัพธ์ความคลาดเคลื่อนของพารามิเตอร์ที่หาได้ ซึ่งจะแสดงให้เห็นภายหลัง) ค่า D_{eA} ที่ตำแหน่งอื่นๆ ในปฏิกรณ์คำนวณโดยใช้สมการที่ 13
- 1.2 คำนวณโค้งอัตราการไหลขาออกภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่สม่ำเสมอกรณีที่เกิดการแพร่ เพียงอย่างเดียว
- 1.3 นำข้อมูลอัตราการไหลที่ได้จากข้อ 1.2 ไปหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่โดยใช้แบบจำลองที่อุณหภูมิสม่ำเสมอ โดยการเทียบโค้งที่ได้จาก 1.2 กับโค้งผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ของแบบจำลองอุณหภูมิสม่ำเสมอ (สมการที่ 8) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่ประมาณได้ (D_{est}) นี้เป็นค่าที่ถูกรายงานที่อุณหภูมิ $T(z = L/2)$ และจะไม่เท่ากับค่า $D_{eA}(z = L/2)$ ที่ได้กำหนดไว้ตอนต้น
- 1.4 ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 1.1-1.3 แต่เปลี่ยนค่า $T(z = L/2)$ เป็น 498 K, 601 K, 705 K และ 810 K ตามลำดับ

ขั้นตอนที่ 2 หาค่าคงที่อัตราเร็วการปฏิกิริยาเคมีและพลังงานกระตุ้น

- 2.1 กำหนดค่าพลังงานกระตุ้น $E = 1$ kJ/mol และ $k(z = L/2)$ ค่าหนึ่งที่อุณหภูมิ $T(z = L/2) = 406$ K คำนวณอัตราการไหลขาออกภายใต้

สภาวะอุณหภูมิไม่สม่ำเสมอ (k ที่ตำแหน่งต่างๆ คำนวณโดยใช้สมการที่ 14) โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ตามขั้นตอน 1.1

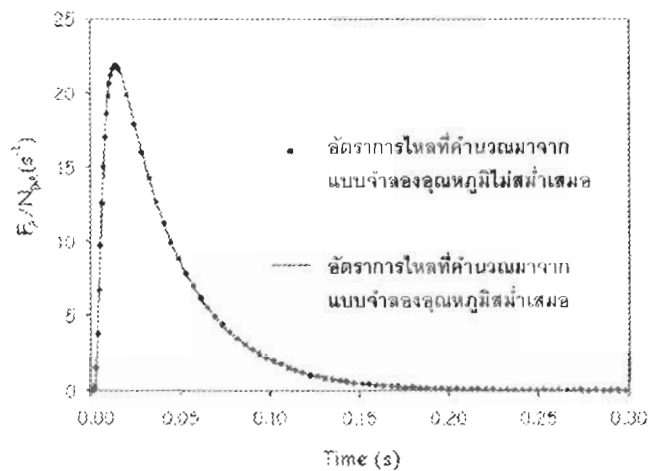
- 2.2 นำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองอุณหภูมิสม่ำเสมอที่มีสัมประสิทธิ์การแพร่ D_{est} ที่ได้จาก 1.3 หาคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีของก๊าซด้วยวิธีการเทียบเคียง ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่คำนวณได้ (k_{est}) จะไม่เท่ากับ $k(z = L/2)$ ที่ได้กำหนดไว้ตอนต้น
- 2.3 จากค่า F และ $k(z = L/2)$ ที่อุณหภูมิ $T(z = L/2) = 406$ K ที่กำหนดในข้อ 2.1 คำนวณค่า $k(z = L/2)$ สำหรับอุณหภูมิ $T(z = L/2)$ อื่นๆ (เป็นการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทดลองที่ปฏิกิริยาเดียวกัน เพื่อนำค่า k_{est} ที่ได้ในอุณหภูมิหนึ่งๆ ไปใช้หาค่า F) โดยใช้สมการที่ 14 แล้วทำซ้ำ 2.1 และ 2.2
- 2.4 นำค่า k_{est} และค่า $T(z = L/2)$ มาเขียนกราฟระหว่าง $\ln k_{est}$ กับ $1/T(z = L/2)$ (Arrhenius plot) เพื่อหาพลังงานกระตุ้น E_{est} และนำไปเปรียบเทียบกับค่า E ที่กำหนดไว้ตอนต้น
- 2.5 ทำซ้ำ 2.1-2.4 แต่เปลี่ยนค่า $k(z = L/2)$
- 2.6 ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 2.1-2.5 แต่เปลี่ยนค่า E เป็น 25 kJ/mol, 50 kJ/mol, 75 kJ/mol, 100 kJ/mol และ 125 kJ/mol ตามลำดับ (ค่าสูงสุดของ E กำหนดให้เป็น 125 kJ/mol เพื่อครอบคลุมปฏิกิริยาที่อาจพบได้ทั่วไป)

