

บทที่ 4

แบบจำลองกระบวนการผลิต

4.1 แบบจำลอง

ใช้แบบจำลองที่เสนอไว้โดย Rase, H.F. (1990) ซึ่งเหมาะสำหรับใช้กับเครื่องปฏิกรณ์ ในกระบวนการผลิตเชิงพาณิชย์ เป็นแบบจำลองที่คุ้นเคยเป็นอย่างดี และมักจะถูกนำมาใช้กันอยู่ เสมอ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

สมการดุลมวลสาร

$$\varepsilon_b \left(\frac{\partial c_j}{\partial t} \right)_{z,r} + \left(\frac{\partial u_s c_j}{\partial Z} \right)_{i,r} - \varepsilon_b D_a \left(\frac{\partial^2 c_j}{\partial Z^2} \right)_{i,r} - \varepsilon_b D_r \left(\frac{\partial^2 c_j}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{\partial c_j}{\partial r_i} \right)_{i,z} = \rho_{s,b} \sum_{n=1}^{nr} v_{jn} \hat{r}_n \quad \dots(4.1)$$

โดยที่ component j หมายถึง ลำดับของสารที่เกี่ยวข้อง

สมการดุลความร้อน

$$\left[\varepsilon_b (c_p \rho)_g + (1 - \varepsilon_b) (c_p \rho)_s \right] \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_z + \left(\frac{\partial u_s (c_p \rho)_g T}{\partial Z} \right)_i - \lambda_g \left(\frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right)_i \dots(4.2)$$

$$- \lambda_g \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{\partial T}{\partial r_i} \right)_{i,z} = \rho_{s,b} \sum_{n=1}^{nr} (-\Delta H_n) \hat{r}_n$$

และในการนำมาใช้กับงานวิจัยนี้ จำเป็นต้องมีการดัดแปลง (Simplification) เพื่อให้เหมาะสมกับการดำเนินการวิจัยต่อไป จำต้องอาศัยสมมติฐานต่างๆ ดังนี้

1. ก๊าซมีคุณสมบัติเป็นก๊าซอุดมคติ (Ideal gas) เนื่องจากในเครื่องปฏิกรณ์ มีความดันต่ำ (~1 atm) และอุณหภูมิสูง (400-600 °C)

2. ค่าความจุความร้อน (Heat Capacity) ของก๊าซ ($c_{p,g}$) และตัวเร่งปฏิกิริยา ($c_{p,s}$) ถูกสมมติให้

คงที่

3. mass and heat dispersion ในแนวแกนเครื่องปฏิกรณ์ มีค่าต่ำมาก จนไม่มีผลต่อการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ ถ้าออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ ตามเงื่อนไข ที่ได้จากการศึกษาและรวบรวมของ Rase(1990) คือ

$$\frac{L}{D_p} \gg 50$$

โดย L : ความลึกของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา

D_p : ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา

และในงานวิจัยนี้ เครื่องปฏิกรณ์ที่ทำการทดลอง อยู่ภายใต้เงื่อนไขนี้

4. mass and heat dispersion ในแนวรัศมีเครื่องปฏิกรณ์ มีค่าต่ำมาก จนไม่มีผลต่อการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์

จากการศึกษาและรวบรวมของ Rase(1990) การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดที่ไม่มี การสูญเสียความร้อน (adiabatic) และมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดใหญ่ ดังเช่นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในเชิงอุตสาหกรรม จะมีผลกระทบที่เกิดจากผนัง(wall effect)น้อย ทำให้ค่า mass and heat dispersion ในแนวรัศมี มีค่าต่ำมาก

และในงานวิจัยนี้ เครื่องปฏิกรณ์ที่ทำการทดลอง อยู่ภายใต้เงื่อนไขนี้

5. ใช้หน่วยความเข้มข้นเป็น (% by volume) หรือก็คือ (% by mol) นั้นเอง ในงานวิจัยนี้ ด้วยเพื่อให้สะดวกในการนำไปใช้กับการปฏิบัติงานจริงในอุตสาหกรรม ซึ่งใช้หน่วยของความเข้มข้นก๊าซเป็น (% by volume) อยู่ และสามารถแปรรูปของความเข้มข้น ให้อยู่ในรูป

$$C_j = C_b y_j$$

6. ในการเกิดปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลรวมของทั้งระบบ เปลี่ยนแปลงน้อย ส่ง ผลให้พจน์ $n_r C_b$ คงที่

