

บทที่ 3

การจำลองระบบปฏิกิริยาเคมี แบบความดันสลับ

การเกิดปฏิกิริยาเคมี และการแยกผลิตภัณฑ์ด้วยการดูดซับในขณะเดียวกัน ภายใต้การดำเนินการแบบความดันสลับ ประกอบด้วยตัวแปรจำนวนมาก ที่มีผลต่อสมรรถนะของอุปกรณ์ จึงจำเป็นต้องพัฒนาแบบจำลองปรากฏการณ์ดังกล่าว เพื่อเป็นพื้นฐานสำหรับการทดลองจริง ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม และการออกแบบอุปกรณ์ในภายหลัง

3.1 การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

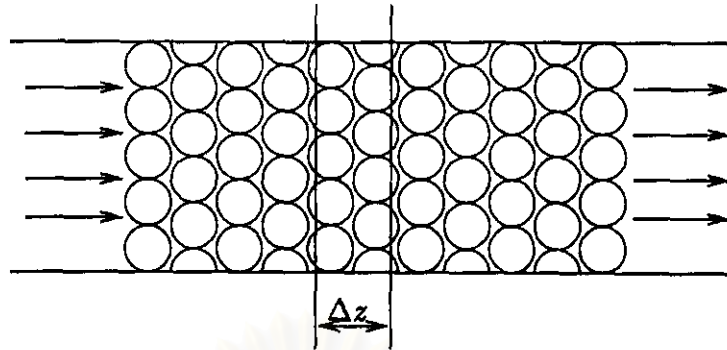
มีการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ สำหรับกระบวนการดูดซับแบบความดันสลับ (ตัวอย่างเช่น Raghavan, Hassan, and Ruthven, 1985; Hassan, Raghavan, and Ruthven, 1987; Liow and Kenney, 1990) และเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบความดันสลับ (ตัวอย่างเช่น Vaporciyan and Kadlec; 1987, Alpay, Kenney, and Scott, 1993; Lu and Rodrigues, 1994) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบความดันสลับ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ประกอบด้วย การทำสมดุลมวลของการไหลของของไหลที่อัดตัวได้ผ่านหอบรรจุ พร้อมกับการเกิดปฏิกิริยา และการดูดซับ โดยทั่วไปอาจพิจารณาว่าระบบประกอบด้วย 3 ภูมิภาค คือ หนึ่งภูมิภาคของไหล และสองภูมิภาคบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ จะเห็นว่าการจำลองแบบทางคณิตศาสตร์ต้องเป็นระบบที่ประกอบด้วย สมการเชิงอนุพันธ์ย่อยจำนวนมาก การลดจำนวนสมการดังกล่าวอาจทำได้โดยสมมติฐาน อัตราการดูดซับและอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้โดยใช้ฟังก์ชันของความเข้มข้นในภูมิภาคของไหล ซึ่งทำให้ไม่จำเป็นต้องพิจารณาสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยสำหรับภูมิภาคบนพื้นผิวของตัว

เร่งปฏิกิริยา และตัวดูดซับ อย่างไรก็ตาม ปัญหาเกี่ยวกับความไม่เป็นเชิงเส้นอาจเกิดขึ้นได้จากความไม่เป็นเชิงเส้นของฟังก์ชันดังกล่าว

ในการจำลองแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่มีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบในสายป้อนเป็นคาบ มีงานวิจัยที่เสนอว่า การแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบมีการดูดซับ และการคายการดูดซับ ซึ่งต้องพิจารณาความเข้มข้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีการที่เป็นประโยชน์ในการศึกษาผลจากการดำเนินการเป็นคาบ ต่อการเพิ่มสัดส่วนการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการ (Lynch, 1984; Amariglio, 1984) อย่างไรก็ตาม มีงานวิจัยที่แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาในลักษณะฟังก์ชันของความเข้มข้นในวัฏภาคก๊าซ และพบว่าสามารถให้ความถูกต้องเพียงพอในเชิงพฤติกรรมเป็นอย่างน้อย สำหรับเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบความดันสลับ (Vaporciyan, 1987) และเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบมีการไหลย้อนกลับ (reversal flow reactor) (Blanks, Wittrig, and Peterson, 1990)

ส่วนการแสดงอัตราการดูดซับ เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นในวัฏภาคของไหลสามารถทำได้โดยสมมติฐาน ความเข้มข้นในวัฏภาคการดูดซับเกิดสมดุลอย่างทันทีทันใด กับความเข้มข้นในวัฏภาคของไหล ซึ่งเป็นไปได้เฉพาะกรณีที่ ความต้านทานการถ่ายเทมวลมีค่าน้อยเพียงพอที่จะจะได้พิจารณาเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบความดันสลับที่มี NC องค์ประกอบ กำหนดสมมติฐานสำหรับแบบจำลองคณิตศาสตร์ ดังนี้

1. การดูดซับเกิดความต้านทานการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค โดยใช้การประมาณแรงขับแบบเชิงเส้น (linear driving force approximation)
2. มีองค์ประกอบที่ถูกดูดซับหนึ่งชนิด และสมดุลการดูดซับเป็นไปตามไอโซเทิร์มการดูดซับของ Langmuir
3. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นในวัฏภาคก๊าซ
4. ดำเนินการแบบอุณหภูมิคงที่
5. การไหลภายในหอบรรจุมีการกระจายตามแนวแกน แต่ไม่มีในแนวรัศมี
6. ก๊าซอุดมคติ
7. การไหลผ่านหอบรรจุเป็นไปตามสมการของ Ergun



รูปที่ 3.1: ภาคตัดของหอบรรจุ

8. การกระจายของสัดส่วนที่ว่าง ขนาดอนุภาค สัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวดูดซับ คงที่ตลอดทั้งหอบรรจุ
9. ไม่มีปริมาณเปลาในทั้งสองปลายของหอบรรจุ

พิจารณาก๊าซไหลผ่านหอบรรจุโดยมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นควบคู่กับการดูดซับ (รูปที่ 3.1) ในช่วงตัดปริมาตร $A \times \Delta z$,

$$\left(\begin{array}{l} \text{Accumulation rate in} \\ \text{gas \& adsorbed phase} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Inlet} \\ \text{rate} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Outlet} \\ \text{rate} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Rate of disappearance} \\ \text{by reaction} \end{array} \right)$$

สำหรับองค์ประกอบ "j",

$$\underbrace{A\Delta z \left(\epsilon_t \frac{\partial c y_j}{\partial t} \right)}_{\text{Accumulation in gas phase}} + \underbrace{A\Delta z \rho_a \left(\frac{\partial n_j}{\partial t} \right)}_{\text{Adsorption rate}} = \underbrace{A(uc y_j)_x - A(uc y_j)_{x+\Delta z}}_{\text{Inlet \& outlet by convection}} + \underbrace{\left[A\epsilon_b \left(-D_{asc} \frac{\partial y_j}{\partial z} \right) \right]_x - \left[A\epsilon_b \left(-D_{asc} \frac{\partial y_j}{\partial z} \right) \right]_{x+\Delta z}}_{\text{Inlet \& outlet by dispersion}} - \underbrace{A\Delta z \rho_c (-r_j)}_{\text{Reaction rate}} \quad (3.1)$$

รวมสมการสมดุลมวลของแต่ละองค์ประกอบได้สมการสมดุลมวลรวม

$$A\Delta z \left(\epsilon_t \frac{\partial c}{\partial t} \right) + A\Delta z \rho_a \left(\sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial n_i}{\partial t} \right) = A(uc)_x - A(uc)_{x+\Delta z} - A\Delta z \rho_c \sum_{i=1}^{NC} (-r_i) \quad (3.2)$$

จะเห็นว่า เมื่อรวมพจน์ของการกระจายตามแนวแกนได้ $\sum \frac{\partial u_x}{\partial z}$ ซึ่งเท่ากับศูนย์

หารตลอดด้วยปริมาตรของช่วงตัด $A\Delta z$, และให้ $\lim \Delta z \rightarrow 0$ ได้ระบบสมการเชิงอนุพันธ์

$$\varepsilon_t \frac{\partial c y_j}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial n_j}{\partial t} = -\frac{\partial u c y_j}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{azc} \frac{\partial y_j}{\partial z} \right) - \rho_c (-r_j) \quad (3.3)$$