ข้อมูลที่จะถูกใช้ในการวิเคราะห์ถูกกำหนดให้อยู่ในช่วงการแปลงผัน (conversion) ระหว่าง 0.01-0.99 เนื่องจากในการทดลองจริง การแปลงผันที่น้อยเกินไปหมายถึง โค้งอัตราการผลิตของไหลทางขาออกมีขนาดใหญ่ใกล้เคียงกับการเกิดปฏิกิริยาส่วนการแปลงผันที่มากเกินไป ขนาดของโค้งขาออกจะมีขนาดเล็กมาก ทั้งสองกรณีนี้วิเคราะห์ยาก และถูกหลีกเลี่ยงในการทดลองจริง

ผลและวิเคราะห์

ผลและวิเคราะห์แบ่งเป็น 2 ตอนตามขั้นตอนการคำนวณดังนี้

ตอนที่ 1 ศึกษาผลกระทบของความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิต่อการหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ



รูปที่ 2 เปรียบเทียบโค้งอัตราการผลิตที่ทางออกปฏิกรณ์กรณีที่มีการ

รูปที่ 2 แสดงการเทียบโค้งในขั้นตอนการคำนวณที่ 1.3 จุดกลมแสดงค่าของ F_{11}/N_{pA} ที่ได้จากการจำลองแบบในขั้นตอนการคำนวณ 1.2 กรณีนี้เป็นกรณีที่อุณหภูมิตรงกลางปฏิกรณ์เท่ากับ 705 K และ $D_{eA}(z = L/2)$ เท่ากับ $30 \text{ cm}^2/\text{s}$ เส้นโค้งแสดง F_{11}/N_{pA} ที่ได้จากแบบจำลองอุณหภูมิสม่ำเสมอที่มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่เหมาะสมที่สุด (D_{est}) ซึ่งในกรณีนี้ มีค่าเท่ากับ $29.10 \text{ cm}^2/\text{s}$

ถ้าให้ d_1 คือ แฟกเตอร์ความเบี่ยงเบน (deviation factor) ซึ่งนิยามโดยให้

$$D_{est} = d_1 D_{eA}(z = L/2) \quad (15)$$

สำหรับกรณีข้างต้นนี้ d_1 มีค่าเท่ากับ 0.97

สภาวะอุณหภูมิไม่สม่ำเสมอ (k ที่ตำแหน่งต่างๆ) คำนวณโดยใช้สมการที่ 14) โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ตามขั้นตอน 1.1