ส่วน C_b ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

7. เพื่อให้สอดคล้องกับ สมมติฐานข้อ 5 ในสมการดุลความร้อน จึงแทนพจน์ $(c_p \rho)_g$ ด้วย พจน์ $(c_p)_g C_b$

8. ได้รวมเอาผลต่างความเข้มข้นระหว่างเฟส (interphase concentration gradient) ในแบบจำลอง สำหรับในกรณีที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเร็วมาก ซึ่งการถ่ายเทมวลสารจากกระแสก๊าซ(bulk) ผ่านการต้านทานชั้นฟิล์มเข้าสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจช้ากว่า ทำให้ความเข้มข้นมวลสารที่เข้าถึงผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างจากกระแสก๊าซ

9. การคำนวณสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาใช้ ความเข้มข้นของสารและอุณหภูมิ ที่สภาวะผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

10. ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้นที่มีปริมาณจำกัด (limited reactant) และปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงปฏิกิริยาเดียวเท่านั้น จึงสามารถใช้สมการดุลมวลสารสำหรับก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เพียงสมการเดียวเท่านั้น

ดังนั้น จะสามารถดัดแปลง ได้สมการแบบจำลองเป็นดังนี้

สมการดุลมวลสาร

$$\varepsilon_b C_b \frac{\partial y_{SO_2}}{\partial t} + u_s C_b \frac{\partial y_{SO_2}}{\partial Z} = \rho_{s,b} v_{SO_2} \hat{r}_{SO_2} \quad \dots\dots\dots(4.1a)$$

$$\text{B.C.1 : } Z = 0, \text{ all } t ; y_{SO_2} = y_{SO_2, feed}$$

$$\text{B.C.2 : } Z = n, \text{ all } t ; \frac{\partial y_{SO_2}}{\partial Z} = 0$$

$$\text{I.C. : } t = 0, \text{ all } Z ; y_{SO_2} = y_{SO_2, init}$$

สมการดุลความร้อน

$$(\varepsilon_b c_{p,g} C_b + (1 - \varepsilon_b) \rho_s c_{p,s}) \frac{\partial T}{\partial t} + c_{p,g} u_s C_b \frac{\partial T}{\partial Z} = \rho_{s,b} \Delta H_{SO_2} \hat{r}_{SO_2} \quad \dots(4.2a)$$

$$\text{B.C.1 : } Z = 0, \text{ all } t ; T = T_{feed}$$

$$\text{B.C.2 : } Z = n, \text{ all } t ; \frac{\partial T}{\partial Z} = 0$$

$$\text{I.C. : } t = 0, \text{ all } Z ; T = T_{init}$$

โดย

$$\begin{aligned} v_{SO_2} \rho_{s,b} \hat{r}_{SO_2} &= a \cdot W_{SO_2} \\ &= a \cdot k_c \cdot C_b (y_{SO_2,s} - y_{SO_2,b}) \\ &= \eta(T) \cdot R(y_{SO_2,s}, T) \dots(4.3) \end{aligned}$$

ร่วมกับสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา Kadlec et al. (1972) อ้างถึงใน Snyder et al. (1993)

$$R = k_{kin} \times \frac{(y_{SO_2} y_{O_2} P^{1.5} - y_{SO_3} P / K_p) (1 - \epsilon_p) \rho_{solid}}{(101.325 kPa)^{1.5} \cdot 3600} \quad [\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}] \dots (4.4)$$

$$k_{kin} = 6.04 \times 10^{12} \exp \frac{-135,623.4}{R_{gas} T_p} \quad [\text{mol/kg.hr}] \dots (4.5)$$