และ

$$\varepsilon_t \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_a \sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{\partial u c}{\partial z} - \rho_c \sum_{i=1}^{NC} (-r_i) \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \text{กำหนด ความเข้มข้นเชิงไรมิติ } \phi &= \frac{c}{c_o}, \\ \text{ความยาวเชิงไรมิติ } \lambda &= \frac{z}{L}, \\ Q &= \frac{u\phi}{L}, \\ N_j &= \frac{\rho_a n_j}{c_o}, \\ (-R_j) &= \frac{\rho_c}{c_o} (-r_j) \end{aligned}$$

$$\text{ได้สมการ} \quad \varepsilon_t \frac{\partial \phi y_j}{\partial t} + \frac{\partial N_j}{\partial t} = -\frac{\partial Q y_j}{\partial \lambda} + \frac{\varepsilon_b}{L^2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(D_{azoc} \frac{\partial y_j}{\partial \lambda} \right) - (-R_j) \quad (3.5)$$

โดยที่

$$D_{azoc} = D_{az\phi} = 0.75 D_{MO} + \frac{0.5 d_p Q L}{1 + 9.5 \frac{D_{MO}}{Q L d_p}} \quad (\text{Huang, and Chou, 1997})$$

และ

$$\varepsilon_t \frac{\partial \phi}{\partial t} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial N_i}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial \lambda} - \sum_{i=1}^{NC} (-R_i) \quad (3.6)$$

แทนที่ $\frac{\partial \phi y_j}{\partial t}$ ในสมการ 3.5 ด้วย $\phi \frac{\partial y_j}{\partial t} + y_j \frac{\partial \phi}{\partial t}$ และลบด้วย $y_j \times$ สมการ 3.6 ได้;

$$\begin{aligned} \varepsilon_t \phi \frac{\partial y_j}{\partial t} + \frac{\partial N_j}{\partial t} - y_j \sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial N_i}{\partial t} &= -Q \frac{\partial y_j}{\partial \lambda} + \frac{\varepsilon_b}{L^2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(D_{azoc} \frac{\partial y_j}{\partial \lambda} \right) \\ &\quad - (-R_j) + y_j \sum_{i=1}^{NC} (-R_i) \end{aligned} \quad (3.7)$$

พจน์ $\frac{\partial N_j}{\partial t}$ ซึ่งแสดงอัตราการดูดซับสามารถประมาณได้ตามการประมาณแรงขับแบบเชิงเส้นให้ n_j^* เป็นความเข้มข้นในวิภาคการดูดซับที่สภาวะสมดุลขององค์ประกอบ "j"

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} = \frac{\rho_a}{c_o} k (n_j^* - n_j) \quad (3.8)$$

ตามสมมูลการดูดซับของ Langmuir

$$n_j^* = \frac{n_j^* l_j P y_j}{1 + l_j P y_j} \quad (3.9)$$

จากสมการการไหลผ่านหอบรรจุของ Ergun (Bird, Stewart, and Lightfoot, 1960),

$$-\frac{dP}{dz} = J_v u + J_k \rho u^2$$

$$J_v = \frac{150\mu_g [\lambda_s(1 - \epsilon_b)]^2}{d_p^3 \epsilon_b^3}$$

$$J_k = \frac{1.75\lambda_s(1 - \epsilon_b)}{d_p \epsilon_b^3} \quad (3.10)$$

λ_s คือ particle sphericity กำหนดเท่ากับ 1 ในการจำลองแบบนี้ (วัสดุบรรจุเป็นทรงกลม) แทน

$P = RTc, \rho = c \sum_{i=1}^{NC} y_i MW_i$ และ $Q = \frac{\phi}{L}$ ในสมการ 3.10 ได้

$$-\frac{RTc_0}{L} \phi \frac{d\phi}{d\lambda} = J_v LQ + J_k c_0 \sum_{i=1}^{NC} (y_i MW_i) L^2 Q^2 \quad (3.11)$$

ดังนั้น จะได้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ซึ่งประกอบด้วย สมการ 3.6 ถึง 3.9 และ สมการ 3.11 สภาวะขอบเขตของสมการอนุพันธ์ 3.6, 3.7 และ 3.11 กำหนดจากตัวแปรที่ต้องควบคุมในแต่ละขั้นตอนดำเนินการ ซึ่งจะกล่าวถึงในภายหลัง

สำหรับกรณีที่มีการบรรจุหอบแบบมีปริมาตรเปล่าที่ด้านปลาย การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จำเป็นต้องทำสมดุลมวลสารภายในปริมาตรเปล่าด้วย ดังนี้

สมดุลมวลสารภายในปริมาตรเปล่าที่ปลายหอบบรรจุ

สมมติฐาน : มีการผสมอย่างดีภายในปริมาตรเปล่า และความดันภายในเท่ากับความดันที่ตำแหน่งปลายหอบบรรจุ

กำหนด $Q_E \equiv Q$ ที่ตำแหน่งปลายหอบบรรจุ

$Q_D \equiv Q$ ของผลิตภัณฑ์ปลายหอบบรรจุ (ออกจากปริมาตรเปล่า)

$y_j^E \equiv$ สัดส่วนโมลขององค์ประกอบ "j" ที่ตำแหน่งปลายเบตนิ่ง

$y_j^R \equiv$ สัดส่วนโมลขององค์ประกอบ "j" ภายในปริมาตรเปล่า

$V_R \equiv$ ขนาดของปริมาตรเปล่า

สมดุลมวลสารขององค์ประกอบ "j" ,

$$V_R c_0 \frac{\partial \phi y_j^R}{\partial t} = c_0 LA (Q_E y_j^E - Q_D y_j^R) \quad (3.12)$$

สมดุลมวลสารรวม,

$$V_R c_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} = c_0 LA (Q_E - Q_D) \quad (3.13)$$

3.2 การหาคำตอบเชิงตัวเลข

การหาคำตอบของแบบจำลองที่ซับซ้อนจำเป็นต้องใช้วิธีการเชิงตัวเลข มีการเสนอแบบจำลองโดยใช้สมมติฐานอย่างง่ายบางข้อ เช่น ไม่มีความต้านทานการถ่ายเทมวลสารระหว่างภูมิภาค ไม่มีความต้านทานในการไหลผ่านหอบรรจุ เป็นต้น ซึ่งทำให้เหมาะที่จะหาคำตอบเชิงตัวเลขได้ด้วยบางวิธี เช่น method of characteristic (MOC) และ cell-in-series (CIS) ปัญหาของการหาคำตอบเชิงตัวเลขอาจเกิดขึ้นได้จากความไม่เป็นเชิงเส้นของระบบ ลักษณะการกระจายที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว หรือความไม่ต่อเนื่องตามเงื่อนไขของการดำเนินการ เช่น การสลับความดันหรืออัตราการไหลที่ขอบเขตของระบบ ลักษณะดังกล่าวนี้ทำให้การหาคำตอบต้องการการประมาณด้วยพหุนามอันดับสูง หรือการประมาณแบบไม่ต่อเนื่อง (discretization) ด้วยกวิตละเอียด อย่างไรก็ตาม การใช้วิธีการเหล่านี้ทำให้ต้องแก้ระบบสมการที่ตำแหน่งที่เปลี่ยนแปลงคัมพลันของแต่ละตัวแปรต่างกัน (system of stiff equations) ขนาดใหญ่ ซึ่งมักทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับความเสถียรเชิงตัวเลข และใช้เวลาในการหาคำตอบมาก ในกรณีของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบความดันสลับ มีการหาคำตอบโดยการประมาณด้วยพหุนามวิธีคอลโลเคชันแบบออร์โธกอนัล (orthogonal collocation) และเปรียบเทียบผลจากการหาคำตอบโดยคอลโลเคชันแบบออร์โธกอนัลในไฟไนต์อีลีเมนต์ (orthogonal collocation on finite elements; OCFE) คอลโลเคชันแบบออร์โธกอนัลสองทางในไฟไนต์อีลีเมนต์ (double orthogonal collocation on finite elements; DOCFE) MOC และ CIS โดย Alpay และคณะ (1993)