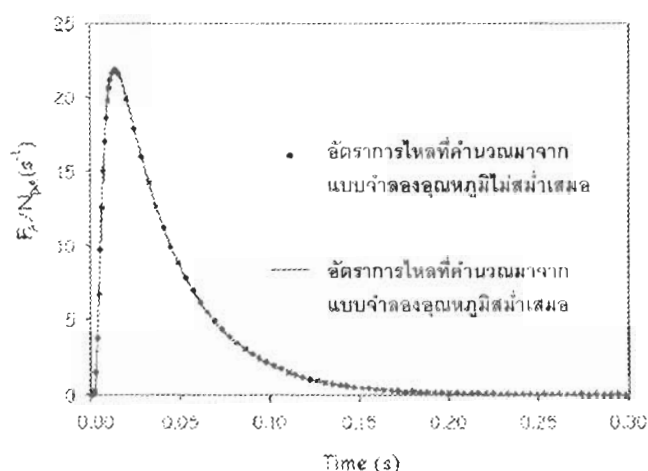
- 2.2 นำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์โดยใช้แบบจำลองอุณหภูมิสม่ำเสมอที่มีสัมประสิทธิ์การแพร่ D_{est} ที่ได้จาก 1.3 หาคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีของก๊าซด้วยวิธีการเทียบโค้ง ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่คำนวณได้ (k_{est}) จะไม่เท่ากับ $k(z = L/2)$ ที่ได้กำหนดไว้ตอนต้น
- 2.3 จากค่า E และ $k(z = L/2)$ ที่อุณหภูมิ $T(z = L/2) = 406$ K ที่กำหนดในข้อ 2.1 คำนวณค่า $k(z = L/2)$ สำหรับอุณหภูมิ $T(z = L/2)$ อื่นๆ (เป็นการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทดลองที่ปฏิกิริยาเดียวกัน เพื่อนำค่า k_{est} ที่ได้ในอุณหภูมิหนึ่งๆ ไปใช้หาค่า E) โดยใช้สมการที่ 14 แล้วทำซ้ำ 2.1 และ 2.2
- 2.4 นำค่า k_{est} และค่า $T(z = L/2)$ มาเขียนกราฟระหว่าง $\ln k_{est}$ กับ $1/[T(z = L/2)]$ (Arrhenius plot) เพื่อหาพลังงานกระตุ้น E_{est} และนำไปเปรียบเทียบกับค่า E ที่กำหนดไว้ตอนต้น
- 2.5 ทำซ้ำ 2.1-2.4 แต่เปลี่ยนค่า $k(z = L/2)$
- 2.6 ทำซ้ำตั้งแต่ข้อ 2.1-2.5 แต่เปลี่ยนค่า E เป็น 25 kJ/mol, 50 kJ/mol, 75 kJ/mol, 100 kJ/mol และ 125 kJ/mol ตามลำดับ (ค่าสูงสุดของ E กำหนดให้เป็น 125 kJ/mol เพื่อครอบคลุมปฏิกิริยาที่อาจพบได้ทั่วไป)

ข้อมูลที่จะถูกใช้ในการวิเคราะห์ถูกกำหนดให้อยู่ในช่วงการแปลงผัน (conversion) ระหว่าง 0.01-0.99 เนื่องจากในการทดลองจริง การแปลงผันที่น้อยเกินไปหมายถึง โค้งอัตราการผลิตทางขาออกมีขนาดใหญ่ใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ส่วนการแปลงผันที่มากเกินไป ขนาดของโค้งขาออกจะมีขนาดเล็กมาก ทั้งสองกรณีนี้วิเคราะห์ยาก และถูกหลีกเลี่ยงในการทดลองจริง

ผลและวิเคราะห์

ผลและวิเคราะห์แบ่งเป็น 2 ตอนตามขั้นตอนการคำนวณดังนี้

ตอนที่ 1 ศึกษาผลกระทบของความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิต่อการหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ



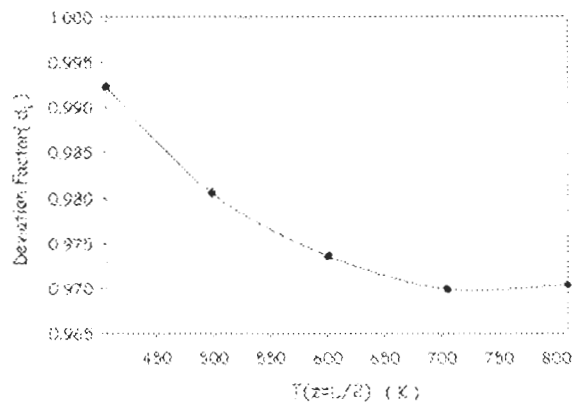
รูปที่ 2 เปรียบเทียบโค้งอัตราการใช้ที่ทางออกปฏิกิริยากรณีที่มีการ