ร่วมกับค่าคงที่ปฏิกิริยา Fogler (1986) อ้างถึงใน Snyder et al. (1993) ซึ่งตรงกับค่าจากตารางทางเทอร์โมไดนามิกของ JANAF (1971) อ้างถึงใน Fogler (1992)

$$K_p = 0.999344 \exp \left(\frac{98,351.9}{R_{gas} T_p} - 11.24 \right) \quad [\text{kPa}^{-0.5}] \dots (4.6)$$

ส่วนค่า Effectiveness factor(η) สามารถคำนวณโดยต้องอาศัยค่า Thiele's modulus(h_s) ทั้งนี้ Thiele's modulus(h_s) Kadlec et al. (1972) อ้างถึงใน Snyder et al. (1993) สามารถหาได้จาก

$$h_s = \frac{d_p^2 \nu_0 (T_p / 273.16 K) (101,325 kPa / P) k_{kin}}{4 V_g D_{eff,SO_2}} \dots (4.7)$$

และ Effectiveness factor(η) สามารถหาได้จาก

$$\eta = \frac{h_s + C}{A h_s + B} \text{ for } 3 < h_s < 400 \dots (4.8)$$

โดยที่ $A=8.52518$

$B=539.706$

$C=503.004$

$$\text{หรือ } \eta = A (h_s)^B \text{ for } h_s \geq 400 \dots (4.9)$$

โดยที่ $A=3.8299$

$B=-0.46784$

และเพื่อการสะดวกในการคำนวณจึงต้องจัดรูปแบบจำลองจากสมการ (4.1a) และ (4.2a) ให้เหมาะสมต่อไป

สมการดุลมวลสาร

$$\varepsilon_b C_b \frac{\partial y_{SO_2}}{\partial t} = -u C_b \frac{\partial y_{SO_2}}{\partial Z} + a W_{SO_2} \quad \dots\dots\dots(4.1b)$$

$$\frac{\partial y_{SO_2}}{\partial t} = A \frac{\partial y_{SO_2}}{\partial Z} + A' W_{SO_2} \dots\dots\dots(4.1c)$$

$$\frac{\partial y_{SO_2}}{\partial t} = A \frac{\partial y_{SO_2}}{\partial Z} + A' \bullet f(y_{SO_2,b}, T) \dots\dots\dots(4.1d)$$

โดยที่

$$A = \frac{-u}{\varepsilon_b}; A' = \frac{1}{\varepsilon_b}; f(y_{SO_2,b}, T) = a \cdot k_c \cdot (y_b - y_s)$$

สมการดุลความร้อน

$$(\varepsilon_b c_{p,g} C_b + (1 - \varepsilon_b) \rho_s c_{p,s}) \frac{\partial T}{\partial t} = -c_{p,g} u_s C_b \frac{\partial T}{\partial Z} + \rho_{s,b} \Delta H_{SO_2} \eta(T) R(y_{SO_2,s}, T) \quad \dots(4.2b)$$

$$(\varepsilon_b c_{p,g} C_b + \rho_{s,b} c_{p,s}) \frac{\partial T}{\partial t} = -c_{p,g} u_s C_b \frac{\partial T}{\partial Z} + \rho_{s,b} \Delta H_{SO_2} \eta(T) R(y_{SO_2,s}, T); \quad \dots(4.2c)$$

$$\rho_{s,b} = (1 - \varepsilon_b) \rho_s$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = B \frac{\partial T}{\partial Z} + B' \bullet f(y_{SO_2,s}, T) \quad \dots(4.2d)$$

โดยที่

$$B = \frac{-c_{p,g} u_s C_b}{(\varepsilon_b c_{p,g} C_b + \rho_{s,b} c_{p,s})}; B' = \frac{\rho_{s,b} \Delta H_{SO_2}}{(\varepsilon_b c_{p,g} C_b + \rho_{s,b} c_{p,s})}; f(y_{SO_2}, T) = \eta(T) R(y_{SO_2,s}, T)$$

4.2 แก้มการด้วยวิธี Finite Difference

เมื่อทำการแทนค่าเทอมต่างๆ ในสมการ(4.1d)และ(4.2d) ที่อยู่ในรูปอนุพันธ์(differential) ด้วยเทอมผลต่าง (difference) จะได้สมการรูปผลต่าง ตามสมการ (4.1e)และ(4.2e)