3.2.1 วิธีการคอลโลเคชันแบบออร์โธกอนัล

วิธีการคอลโลเคชัน ซึ่งใช้การประมาณโดยพหุนามในการหาคำตอบ เป็นหนึ่งในวิธีการประเภทถ่วงน้ำหนักผลต่างของคำตอบ (weighted residuals method) (Villadsen, and Michelsen, 1978) ยกตัวอย่างสมการ $f(y'(x), y(x), x) = 0; 0 \leq x \leq 1$ ผลต่างของคำตอบ (residual) ได้จากการแทนที่ฟังก์ชันดังกล่าวด้วยค่าประมาณของคำตอบ ซึ่งตามวิธีการคอลโลเคชัน ผลต่างของคำตอบของคำตอบมีค่าเท่ากับศูนย์ที่ทุกจุดคอลโลเคชัน ส่วนที่จุดอื่น $0 \leq x \leq 1$ อาจไม่เท่ากับศูนย์ได้ จุดคอลโลเคชันอาจเลือกแบบใดก็ได้ แต่วิธีที่ให้คำตอบที่มีความถูกต้องกว่าวิธีอื่นคือ การใช้รากของ

พหุนามออร์โธกอนัลเป็นจุดคอลลอเคชัน พหุนามออร์โธกอนัล คือ พหุนามที่มีคุณสมบัติ

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha P_j(x) P_N(x) dx = 0 \quad , j = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.14)$$

โดย N คืออันดับของพหุนาม ซึ่งเท่ากับจำนวนรากและจำนวนจุดคอลลอเคชันภายใน (ไม่รวมตำแหน่ง $x = 0$ และ $x = 1$) วิธีการนี้เรียกว่าวิธีคอลลอเคชันแบบออร์โธกอนัล ซึ่งเป็นวิธีการที่เป็นที่รู้จักในการใช้หาค่าตอบสมการเชิงอนุพันธ์ปกติและสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย

ในวิธีคอลลอเคชัน ค่าประมาณของคำตอบตลอดทั้งโดเมนหาได้จากการประมาณค่า (interpolation) โดยพหุนามที่ใช้ประมาณคำตอบ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้การประมาณค่าแบบ Lagrange ซึ่งใช้ประมาณค่าจากพหุนามอันดับ N ได้โดย

$$\begin{aligned} y(x_A) &= \sum_{i=1}^{N+1} l_i(x_A) y^i \\ y^i &= y(x_i) \\ l_i(x_A) &= \frac{p_{N+1}(x_A)}{(x_A - x_i) p_{N+1}'(x_i)} \\ p_{N+1}(x_A) &= (x_A - x_1)(x_A - x_2) \dots (x_A - x_{N+1}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

และค่าของ $\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=x_A}$ $\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x=x_A}$ สามารถประมาณได้จาก

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=x_A} = \sum_{i=1}^{N+1} l_i^{<1>}(x_A) y^i \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x=x_A} = \sum_{i=1}^{N+1} l_i^{<2>}(x_A) y^i \quad (3.17)$$

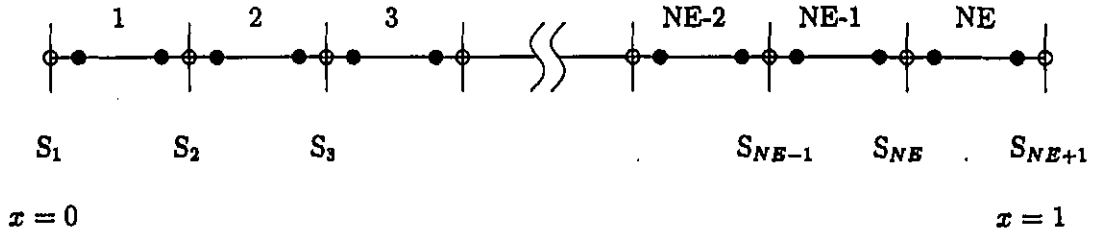
อันดับของพหุนามที่ใช้ประมาณคำตอบขึ้นอยู่กับจำนวนของจุดคอลลอเคชัน โดยจุดคอลลอเคชันคือรากของพหุนามออร์โธกอนัล และอาจรวมตำแหน่งที่ขอบเขตของโดเมน ($x = 0$ และ $x = 1$) จุดใดจุดหนึ่งหรือทั้งสองจุด จุดการประมาณค่าเป็นตำแหน่งเดียวกับจุดคอลลอเคชัน เพื่อลดการทำการประมาณค่าในขั้นตอนต่างๆ ของการคำนวณ กำหนด NP เป็นจำนวนจุดคอลลอเคชันอนุพันธ์อันดับหนึ่งและสองที่จุดคอลลอเคชันที่ j (x_j) หาได้โดย

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=x_j} = \sum_{i=1}^{NP} A_{j,i} y^i \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x=x_j} = \sum_{i=1}^{NP} B_{j,i}y^i \quad (3.19)$$

A และ B เป็นเมทริกซ์สำหรับการประมาณอนุพันธ์อันดับหนึ่งและสองแบบไม่ต่อเนื่องตามลำดับ เปรียบเทียบกับสมการ 3.16 และ 3.17 จะเห็นว่า $A_{ji} = l_j^{<1>}(x_i)$ และ $B_{ji} = l_j^{<2>}(x_i)$ การประมาณดังกล่าวทำให้สามารถเปลี่ยนพจน์อนุพันธ์เป็นพจน์พีชคณิต ทำให้เปลี่ยนสมการอนุพันธ์ปกติเป็นระบบสมการพีชคณิต ส่วนกรณีของสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย เฉพาะกรณีที่ประกอบด้วยหนึ่งมิติในระยะทางและการเปลี่ยนแปลงตามเวลา หากประมาณพจน์อนุพันธ์ตามระยะทางเป็นพจน์พีชคณิตจะได้ระบบสมการเชิงอนุพันธ์ปกติ หรือระบบสมการอนุพันธ์ผสมพีชคณิต (system of differential/algebraic equations) ระบบดังกล่าวสามารถหาคำตอบได้โดย การใช้วิธีการคอลโลเคชันสำหรับอนุพันธ์ตามเวลา เรียกว่าวิธีการคอลโลเคชันแบบสองทาง หรืออาจใช้วิธีการอื่นๆ สำหรับการอินทิเกรตสมการอนุพันธ์ปกติ ในปัญหาแบบกำหนดสภาวะเริ่มต้น วิธีการนี้เรียกว่า method of lines (MOL)

ข้อดีหลักข้อหนึ่งของวิธีการคอลโลเคชันแบบออร์โทโกนัล คือ ความถูกต้องของคำตอบ และเหมาะสำหรับสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยที่มีการกำหนดสภาวะขอบเขต ซึ่งมักใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่าวิธีไฟไนต์ดิฟเฟอเรนซ์ (finite difference) โดยทั่วไป เมื่อกำหนดความถูกต้องในระดับเดียวกัน ตัวอย่างการหาคำตอบโดยวิธีการคอลโลเคชันแบบออร์โทโกนัล เช่น เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบตนิ่ง (Hansen, 1971) และหอดูดซับ (Liapis and Rippin, 1978; Raghavan and Ruthven, 1983) เป็นต้น นอกจากนี้ วิธีการนี้สามารถใช้หาคำตอบของระบบการดูดซับแบบความดันสลับเช่นกัน เช่น การเปรียบเทียบวิธีการคอลโลเคชันแบบออร์โทโกนัลกับวิธีไฟไนต์ดิฟเฟอเรนซ์แบบสามจุด โดย Raghavan และผู้ร่วมงาน (1985) และการเปรียบเทียบสองวิธีข้างต้นกับวิธีการคอลโลเคชันสองทางในกระบวนการแยกอากาศ โดย Hassan และผู้ร่วมงาน (1987) ทั้งวิธีการคอลโลเคชันและวิธีการคอลโลเคชันสองทาง สามารถหาคำตอบได้เร็วกว่าวิธีไฟไนต์ดิฟเฟอเรนซ์อย่างมาก เมื่อกำหนดความถูกต้องระดับเดียวกัน



รูปที่ 3.2: ตำแหน่งของจุดคอลโลเคชันภายใน (●) และจุดขอบของช่วงย่อย (○)