รูปที่ 2 แสดงการเทียบโค้งในขั้นตอนการคำนวณที่ 1.3 จุดกลมแสดงค่าของ F_A/N_{PA} ที่ได้จากการจำลองแบบในขั้นตอนการคำนวณ 1.2 กรณีนี้เป็นกรณีที่อุณหภูมิตรงกลางปฏิกิริยาเท่ากับ 705 K และ $D_{eA}(z = L/2)$ เท่ากับ $30 \text{ cm}^2/\text{s}$ เส้นโค้งแสดง F_A/N_{PA} ที่ได้จากแบบจำลองอุณหภูมิสม่ำเสมอที่มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่เหมาะสมที่สุด (D_{est}) ซึ่งในกรณีนี้ มีค่าเท่ากับ $29.10 \text{ cm}^2/\text{s}$

ถ้าให้ d_1 คือ แฟกเตอร์ความเบี่ยงเบน (deviation factor) ซึ่งนิยามโดยให้

$$D_{est} = d_1 D_{eA}(z = L/2) \quad (15)$$

สำหรับกรณีข้างต้นนี้ d_1 มีค่าเท่ากับ 0.97



รูปที่ 3 แสดงค่าแฟคเตอร์ความเบี่ยงเบน (d_1) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของการปฏิบัติการ

รูปที่ 3 แสดง d_1 ตามค่าอุณหภูมิตรงกลางของปฏิกรณ์ จุดบนโค้ง 5 จุดแสดงอุณหภูมิตรงกลางปฏิกรณ์ของโค้งอุณหภูมิ 5 โค้งที่แสดงในรูปที่ 1 ค่า d_1 ขึ้นกับลักษณะการกระจายของอุณหภูมิเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากการเปรียบเทียบโค้งอัตราการผลิต ออก โค้งของอัตราการผลิตอุณหภูมิสม่ำเสมอคือโค้งผลเฉลยที่แสดงโดยสมการที่ 8 ค่า D_{eA} (คือ ค่า D_{est} ในสมการที่ 15) ในสมการที่ 8 ก็คือ $d_1 \times D_{eA}(z = L/2)$ ในขณะที่พารามิเตอร์ตัวอื่นๆ มีค่าเดียวกันทั้งสองแบบจำลอง ดังนั้น d_1 จึงขึ้นกับลักษณะการกระจายของอุณหภูมิเท่านั้น รูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่า ความคลาดเคลื่อนในการหาลัมประสิทธิ์การแพร่มีค่าไม่เกิน 3%

ตอนที่ 1 ศึกษาผลกระทบของความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิต่อค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาและพลังงานกระตุ้น ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (Δ_k) ถูกกำหนดเป็นเปอร์เซ็นต์ดังนี้

$$\Delta_k = \frac{k(z = L/2) - k_{est}}{k(z = L/2)} \times 100 \quad (16)$$

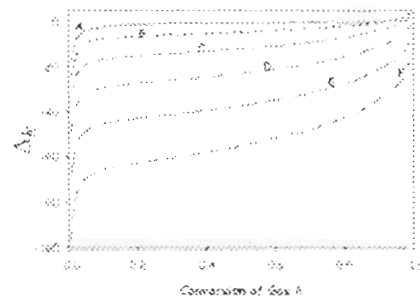
Δ_k ขึ้นกับ k และ E ตามวิธีการคำนวณที่แสดงในขั้นตอนการคำนวณ 2.1 และ 2.2 อย่างไรก็ตาม การแปลงผันเป็นปริมาณพื้นฐานที่สำคัญและหาได้ง่ายจากการโค้งที่ได้จากการทดลอง (ในการทดลองแบบ การแปลงผันคือ $1 - \text{พื้นที่ใต้โค้งของ } F_A/N_{PA}$) งานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะแสดงเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนที่ขึ้นกับการแปลงผัน