สมการคุณมวลสาร

แทนค่า $\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{y_i^{n+1} - y_i^n}{\Delta t}$ ด้วยการประมาณแบบก้าวหน้า (forward approximation)
 $\frac{\partial y}{\partial Z} = \frac{y_{i+1}^{n+1} - y_{i-1}^{n+1}}{2\Delta Z}$ ด้วยการประมาณแบบค่ากลาง (central approximation)

โดย สัญลักษณ์ ด้วยก เป็นตัวแปรด้านเวลา

สัญลักษณ์ ด้วยห้อย เป็นตัวแปรด้านระยะทาง

จะได้

$$\frac{y_i^{n+1} - y_i^n}{\Delta t} = A \frac{y_{i+1}^{n+1} - y_{i-1}^{n+1}}{2\Delta Z} + A' f(y_i^n, T_i^n) \dots(4.1e)$$

$$A'' y_{i-1}^{n+1} + y_i^{n+1} - A'' y_{i+1}^{n+1} = y_i^n + F_i^n \dots(4.1f)$$

โดย $A'' = A \Delta t / 2\Delta Z$
 $F_i^n = A f(y_i^n, T_i^n) \Delta t$

ซึ่งเงื่อนไขขอบเขตและสภาวะเริ่มต้น จะถูกเปลี่ยนแปลงเป็น

B.C.1 $y_1^{n+1} = y_0$

B.C.2 $\frac{y_{m+1}^{n+1} - y_m^{n+1}}{\Delta t} = 0$

I.C. $y_{SO2,i}^0 = y_{SO2,mit}; i=1,2,3,\dots,n$

จัดรูปเพื่อแก้มการ ด้วยวิธี Tridiagonal method โดยในแต่ละช่วงเวลาแบ่งระยะทางเป็น

m จุด

$$\begin{aligned} b_1 y_1^{n+1} &= d_1 & a_1 = 0 & b_1 = 1 & c_1 = 0 & d_1 = y_0 \\ a_i y_{i-1}^{n+1} + b_i y_i^{n+1} + c_i y_{i+1}^{n+1} &= d_i \quad (i=2,\dots,m-1) & a_i = A'' & b_i = 1 & c_i = -A'' & d_i \\ = y_i^n + F_i^n & & & & & \\ a_m y_{m-1}^{n+1} + b_m y_m^{n+1} &= d_m & a_m = 1 & b_m = -1 & c_m = 0 & d_m = 0 \end{aligned}$$

ดังนั้น สามารถหาค่า y^{n+1} , สำหรับค่า $k = 1, \dots, m$ ได้ตามสมการ

$$y^{n+1}_k = p_k - h_k y^{n+1}_{k+1} \quad (k = 1, \dots, m)$$

$$h_{k+1} = c_{k+1} / (b_{k+1} - a_{k+1} h_k) \quad h_0 = 0 \quad (k = 1, \dots, m-1)$$

$$p_{k+1} = (d_{k+1} - a_{k+1} p_k) / (b_{k+1} - a_{k+1} h_k) \quad k_0 = 0 \quad (k = 1, \dots, m-1)$$

สมการดุลความร้อน

แทนค่า $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t}$ ด้วยการประมาณแบบก้าวหน้า forward approximation

$$\frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{T_{i+1}^{n+1} - T_{i-1}^{n+1}}{2\Delta Z} \quad \text{ด้วยการประมาณแบบค่ากลาง central approximation}$$

โดย สัญลักณ์ ตัวยก เป็นตัวแปรด้านเวลา

สัญลักณ์ ตัวห้อย เป็นตัวแปรด้านระยะทาง

$$\frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = B \frac{T_{i+1}^{n+1} - T_{i-1}^{n+1}}{2\Delta Z} + B' f(y_i^n, T_i^n) \dots (4.2e)$$

$$B'' T_{i-1}^{n+1} + T_i^{n+1} - B'' T_{i+1}^{n+1} = T_i^n + G_i^n \dots (4.2f)$$