3.2.2 วิธีการคอลโลเคชันแบบออร์โทกอนัลในไฟไนต์อีลิเมนต์

สำหรับระบบที่ตัวแปรอาจแปรเปลี่ยนในช่วงกว้าง อาจแบ่งระบบเป็นส่วนย่อยๆ ที่มีจำนวนจำกัด (finite elements) และประมาณค่าตอบโดยใช้วิธีคอลโลเคชันแบบออร์โทกอนัล ในแต่ละส่วนย่อยดังกล่าว วิธีนี้เรียกว่า วิธีการคอลโลเคชันแบบออร์โทกอนัลในไฟไนต์อีลิเมนต์ (OCFE) (Carey, and Finlayson, 1975; Finlayson, 1980) ซึ่งเป็นการรวมลักษณะเด่นในด้านความถูกต้องของวิธีการคอลโลเคชันแบบออร์โทกอนัล มาใช้กับวิธีไฟไนต์ดิฟเฟอเรนซ์ที่สามารถกำหนดตำแหน่งกริด (ในที่นี้คือจุดคอลโลเคชัน) ในบริเวณที่ต้องการได้ ทำให้สามารถลดจำนวนจุดในการประมาณค่าตอบให้น้อยลง ซึ่งมีผลให้สามารถหาค่าตอบได้เร็วขึ้น และถูกต้องมากขึ้น นอกจากนี้การหาค่าตอบสามารถเลือกใช้พหุนามอันดับต่ำลงได้ ซึ่งทำให้มีเสถียรภาพดีขึ้น การหาค่าตอบในส่วนย่อยๆ อาจเลือกใช้วิธี Galerkin ได้ แต่มักใช้เวลาในการคำนวณมาก

พิจารณารูป 3.2 โดเมนรวม $x \in [0, 1]$ ถูกแบ่งเป็น NE ช่วง โดยตำแหน่งขอบของช่วงที่ i คือ S_i and S_{i+1} ดังนั้น

$$0 = S_1 < S_2 < \dots < S_i < S_{NE} < S_{NE+1} \quad (3.20)$$

กำหนดตัวแปรต้นสำหรับโดเมนของช่วงย่อยที่ i โดย

$$s_i = \frac{(x - S_i)}{S_{i+1} - S_i} ; \quad s_i \in [0, 1] \quad (3.21)$$

ดังนั้นอนุพันธ์อันดับหนึ่งของตัวแปรตาม y ที่จุดคอลโลเคชันที่ k ในช่วงย่อยที่ m หาได้โดย

$$\frac{dy^{k,m}}{dx} = \frac{ds_m}{dx} \frac{dy^{k,m}}{ds_m} = \frac{1}{\Delta S_m} \sum_{i=1}^{NP} A_{k,i} y^{i,m} \quad (3.22)$$

โดย $\Delta S_m = S_{m+1} - S_m$

และ $NP =$ จำนวนของจุดคอลโลเคชันในแต่ละช่วงย่อย ซึ่งเท่ากับจุดคอลโลเคชันภายในช่วงย่อย รวมทั้งขอบทั้งสองของช่วงย่อย ($s_i = 0$; $s_i = 1$)

และอนุพันธ์อันดับสองคือ

$$\frac{d^2 y^{k,m}}{dx^2} = \frac{1}{\Delta S_m^2} \sum_{i=1}^{NP} B_{k,i} y^{i,m} \quad (3.23)$$

เช่นเดียวกับการหาค่าตอบโดยวิธีคอลโลเคชัน การประมาณข้างต้นจะใช้เพื่อเปลี่ยนรูปพจน์อนุพันธ์เป็นการประมาณแบบไม่ต่อเนื่อง โดยใช้ค่าที่จุดคอลโลเคชัน และการประมาณก็จะได้คำตอบที่จุดคอลโลเคชัน ในกรณีปัญหาแบบกำหนดสภาวะขอบเขต การหาค่าตอบที่ตำแหน่ง $x = 0$ และ $x = 1$ อาศัยเงื่อนไขตามสภาวะขอบเขต ส่วนที่ตำแหน่งระหว่างสองช่วงย่อยใดๆ ใช้ความต่อเนื่องของอนุพันธ์อันดับหนึ่งของพหุนามที่ใช้ประมาณในสองช่วงย่อยนั้นเป็นเงื่อนไขในการหาค่าตอบ ดังนั้น ที่จุด S_m (ระหว่างช่วงย่อยที่ $m-1$ และ m) เงื่อนไขของคำตอบคือ

$$\sum_{i=1}^{NP} A_{NP,i} y^{i,m-1} = \sum_{i=1}^{NP} A_{1,i} y^{i,m} \quad (3.24)$$

คำตอบที่ได้จะมีความต่อเนื่องของอนุพันธ์อันดับหนึ่งตลอดทั้งโดเมนรวม อย่างไรก็ตาม เนื่องจากใช้เงื่อนไขความต่อเนื่องแทนการหาค่าตอบที่ให้ผลต่างของคำตอบเท่ากับศูนย์ ตำแหน่งที่มีค่าผลต่างของคำตอบสูงสุดจึงมักเป็นที่บริเวณขอบของช่วงย่อย

วิธีการ OCFE สามารถประยุกต์ใช้กับสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยแบบกำหนดสภาวะขอบเขตในแบบจำลองคณิตศาสตร์ต่างๆ เช่น แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดนิ่ง (Gardini et al., 1985) แบบจำลองหอดูดซับ (Lu et al., 1993; Serbezov and Sotirchos, 1997) แบบจำลองหอโครมาโตกราฟี (Ma and Guiochon, 1991) เป็นต้น โดยทั่วไป บริเวณที่ต้องกำหนดใช้จำนวนจุดคอลโลเคชันมาก คือ บริเวณที่ตัวแปรมีการเปลี่ยนแปลงตามระยะทาง (ตำแหน่ง) มากเท่านั้น เพื่อให้จุดคอลโลเคชันอยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสม จึงไม่จำเป็นต้องแบ่งช่วงย่อยให้มีขนาดเท่ากัน โดยเฉพาะถ้าสามารถประมาณลักษณะของคำตอบของระบบได้ก่อน ในกรณีที่ตำแหน่งที่มีการเปลี่ยนแปลงมากเคลื่อนที่ได้ อาจใช้การแบ่งแบบให้ขอบเขตของช่วงย่อยเคลื่อนที่ได้ หรืออาจตรวจสอบการกระจายและแบ่งช่วงย่อยใหม่ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำหนดจุดคอลโลเคชัน อย่างไรก็ตาม วิธีการดังกล่าวทำให้ต้องเพิ่มขั้นตอนการคำนวณมากขึ้น

3.3 การหาคำตอบเชิงตัวเลขของแบบจำลองปฏิริยาเคมีควบคู่กับการดูดซับแบบความดันสลับ

ในหัวข้อนี้เป็นการอธิบายเกี่ยวกับการหาคำตอบของแบบจำลองที่สร้างในหัวข้อ 3.1 โดยวิธีการ OCFE เมื่อใช้วิธีการดังกล่าวแล้ว แบบจำลองจะลดรูปเป็นระบบสมการเชิงอนุพันธ์ผสมพีชคณิต ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่ามีความยุ่งยากในการหาคำตอบในบางสภาวะ เนื่องจากปัญหาตำแหน่งที่มีการเปลี่ยนแปลงลำดับพลันของแต่ละตัวแปรต่างกัน รวมทั้งปัญหาเกี่ยวกับการเข้าสู่คำตอบ (convergence) การแก้ปัญหาดังกล่าวอาจใช้การประมาณแบบไม่ต่อเนื่องอีกครั้ง ซึ่งจะแปลงรูประบบสมการให้เป็นระบบสมการพีชคณิต หรืออาจใช้โปรแกรมมาตรฐานสำหรับระบบสมการเชิงอนุพันธ์ผสมพีชคณิตโดยเฉพาะ ซึ่งจะใช้ในงานวิจัยนี้

ในการศึกษาแบบจำลองนี้จะใช้การแบ่งช่วงย่อยแบบเท่ากัน โดยตำแหน่งขอบของช่วงย่อยไม่เคลื่อนที่ เพื่อลดขั้นตอนการคำนวณ เพื่อลดปัญหาเกี่ยวกับความไม่เสถียรเชิงตัวเลขในการหาคำตอบของระบบ จึงเลือกใช้พหุนามแบบ Lagrange อันดับสามสำหรับประมาณคำตอบในแต่ละช่วงย่อย และรวมขอบทั้งสองของช่วงย่อยเป็นจุดคอดโลเคชันด้วย ดังนั้นจึงมีจุดคอดโลเคชันภายใน 2 จุดในแต่ละช่วงย่อย ซึ่งกำหนดโดยรากของพหุนามแบบ Legendre อันดับสอง (พหุนามออร์โธกอนัลที่ $N = 2, \alpha = \beta = 0$; ดูสมการ 3.14) วิธีคอดโลเคชันดังกล่าวในระบบสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยแบบพาราโบลิก ของ Douglas และ Du Pont (1973) ให้ ความผิดพลาดในการประมาณอนุพันธ์แบบไม่ต่อเนื่องเป็นสัดส่วนกับ h^4 โดย $h = \frac{1}{N^2}$ โดยในกรณีคอดโลเคชันแบบแบ่งจุดคอดโลเคชันห่างเท่ากัน มีความผิดพลาดเป็นสัดส่วนกับ h^2 เมื่อประมาณอนุพันธ์ตามระยะทางในแบบจำลองจากหัวข้อ 3.1 แบบไม่ต่อเนื่องจะได้