รูปที่ 4 แสดง Δ_k ที่ขึ้นกับการแปลงผัน พิจารณารูปที่ 4(ก) ซึ่งแสดงสำหรับกรณีอุณหภูมิตรงกลางเท่ากับ 406 K โค้ง A, B, C, D, E และ F แสดงสำหรับกรณีที่พลังงานกระตุ้นเท่ากับ 1, 25, 50, 75, 100 และ 125 kJ/mol ตามลำดับ พิจารณาโค้ง A ในรูปแต่ละจุดบนโค้งได้จากการกำหนดค่า k เริ่มต้นที่ต่างกันในช่วงตอนการคำนวณ 2.1 (หรืออีกนัยหนึ่งค่า k_0 ที่ต่างกัน) โค้ง A แสดงว่า Δ_k มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมาก ยกเว้นในช่วงการแปลงผันน้อยๆ โค้งอื่นๆ สำหรับพลังงานกระตุ้นที่สูงขึ้น มีลักษณะคล้ายคลึงกัน แต่มีการเปลี่ยนแปลงมากในช่วงที่การแปลงผันมากด้วย อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงในช่วงนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงในทางที่ดีขึ้นคือ Δ_k มีทิศทางเข้าหาศูนย์ รูปที่ 4 นี้แสดงว่า Δ_k มีค่ามาก เมื่อพลังงานกระตุ้นมีค่ามากขึ้น เนื่องจากค่า k ในแต่ละตำแหน่งในปฏิกิริยามีค่าต่างกันมาก (สมการที่ 14) การใช้แบบจำลองอุณหภูมิสม่ำเสมอในการเทียบเคียงจึงให้ค่า k_{est} ต่างจาก $k(z = L/2)$ มาก

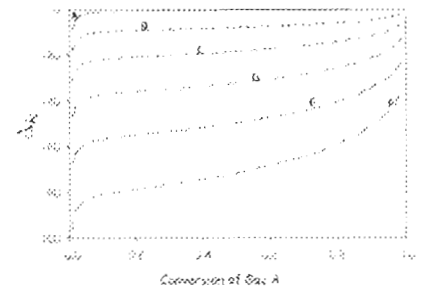
รูปที่ 4(ข) - (จ) ซึ่งเป็นกรณีที่อุณหภูมิตรงกลางปฏิกิริยาสูงขึ้น แสดงลักษณะของโค้งมีการเปลี่ยนแปลง Δ_k อย่างมากเมื่อการแปลงผันเข้าใกล้ศูนย์และเข้าใกล้หนึ่ง เช่นเดียวกับรูปที่ 4(ก) แต่โดยรวมแล้ว Δ_k มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิตรงกลางปฏิกิริยาสูงขึ้น

ในการวิเคราะห์ผลของการกระจายของอุณหภูมิต่อการหาพลังงานกระตุ้น ปริมาณที่ใช้วิเคราะห์คือ เปอร์เซนต์ความคลาดเคลื่อนของพลังงานกระตุ้น (Δ_E) ซึ่งนิยามโดย

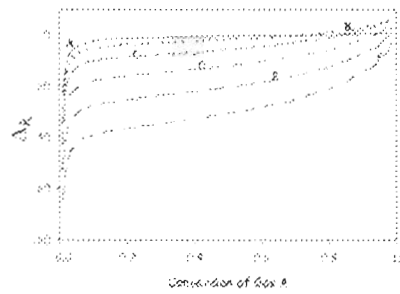
$$\Delta_E = \frac{E - E_{est}}{E} \times 100 \quad (17)$$