โดย $B'' = B \Delta t / 2\Delta Z$

$$G_i^n = B' f(y_i^n, T_i^n) \Delta t$$

ซึ่งเงื่อนไขขอบเขตและสภาวะเริ่มต้น จะถูกเปลี่ยนแปลงเป็น

$$\text{B.C.1} \quad T_1^{n+1} = T_0$$

$$\text{B.C.2} \quad \frac{T_{m+1}^{n+1} - T_m^{n+1}}{\Delta t} = 0$$

$$\text{I.C} \quad T_i^0 = T_{init}; i=1, 2, 3, \dots, n$$

จัดรูปเพื่อแก้สมการ ด้วยวิธี Tridiagonal method โดยในแต่ละช่วงเวลาแบ่งระยะทางเป็น m จุด

$$\begin{aligned} b_1 T_1^{n+1} &= d_1 & a_1 = 0 \quad b_1 = 1 \quad c_1 = 0 \quad d_1 = T_0 \\ a_i T_{i-1}^{n+1} + b_i T_i^{n+1} + c_i T_{i+1}^{n+1} &= d_i \quad (i=2, \dots, m-1) & a_i = B'' \quad b_i = 1 \quad c_i = -B'' \quad d_i = y_i^n + F_i^n \\ a_m T_{m-1}^{n+1} + b_m T_m^{n+1} &= d_m & a_m = 1 \quad b_m = -1 \quad c_m = 0 \quad d_m = 0 \end{aligned}$$

และสามารถหาค่า T''_k สำหรับค่า $k = 1, \dots, m$ ได้ตามสมการ

$$\begin{aligned} T_k^{n+1} &= p_k - h_k T_{k-1}^{n+1} & (k = 1, \dots, m) \\ h_{k+1} &= c_{k+1} / (b_{k+1} - a_{k+1} h_k) & h_0 = 0 \quad (k = 1, \dots, m-1) \\ p_{k+1} &= (d_{k+1} - a_{k+1} h_k) / (b_{k+1} - a_{k+1} h_k) & k_0 = 0 \quad (k = 1, \dots, m-1) \end{aligned}$$

ที่มาและวิธีการแก้สมการตามวิธี Tridiagonal แสดงอยู่ใน ภาคผนวก ข

4.3 ลำดับการทำงานของโปรแกรมคอมพิวเตอร์

ลำดับการทำงานของโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ซึ่งใช้เพื่อการคำนวณผลการทำงานของแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ สามารถแสดงได้ดัง

1. เริ่มต้นจากการกำหนดค่าตัวแปรต่างๆของเครื่องปฏิกรณ์ เช่น ขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ จำนวน และ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ป้อนค่าสภาวะเริ่มต้น ของก๊าซที่ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เช่น อัตราการป้อน อุณหภูมิ ความเข้มข้นซัลเฟอร์ไดออกไซด์
3. เริ่มคำนวณค่า อุณหภูมิและความเข้มข้นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ทุกช่วงระยะทาง (Distance step) ตั้งแต่ทางเข้าจนถึงทางออก จากเครื่องปฏิกรณ์ ของเวลาที่แปรเปลี่ยนใน 1 ช่วงเวลา

3.1 นำค่าตัวแปรจากข้อ (1) และข้อ (2) มาคำนวณตัวแปร ของสมการที่ (4.1f) และ(4.2f)

โดย คำนวณหาค่าคงที่ A, A', B และ B'