จุดคอดโลเคชันภายในช่วงย่อย จุดคอดโลเคชันที่ k ของช่วงย่อย m

สมมูลมวลขององค์ประกอบ "j"

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \phi \frac{\partial y_j}{\partial t} + \frac{\partial N_j}{\partial t} - y_j \sum_{i=1}^N C \frac{\partial N_i}{\partial t} &= -\frac{Q^{k,m}}{h} \sum_{i=1}^{NP} y_{j,i,m} \\ &+ \frac{\varepsilon_b}{L^2 h^2} \left[D_{a_{zo}}^{k,m} \sum_{i=1}^{NP} B_{k,i} y_j^{i,m} + \left(\sum_{i=1}^{NP} A_{k,i} D_{a_{zo}}^{i,m} \right) \left(\sum_{i=1}^{NP} A_{k,i} y_j^{k,m} \right) \right] \\ &- (-R_j) + y_j \sum_{i=1}^{NC} (-R_i) \end{aligned} \quad (3.25)$$

สมการรวม

$$\epsilon_i \frac{\partial \phi}{\partial t} + \sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial N_i}{\partial t} = -\frac{1}{h} \sum_{i=1}^{NP} Q^{i,m} - \sum_{i=1}^{NC} (-R_i) \quad (3.26)$$

ที่จุดขอบที่ m (S_m),

$$\sum_{i=1}^{NP} A_{NP,i} y_j^{i,m-1} = \sum_{i=1}^{NP} A_{1,i} y_j^{i,m} \quad (3.27)$$

$$\sum_{i=1}^{NP} A_{NP,i} \phi^{i,m-1} = \sum_{i=1}^{NP} A_{1,i} \phi^{i,m} \quad (3.28)$$

พิจารณาระบบสมการเชิงอนุพันธ์ผสมพีชคณิต ความสัมพันธ์ในส่วนพีชคณิตอาจพิจารณาได้เหมือนสมการเชิงอนุพันธ์ที่ใช้เวลาในการเปลี่ยนแปลงสั้นมาก นั่นคือเหมือนระบบสมการเชิงอนุพันธ์ปกติที่มีความสตีฟมาก การแก้ปัญหาระบบสมการประเภทนี้จึงอาจใช้วิธีการสำหรับระบบสมการสตีฟ โดยอาศัยการอินทิเกรตแบบอิมพลิต (implicit integration) วิธีการที่สามารถเลือกใช้สำหรับการหาคำตอบ ได้แก่ (Dieterich, Sorescu, and Eigenberger, 1994)

1. วิธี backward differential formular (BDF)
2. วิธี extrapolation และ
3. วิธี Runge-Kutta แบบอิมพลิต

โปรแกรม DASSL และ LSODE/LSODI ซึ่งใช้วิธีการ BDF มีการใช้แพร่หลายที่สุด รวมทั้งในการจำลองแบบหอคูดซับ (Yu and Wang, 1989) ในการจำลองแบบดังกล่าวไม่พบว่ามีปัญหาเกี่ยวกับดัชนีเชิงอนุพันธ์ (differential index) ซึ่งเมื่อมีค่ามากกว่า 1 จะทำให้เกิดปัญหาความไม่สมบูรณ์เชิงพีชคณิต (สำหรับการหาคำตอบเชิงตัวเลข) (Rheinboldt, 1985) วิธีการแบบ BDF เป็นการหาคำตอบแบบหลายช่วง โดยมีการแปรขนาดช่วงการอินทิเกรต พร้อมกับอันดับของการประมาณคำตอบ (ตามวิธีหลายช่วง) เพื่อให้ได้ทั้งความถูกต้องและความเสถียร เนื่องจากระบบมีการสลับสภาวะขอบเขตเป็นคาบ ทำให้การอินทิเกรตมีความยุ่งยากเกี่ยวกับความต่อเนื่อง แม้การอินทิเกรตแบบหนึ่งช่วงเหมาะสมกว่าแบบหลายช่วงในกรณีที่พบความไม่ต่อเนื่อง แต่วิธีแบบหลายสแตปก็สามารถใช้ได้โดยเริ่มการอินทิเกรตใหม่ด้วยอันดับต่ำเมื่อมีความไม่ต่อเนื่อง

งานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม DASSL (Differential/Algebraic Equation Systems Solver; Petzold, 1982) สำหรับหาคำตอบระบบสมการเชิงอนุพันธ์ผสมพีชคณิต ที่ได้จากการประมาณสมการเชิง

อนุพันธ์ย่อยแบบไม่ต่อเนื่อง โปรแกรมสำหรับหาคำตอบพัฒนาเป็นภาษาฟอร์แทรน เพื่อใช้ร่วมกับ โปรแกรม DASSL และโปรแกรมย่อย ROOT และ JCOBI ซึ่งพัฒนาด้วยภาษาฟอร์แทรน โดย โปรแกรมย่อย ROOT และ JCOBI ใช้สำหรับหาราคาคอลโลเคชันและเมทริกซ์ในการประมาณแบบไม่ ต่อเนื่อง พัฒนาโดย Villadsen และ Michelsen (1978)

3.4 การตรวจสอบคำตอบจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับหาคำตอบพัฒนาดังอธิบายในหัวข้อ 3.3 ในหัวข้อนี้เป็นการทดสอบแบบจำลอง โดยเปรียบเทียบคำตอบจากโปรแกรมคอมพิวเตอร์กับผลจากการหาคำตอบโดยวิธี MOC นอกจากนี้ยังมีการทดสอบแบบจำลองโดยการเปรียบเทียบกับผลการทดลองโดย Vaporciyan (1987)

การตรวจสอบคำตอบของโปรแกรมคอมพิวเตอร์เริ่มจาก การเปรียบเทียบการกระจายความเข้มข้นกับผลการคำนวณโดยวิธีการ MOC (Chatsiriwech, Kershenbaum, and Kirkby, 1992 อ้างถึงใน Alpay, Kenney, and Scott, 1993) เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของการหาคำตอบของแบบจำลอง เนื่องจากวิธีการ MOC ใช้วิธีเชิงวิเคราะห์ในการแปลงระบบสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยเป็นระบบสมการเชิงอนุพันธ์ปกติ จากนั้นจึงหาคำตอบโดยวิธีการเชิงตัวเลข เพื่อให้สามารถแปลงระบบสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยโดยวิธีเชิงวิเคราะห์ได้ ระบบจำเป็นต้องมีสมมติฐานเปลี่ยนไปบางข้อ ได้แก่ การไหลในท่อบรรจุไม่มีความดันลด การเพิ่มความดันเป็นแบบเชิงเส้น สมดุลการดูดซับเป็นแบบเชิงเส้น ไม่มีความต้านทานการถ่ายเทมวล และไม่มีการแพร่ตามแนวแกน ปฏิกริยาที่ศึกษา คือ $A \rightleftharpoons B + 3C$ โดยมีเพียงองค์ประกอบ B ที่ถูกดูดซับ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการ

$$(-r_A) = k_f C_A - k_b C_B C_C^3 \quad (3.29)$$

โดย k_f เท่ากับ 0.1444 s^{-1} และ k_b เท่ากับ $1.20 \times 10^7 \text{ (m}^3/\text{kmol)}^3 \text{ s}^{-1}$ ข้อมูลอื่นๆ ในการจำลองแบบแสดงในตาราง 3.1

องค์ประกอบในสายป้อนมี A ร้อยละ 5 และที่เหลือเป็นองค์ประกอบเฉื่อย สภาวะเริ่มต้นของระบบ คือ ในหอบรรจุมีเพียงองค์ประกอบเฉื่อยที่ความดัน 1 บรรยากาศ ตัวแปรอื่นๆ ที่ต้องมีการกำหนดเพิ่มเพื่อให้สามารถจำลองกระบวนการดังกล่าว ได้แก่ J_0 คงที่เท่ากับ 10^5 N-s/m^4 (สมการ