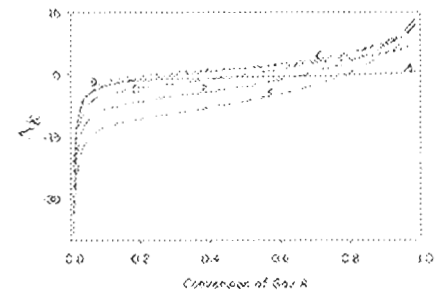
(ก) $T(z = L/2) = 406 K$



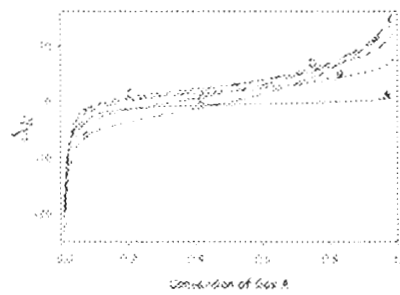
(ข) $T(z = L/2) = 498 K$



(ค) $T(z = L/2) = 601 K$



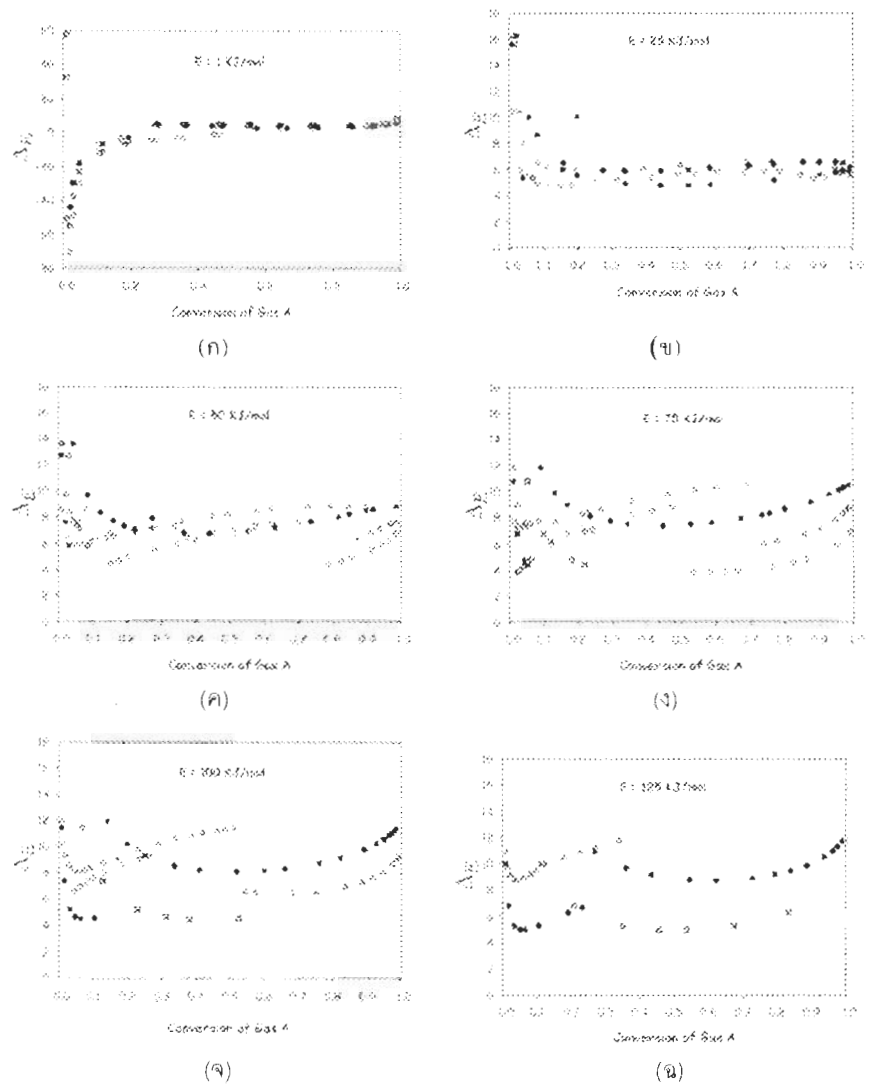
(ง) $T(z = L/2) = 705 K$



(จ) $T(z = L/2) = 810 K$

โค้ง A Activation Energy = 1 KJ/mol
 โค้ง B Activation Energy = 25 KJ/mol
 โค้ง C Activation Energy = 50 KJ/mol
 โค้ง D Activation Energy = 75 KJ/mol
 โค้ง E Activation Energy = 100 KJ/mol
 โค้ง F Activation Energy = 125 KJ/mol

รูปที่ 4 แสดงเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนของค่า k
เมื่ออุณหภูมิตรงกลางปฏิกรณ์เท่ากับ



รูปที่ 5 แสดงเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนของค่าพลังงานกระตุ้น (ΔE) ที่ขึ้นกับ
การแปลงผันซึ่งคำนวณที่ $T(z=L/2)$ เท่ากับ 406 K ($\circ$), 498 K (∇), 601 K (Δ),
705 K ($\bullet$), 810 K ($\boxtimes$) สำหรับพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 1 kJ/mol (รูป ก), 25 kJ/mol
(รูป ข), 75 kJ/mol (รูป ค), 100 kJ/mol (รูป ง) และ 125 kJ/mol (รูป ฉ)