ตารางที่ 3.1: ข้อมูลสำหรับการจำลองแบบเพื่อเปรียบเทียบกับคำตอบจากวิธีการ MOC

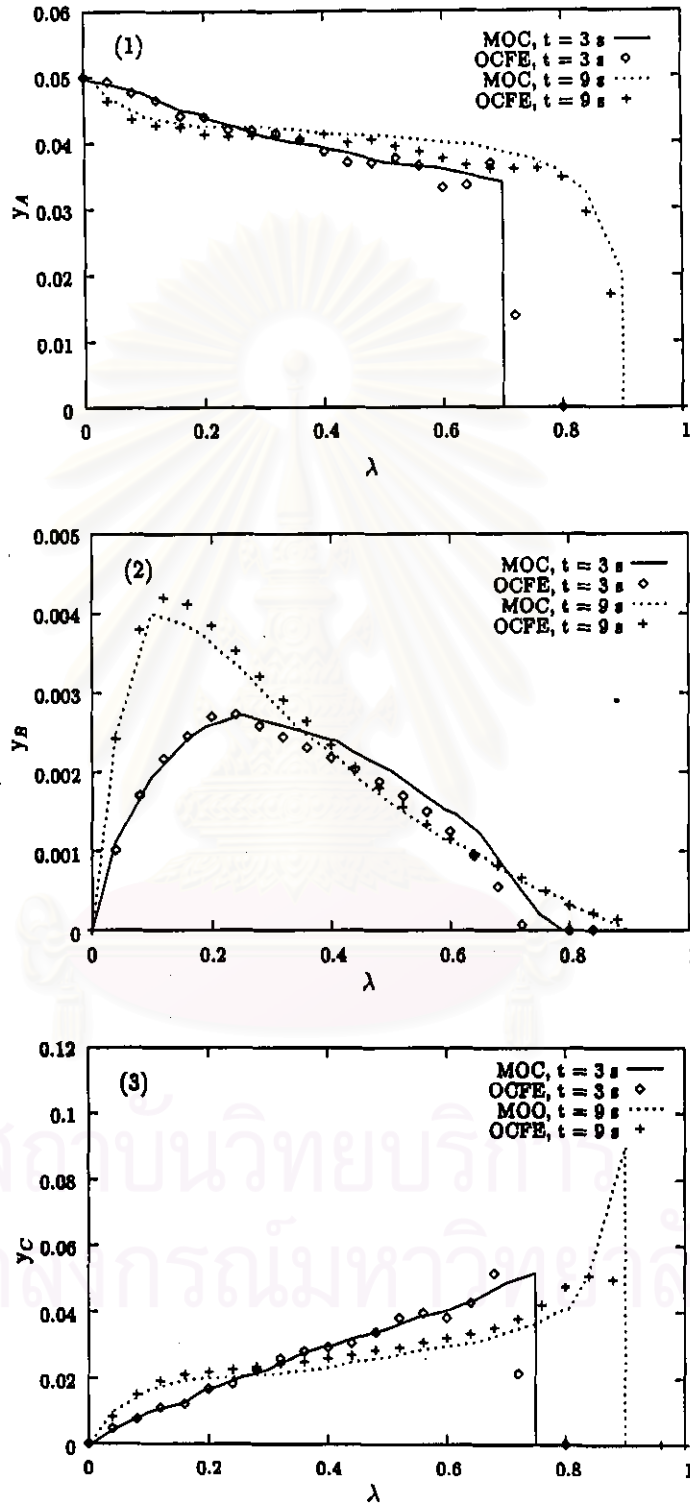
พื้นที่หน้าตัดของท่อบรรจุ	0.10	m
ความยาวของท่อบรรจุ	1.0	m
α_B	0.98×10^{-9}	$\frac{\text{kmol}}{\text{Pa}\cdot\text{kg}}$
อุณหภูมิ	473	K
สัดส่วนที่วางรวม	0.75	
ความหนาแน่นเบด	750	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

3.10) เพื่อให้ใกล้เคียงสมมติฐานที่ไม่มีความดันลด และค่า D_{axo} คงที่เท่ากับ $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ เพื่อให้ใกล้เคียงสมมติฐานที่ไม่มีการกระจายตามแนวแกน

การจำลองแบบเป็นการศึกษาการกระจายความเข้มข้น เมื่อทำการเพิ่มความดันแบบเชิงเส้นด้วยสายป้อน โดยใช้เวลา 10 วินาทีเพื่อเพิ่มความดันให้ถึง 10 บาร์ จำนวนช่วงย่อยในการจำลองแบบนี้เลือกเท่ากับ 25 ช่วง ซึ่งค่อนข้างมาก เนื่องจากคาดว่าระบบที่มีการกระจายตามแนวแกนเพียงเล็กน้อยจะมีความสตีฟฟ์ รวมทั้งความไม่เสถียรมาก ค่าความคลาดเคลื่อน (tolerance) สำหรับการอินทิเกรตเท่ากับ 3×10^{-6} ทั้งค่าสัมบูรณ์และสัมพัทธ์ ซึ่งเป็นค่าที่ใหญ่ที่สุดที่ไม่ทำให้คำตอบเปลี่ยนแปลงอีก ผลการเปรียบเทียบการกระจายความเข้มข้นที่เวลา 3 และ 9 วินาทีแสดงในรูป 3.3 แม้การกระจายคำตอบจากการจำลองแบบในงานวิจัยนี้มีความไม่เสถียร แต่ผลก็ยังคงสอดคล้องได้ดีกับผลจากวิธีการ MOC

สำหรับปฏิกิริยาที่ศึกษาในการทดลองของ Vaporciyan คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ $[\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2]$ กระบวนการเป็นรอบดำเนินการคาบสั้นซึ่งมี 3 ขั้นตอน ดังรูป 2.4 ข้อมูลและสภาวะดำเนินการสรุปดังตาราง 3.2 และ 3.3

ข้อมูลข้างต้นไม่ได้รายงานไว้ทั้งหมดในงานของ Vaporciyan โดยขนาดเฉลี่ยของอนุภาค สัดส่วนที่ว่างของเบด และสัดส่วนที่ว่างรวมไม่ได้รายงานไว้ จึงประมาณโดยการจำลองการไหลตามสภาวะดำเนินการข้างต้น ให้ได้สัดส่วนการไหลผ่านตามกำหนด โดยสัดส่วนการไหลผ่านคือสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ปลายท่อบรรจุต่อผลิตภัณฑ์ทั้งหมด เนื่องจากระบบทดลองที่ความเข้มข้นต่ำ สมดุลการดูดซับจึงประมาณเป็นเชิงเส้น สัมประสิทธิ์ของสมดุลการดูดซับ α_{CO} และ α_{CO_2} ประมาณจาก พจน์ไร้มิติ ($\gamma_i = \varepsilon_i + \rho_s RT \alpha_i$) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.4 และ 51.4 สำหรับ CO และ CO₂ ตามลำดับ ส่วนการดูดซับ O₂ และ N₂ มีค่าน้อยมากจึงไม่คิดในการจำลองแบบ เนื่องจากผู้วิจัยรายงานว่าอัตรา



รูปที่ 3.3: เปรียบเทียบค่าตอบการจำลองแบบของโปรแกรมกับวิธีการ MOC (1) y_A (2) y_B และ (3) y_C

ตารางที่ 3.2: ข้อมูลสำหรับการจำลองแบบกระบวนการที่ทดลองโดย Vaporciyan (1987)

ข้อมูลหอบรรจุ		
พื้นที่หน้าตัด	3.45	cm ²
ปริมาตรเปล่าที่ปลายหอบรรจุ	50	cm ³
ความยาวของเบดที่มีการบรรจุ	157.5	cm
ขนาดเฉลี่ยของวัสดุบรรจุ (d_p)	365	μm
สัดส่วนที่ว่างรวม (ϵ_t)	0.7	
สัดส่วนที่ว่างของเบด (ϵ_b)	0.4	
คุณสมบัติของไหล		
ความหนืด (μ_g)	0.0228	cp
สัมประสิทธิ์การแพร่ (D_{MO})	0.325	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
ตัวเร่งปฏิกิริยา		
น้ำหนักบรรจุ	229.6	g
Δ	0.174	mm
δ	0.163	mm
Pt loading (C)	0.5	%wt
Pt dispersion (D)	13.7	%wt
a	10,040	$\frac{\text{cm}^2 \text{Pt}}{\text{g-cat}}$
k_o	$\sim 10^{12}$	
K_1	1.485×10^8	$\frac{\text{mol.K}}{\text{cm}^3 \text{Pt.s.atm}^2}$
K_2	5,484.5	atm ⁻¹
E	15,000	$\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$
H	2,000	$\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$
ตัวดูดซับ		
น้ำหนักบรรจุ	143.1	g
α_{CO}	8.236×10^{-9}	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg-ads.Pa}}$
α_{CO_2}	5.423×10^{-8}	$\frac{\text{kmol}}{\text{kg-ads.Pa}}$

ตารางที่ 3.3: สภาวะดำเนินการสำหรับการจำลองแบบกระบวนการที่ทดลองโดย Vaporciyan (1987)

ความดัน		
การป้อน	1.68	atm
การคายการดูดซับ	1.0	atm
เวลาของขั้นตอนดำเนินการ		
การป้อน	0.63	s
การชะลอ	1.50	s
การคายการดูดซับ	2.93	s
องค์ประกอบของสายป้อน		
CO	0.7	% โดยปริมาตร
O ₂	1.15	% โดยปริมาตร
N ₂		balanced
อุณหภูมิ	427	K
อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ปลายท่อบรรจุ	2.60	$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} (STP)$
สัดส่วนการไหลผ่าน	12.6 ± 0.2	%

การถ่ายเทมวลค่อนข้างเร็ว จึงเลือกใช้สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลค่อนข้างสูง โดยใช้ $k_{CO} = k_{CO_2} = 0.5 \text{ s}^{-1}$ ส่วนสัมประสิทธิ์การแพร่ประมาณจากสหสัมพันธ์สำหรับการประมาณสัมประสิทธิ์การแพร่ของก๊าซ (Bird, Stewart, and Lightfoot, 1960) โดยใช้องค์ประกอบในสายป้อน และกำหนดให้มีค่าคงที่ เนื่องจากต้องการใช้การแพร่ตามแนวแกนเพื่อลดปัญหาจากความไม่ต่อเนื่องเท่านั้น

อัตราการศึกษาปฏิกิริยา ในการทดลองดังกล่าว ไม่มีการศึกษาอัตราการศึกษาปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ดังนั้นในการจำลองแบบจึงใช้อัตราการศึกษาซึ่งรายงานในอีกงานวิจัย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน จากการศึกษาโดยการทดลองโดย Hegedus, Oh และ Baron (1977)

$$R = \frac{k_o T \exp(-E/RT) c_{CO} c_{O_2}}{(1 + K_o T \exp(H/RT) c_{CO})^2} \left[\frac{\text{mole}}{\text{cm}^2 \text{ Pt} \cdot \text{s}} \right] \quad (3.30)$$

โดยค่าของพารามิเตอร์ต่างๆ แสดงในตาราง 3.2 และได้พจน์อัตราการศึกษาปฏิกิริยาในแบบจำลอง

$$-r_{CO} = a \times R \left[\frac{\text{mole}}{\text{g} - \text{cat} \cdot \text{s}} \right] \quad (3.31)$$

โดย $a = 2.6 \times 10^4 \left(\frac{\Delta^2}{\Delta^2 - 98} \right) DC \left[\frac{\text{cm}^2 \text{ Pt}}{\text{g} - \text{cat}} \right]$

ดังนั้น จากข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$-r_{CO} = \frac{72.28 P_{CO} P_{O_2}}{(1 + 5.793 \times 10^4 P_{CO})^2} \left[\frac{\text{mole}}{\text{g-cat.s}} \right] \quad (3.32)$$

กำหนดสภาวะขอบเขตที่ต้นหอบรรจุตามตัวแปรที่ควบคุมในแต่ละขั้นตอน โดยวิธีการของ Danckwerts ดังนี้

$$\text{Step 1; } \quad \phi = \phi_h \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial D_{gas}}{\partial x} \frac{\partial y_i}{\partial x} = Q(y_j - y_j^f)$$

$$\text{Step 2; } \quad Q = 0 \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$$

$$\text{Step 3; } \quad \phi = \phi_l \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial x} = 0$$

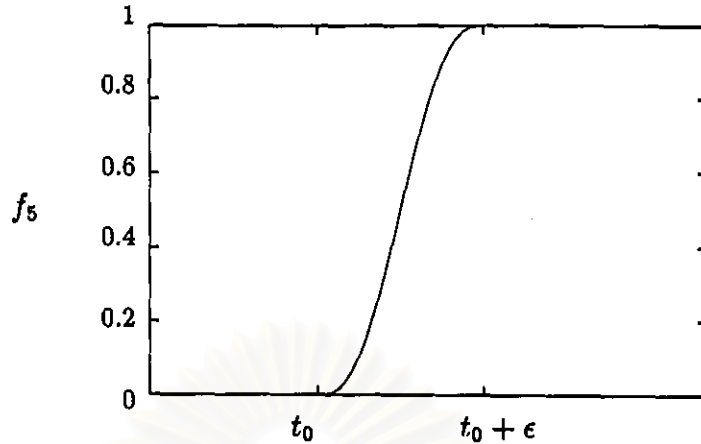
สภาวะขอบเขตสำหรับองค์ประกอบ "j" ที่ปลายหอบรรจุขึ้นอยู่กับทิศทางการไหล คือ จากปลายหอบรรจุปริมาตรเปล่า ($\frac{\partial \phi}{\partial \lambda}|_{\lambda=1} > 0$) หรือจากปริมาตรเปล่าสู่เบดนิ่ง ($\frac{\partial \phi}{\partial \lambda}|_{\lambda=1} < 0$) ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial \lambda}|_{\lambda=1} \geq 0, \quad \frac{\partial y_i}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial \phi}{\partial \lambda}|_{\lambda=1} < 0, \quad \frac{\partial D_{gas}}{\partial x} \frac{\partial y_i}{\partial x} = Q(y_j - y_j^R) \end{aligned} \quad (3.36)$$

เพื่อลดปัญหาจากความไม่ต่อเนื่องเมื่อมีการสลับความดัน ในช่วงของการเปลี่ยนขั้นตอนที่มีการสลับความดันจาก ϕ_1 เป็น ϕ_2 ที่เวลา t_0 จะใช้พหุนามอันดับห้า $f_5(t - t_0, \epsilon)$ ซึ่งเสนอโดย Yu (1991) เพื่อให้การสลับความดันมีความต่อเนื่อง ดังนี้

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \phi_1 + (\phi_2 - \phi_1) f_5(t, \epsilon) \\ f_5 &= 0, \quad t - t_0 < 0 \\ &= 6 \left(\frac{t - t_0}{\epsilon} \right)^5 - 15 \left(\frac{t - t_0}{\epsilon} \right)^4 + 10 \left(\frac{t - t_0}{\epsilon} \right)^3, \quad 0 \leq t - t_0 < \epsilon \\ &= 1, \quad t - t_0 \geq \epsilon \end{aligned} \quad (3.37)$$

การแทนการสลับความดันด้วยฟังก์ชันดังกล่าว ทำให้การเปลี่ยนความดันมีความต่อเนื่องทางเวลา ในช่วงของการสลับความดัน $[t_0 \leq t \leq t_0 + \epsilon]$ รวมทั้งในอนุพันธ์อันดับที่หนึ่งและอันดับที่สอง



รูปที่ 3.4: ค่า f_s ตามสมการ 3.37

โดยมีการเปลี่ยนแปลงจาก ϕ_1 เป็น ϕ_2 ในช่วงเวลาสั้นๆ ϵ ซึ่งกำหนดเท่ากับ 10^{-5} วินาที รูปที่ 3.4 แสดงค่า f_s ตามสมการ 3.37