รูปที่ 5 แสดง Δ_E ที่ขึ้นกับการแปลงผันที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 1 kJ/mol (รูป ก), 25 kJ/mol (รูป ข), 50 kJ/mol (รูป ค), 75 kJ/mol (รูป ง), 100 kJ/mol (รูป จ) และ 125 kJ/mol (รูป ฉ) รูปที่ 5(ข)-(ฉ) คล้ายคลึงกันคือ Δ_E มีค่าเป็นบวกทุกค่าของการแปลงผัน ค่า Δ_E ที่เป็นบวกแสดงว่าค่า E_{est} ที่ได้มีค่าน้อยกว่าความเป็นจริง (underestimation) ในรูปที่ 5(ข)-(ฉ) แสดงว่า เมื่อพลังงานกระตุ้นมีขนาดตั้งแต่ 25 kJ/mol ขึ้นไป ความคลาดเคลื่อนของการหาพลังงานกระตุ้น เนื่องจากอุณหภูมิไม่สม่ำเสมอในปฏิกรณ์อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ กล่าวคือ Δ_E มีค่าไม่เกิน 12% ยกเว้นช่วงที่การแปลงผันน้อยมาก แต่ก็ยังอยู่ในเกณฑ์ที่น่าพอใจคือ ตลอดช่วงโดเมนของการแปลงผันระหว่าง 0.01-0.99 Δ_E มีค่าไม่เกิน 17% Δ_E ซึ่งมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับ Δ_k มีสาเหตุมาจากความใกล้เคียงของ Δ_k ในแต่ละชุดการคำนวณทำให้ E ซึ่งหาได้จากความชันของอาร์เรย์สพล็อตไม่ต่างจากกรณีที่ไม่มีความคลาดเคลื่อนของ k มากนัก จำนวนจุดในรูปที่ 5(ฉ) มีน้อยกว่าในรูปอื่น เนื่องจากค่า E ที่สูงมากทำให้การเพิ่มของ k จากโค้งอุณหภูมิหนึ่งถึงโค้งอุณหภูมิอื่น (ขั้นตอนการคำนวณ 2.3) สูงมากจนการแปลงผันเกิน 0.99 ซึ่งอยู่นอกช่วงการแปลงผันที่ใช้ในการวิเคราะห์ จำนวนข้อมูลที่ถูกรายงานจึงน้อยกว่ากรณีที่ E ต่ำกว่า

รูปที่ 5(ก) ซึ่งแสดงผลลัพธ์ที่มีลักษณะแตกต่างจากรูปที่ 5(ข)-(ฉ) กล่าวคือ เมื่อการแปลงผันมีค่าน้อย Δ_E มีค่าเป็นลบและเป็นลบมากเมื่อการแปลงผันใกล้ศูนย์ ทั้งนี้เนื่องจาก E มีค่าน้อย ความคลาดเคลื่อนของ E ที่ไม่มากก็สามารถทำให้เปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนมีขนาดใหญ่มาก เมื่อการแปลงผันมีค่ามากพอสมควร (มากกว่า 0.15) $|\Delta_E|$ มีค่าไม่เกิน 15% การจำลองแบบกรณีนี้ที่ E มีค่าน้อยๆ นี้ ทำเพื่อเป็นยืนยันว่า Δ_E ที่มีค่ามากสามารถหลีกเลี่ยงได้ เมื่อการทดลองทำในช่วงที่การแปลงผันมีค่าไม่น้อยจนเกินไป

สรุป

ผลของอุณหภูมิที่กระจายอย่างไม่สม่ำเสมอในปฏิกรณ์แบบต่อการหาพารามิเตอร์การถ่ายโอนและจลนศาสตร์ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ โดยการจำลองเชิงตัวเลข ผลลัพธ์แสดงว่าการกระจายของอุณหภูมิที่ไม่สม่ำเสมอในปฏิกรณ์แบบมีผลน้อยมากต่อการหาสัมประสิทธิ์การแพร่ ในส่วนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาพบว่า ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยามีค่ามาก และมีแนวโน้มมากขึ้นเมื่อพลังงานกระตุ้นมีค่ามากขึ้น อย่างไรก็ตาม ความคลาดเคลื่อนของพลังงานกระตุ้นมีค่าน้อย เมื่อการแปลงผันมีค่าไม่น้อยเกินไป ในกรณีที่พลังงานกระตุ้นมีค่าตั้งแต่ 25 kJ/mol ขึ้นไป ค่าเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนมีค่าไม่เกิน 17% ตลอดช่วงโดเมนของการแปลงผันระหว่าง 0.01-0.99