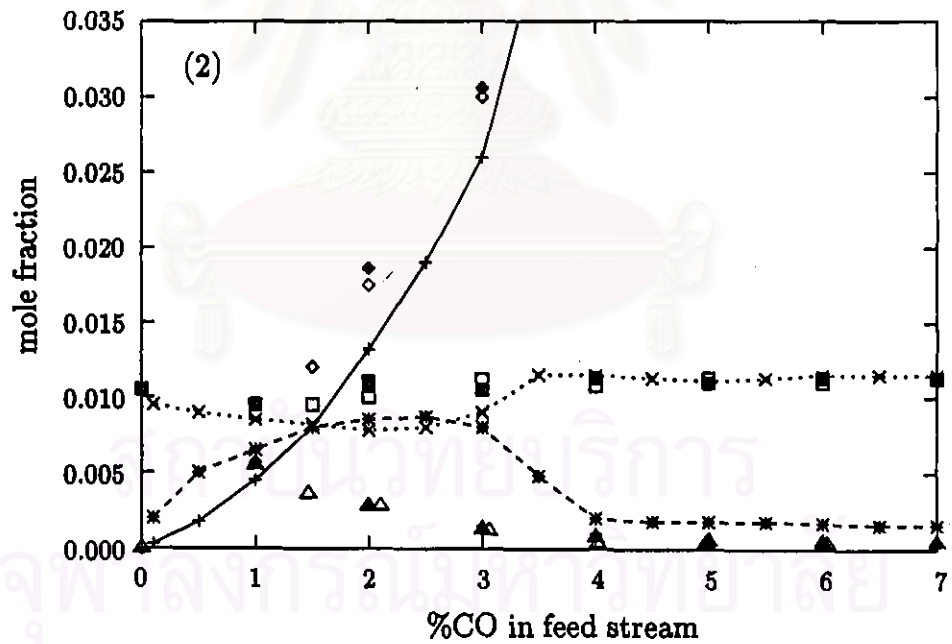
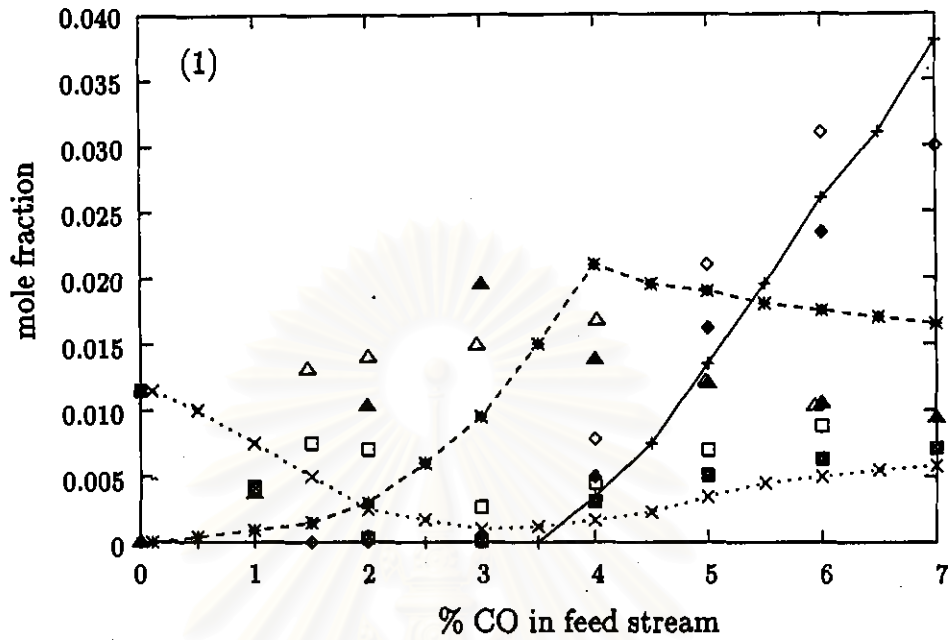
การจำลองแบบพิจารณาการเข้าสู่สภาวะคงตัวแบบเป็นคาบ (periodic steady state) จากค่า err โดยกำหนด err คือ ค่าเฉลี่ยของขนาดเวกเตอร์ผลต่างของตัวแปรตามต่อจำนวนตัวแปรตาม ในแต่ละรอบดำเนินการที่ผ่านมา กำหนด NDV เป็นจำนวนตัวแปรตาม ในรอบดำเนินการลำดับที่ "n"

$$err \equiv \frac{\|\bar{y}_{n-1} - \bar{y}_n\|}{NDV} \quad (3.38)$$

เนื่องจากกระบวนการมีการพัฒนาการกระจายความเข้มข้นช้ามาก (จากผลการทดลองรายงานว่าต้องใช้ 13,000 ถึง 34,000 รอบดำเนินการจึงเข้าสู่สภาวะคงตัวแบบเป็นคาบ จึงกำหนดให้ระบบเข้าสู่สภาวะคงตัวแบบเป็นคาบเมื่อ err มีค่าน้อยมากคือ น้อยกว่า 10^{-7} และอาจลดต่ำกว่านี้ หากพบว่าการสะสมภายในหอบรรจุต่อรอบดำเนินการยังมีค่าสูงอยู่ เมื่อเทียบกับปริมาณการป้อน

จากการทดลองเปลี่ยนสถานะเริ่มต้นของการจำลองแบบ เช่น เริ่มต้นจากองค์ประกอบเฉื่อยทั้งหมด หรือเริ่มต้นจากสภาวะสมดุลเมื่อเริ่มต้นด้วยสัดส่วนของแต่ละองค์ประกอบตามสายป้อน พบว่า สภาวะเริ่มต้นของการจำลองแบบไม่มีผลต่อสภาวะคงตัวแบบเป็นคาบ ในการจำลองแบบ จึงเลือกสภาวะคงตัวแบบเป็นคาบของกรณีทีใกล้เคียง เป็นสภาวะเริ่มต้น เพื่อลดเวลาในการคำนวณ ซึ่งยังคงต้องคำนวณถึงอย่างน้อย 700 รอบดำเนินการ ในการเข้าสู่สภาวะคงตัวแบบเป็นคาบของแต่ละกรณี

ชุดคำตอบของสมการอนุพันธ์อาจมีลักษณะแกว่งขึ้น-ลงได้ ถ้าปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นค่อนข้าง



	Experimental Data	Simulation by Vaporciyan in this work	Simulation
CO	—	◇	◆
O ₂	· · ·	□	■
CO ₂	- - -	△	▲

รูปที่ 3.5: เปรียบเทียบจากการจำลองแบบและจากการทดลองโดย Vaporciyan (1987) (1) ผลิตภัณฑ์ปลายหอบรรจุ (2) ผลิตภัณฑ์ต้นหอบรรจุ

เร็ว ตัวอย่างเช่น เมื่อความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในสายป้อนมีค่าน้อย (ไม่เกินร้อยละ 1) ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (สมการ 3.32) มีค่าค่อนข้างสูง ในกรณีที่การกระจายความเข้มข้นตามแนวแกนของอุปกรณ์มีลักษณะแกว่งขึ้น-ลง สามารถแก้ไขโดยเพิ่มจำนวนช่วงย่อย การจำลองแบบจึงเลือกใช้จำนวนช่วงย่อย 12 ช่วง ในกรณีที่สัดส่วนของคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนมีค่ามากกว่าร้อยละ 1 และเพิ่มจาก 12 ช่วงเป็น 18 ช่วงในการจำลองแบบที่มีคาร์บอนมอนอกไซด์ในสายป้อนร้อยละ 1 ค่าตอบเชิงตัวเลขของระบบสมการอนุพันธ์ดังกล่าวได้ถูกตรวจสอบโดยวิธีตุลมวลสารของแต่ละองค์ประกอบ และตุลมวลสารรวม ผลการตรวจสอบมีความผิดพลาดไม่เกินร้อยละ 2

ค่าเฉลี่ยของสัดส่วนโมลของแต่ละองค์ประกอบ ในผลิตภัณฑ์ดิน และปลายหอบบรรจุ นำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ดังแสดงในรูป 3.5 แบบจำลองสามารถทำนายแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ทั้งสองสาย เมื่อมีการแปรความเข้มข้นในสายป้อน ความแตกต่างที่เกิดขึ้นอาจเป็นผลจากการเลือกใช้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากงานวิจัยอื่น และการเลือกใช้แบบจำลองสมตุลจุดขับแบบเชิงเส้น เป็นต้น

นอกจากการเปรียบเทียบกับผลการทดลองแล้ว รูป 3.5 ยังแสดงผลจากการจำลองแบบของ Vaporciyan ด้วย โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของงานวิจัยดังกล่าวมีลักษณะคล้ายกับในงานวิจัยนี้ แตกต่างกันที่สมมติฐานบางข้อ คือ ไม่คิดความต้านทานการถ่ายเทมวลระหว่างภูมิภาค และการกระจายตามแนวแกน สำหรับวิธีการหาค่าตอบในงานวิจัยดังกล่าวเลือกใช้การประมาณแบบไม่ต่อเนื่องแบบเซลล์ (cell discretization) ควบคู่กับไฟไนต์อีลีเมนต์ เนื่องจากพบปัญหาจากความไม่เสถียรเชิงตัวเลข เมื่อใช้วิธีการไฟไนต์ดิฟเฟอเรนซ์แบบอิมพลิต ความแตกต่างระหว่างการจำลองแบบของ Vaporciyan และงานวิจัยนี้คาดว่าเกิดจาก สมมติฐานเกี่ยวกับการถ่ายเทมวลระหว่างภูมิภาค