สัญลักษณ์

C_A	ความเข้มข้นของก๊าซ A
D_{eA}	สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซ A
$D_{e,1}, D_{e,2}$	สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซชนิดที่หนึ่งและสอง ตามลำดับ
D_{e,T_1}	สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซที่อุณหภูมิเท่ากับ T_1 เคลวิน
D_{e,T_2}	สัมประสิทธิ์การแพร่แบบนุดเซนของก๊าซชนิดเดียวกันในเบดเดียวกันที่ อุณหภูมิเท่ากับ T_2 เคลวิน
$D_{eA}(z)$	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซที่ตำแหน่ง z
$D_{eA}(z = L/2)$	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซที่ตำแหน่งกลางปฏิกรณ์
D_{est}	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ โดยประมาณ
E	พลังงานกระตุ้น (activation energy)
k	คงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซ A
k_0	แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor)
$k(z)$	ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง z
$k(z = L/2)$	ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกลางปฏิกรณ์
k_{est}	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยประมาณ
L	ความยาวของปฏิกรณ์
M_1, M_2	มวลโมเลกุลของก๊าซชนิดที่หนึ่งและสอง ตามลำดับ
N_{pA}	จำนวนโมลของก๊าซ A ที่ถูกฉีดเข้าสู่ปฏิกรณ์
S	พื้นที่หน้าตัดของเบด
t	เวลา
$T(z)$	ค่าอุณหภูมิที่ตำแหน่งกลางปฏิกรณ์ z
$T(z = L/2)$	ค่าอุณหภูมิที่ตำแหน่งกลางปฏิกรณ์
z	พิกัดตามแนวแกนของปฏิกรณ์
$\delta(z-0^+)$	ฟังก์ชันเดลต้า (delta function) ที่พิกัด
ε_b	เศษส่วนช่องว่าง (fractional voidage) ของเบด
Δ_k	เปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา
Δ_E	เปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนของค่าพลังงานกระตุ้น

กิตติกรรมประกาศ

คณะวิจัยขอขอบคุณ บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ความ
อนุเคราะห์ทุนอุดหนุนและส่งเสริมวิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท-เอก

เอกสารอ้างอิง

- 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 Williams, R.J.J. 1980. **Diffusion in gas and porous media**. New York: Plenum Press.
- Delgado, J.A., Nijhuis, T.A., Kapteijn, F., and Moulijn, J.A. 2002. "Modeling of fast pulse response in the Multitrack : an advanced TAP reactor." **Chem. Eng. Sci.** 57: 1835-1847.
- Dewaele, O., and Forment, G.F. 1999. "TAP Study of the Mechanism and Kinetics of the Adsorption and Combustion of Methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃." **Journal of Catalysis**. 184: 499-513.
- Gleaves, J.T. Yablonskii, G.S. Phanawadee, P. and Schuurman, Y. 1997. "TAP-2 : An interrogative kinetics approach." **Applied Catalysis A : General**. 160 : 55-88.
- Gleaves, J.T., Ebner, J.R., and Kuechler, T.C. 1988. "Temporal Analysis of Products (TAP)—A unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution." **Catal. Rev. Sci. Eng.** 30,1 : 49-116.
- Gleaves, J.T. 2001. Personal Communication.
- Hanna, O.T. and O.C. Sandall. 1995. **Computational Methods in Chemical Engineering**. New Jersey: Prentice-Hall International, Inc.
- Mills, P.L., Randall, H.T., and McCracken, . 1999. "Redox kinetic of VOPO₄ with butane and oxygen using the TAP reactor system." **Chem. Eng. Sci.** 54: 3709-3721.
- Petzold, L.R. 1983. "Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations." **Siam J. Sci. Stat. Comput.** 4,1: 136-148.
- Schuurman, Y., and Gleaves, J.T. 1997. "A comparison of steady-state and unsteady-state reaction kinetics of n-butane oxidation over VPO catalysts using a TAP-2 reactor system." **Catalysis Today**. 33: 25-37.