3.2 แก๊สมการของสมการที่ (4.1f) และ (4.2f) ด้วยวิธี Finite Difference ร่วมกับวิธี

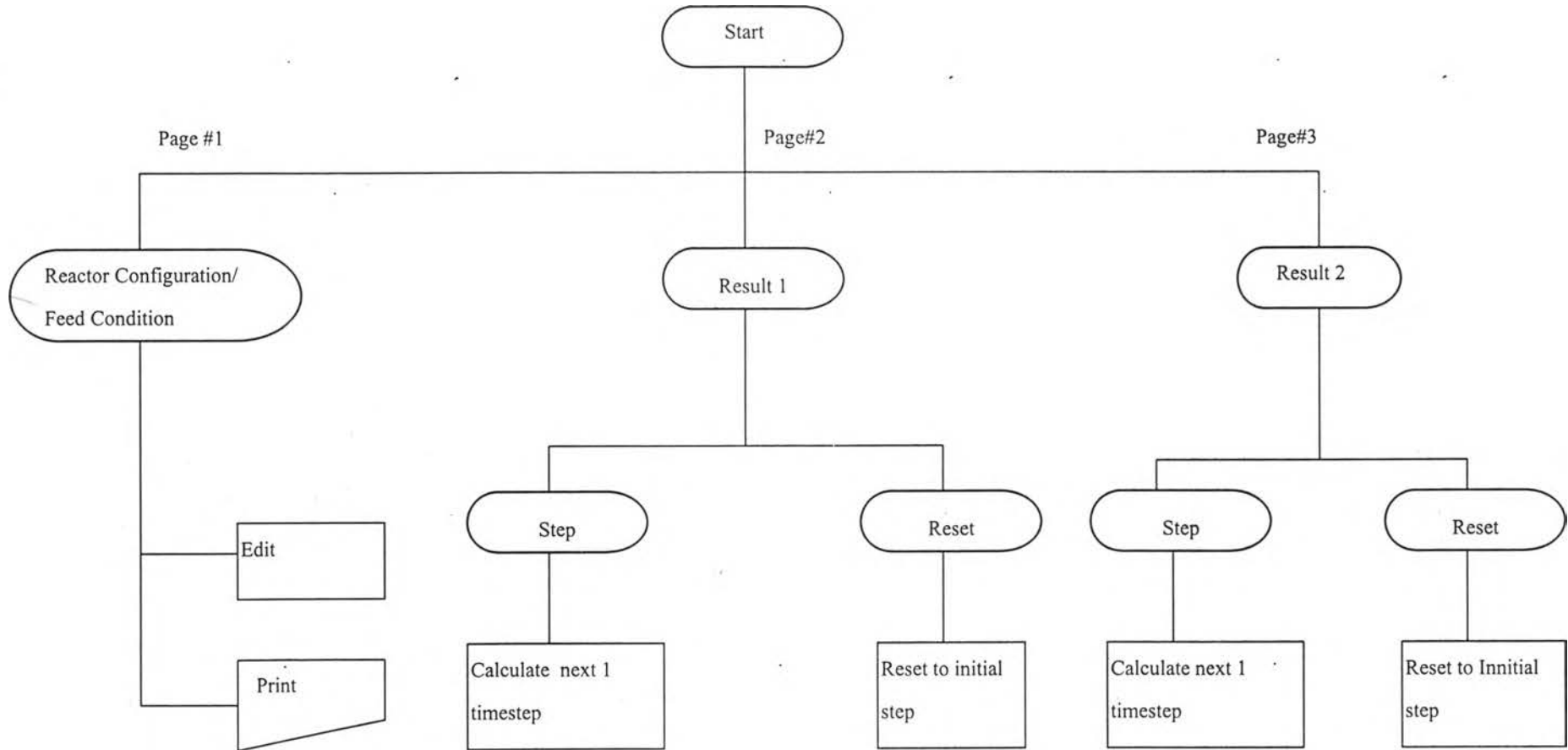
Tridiagonal

- โดยแบ่งด้านระยะทางออกเป็น 50 nodes(ΔZ)
- และคำนวณด้านเวลาเพิ่มครั้งละ 1 วินาที(Δt)
- คำนวณหาค่าคงที่ A , F_i^n , B และ G_i^n
- ทำให้สามารถแก้สมการหาค่า y^{n+1} และ T^{n+1} สำหรับ $i = 1, \dots, m$

4. บันทึกค่า อุณหภูมิ และความเข้มข้นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ณ จุดทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ และพร้อมจะแสดงเป็นกราฟ แสดงให้ดูได้ตลอดเวลา
5. กระทำซ้ำขั้นตอน 3 และ 4 ไปจนถึงค่าการคำนวณ ณ เวลาที่ต้องการ

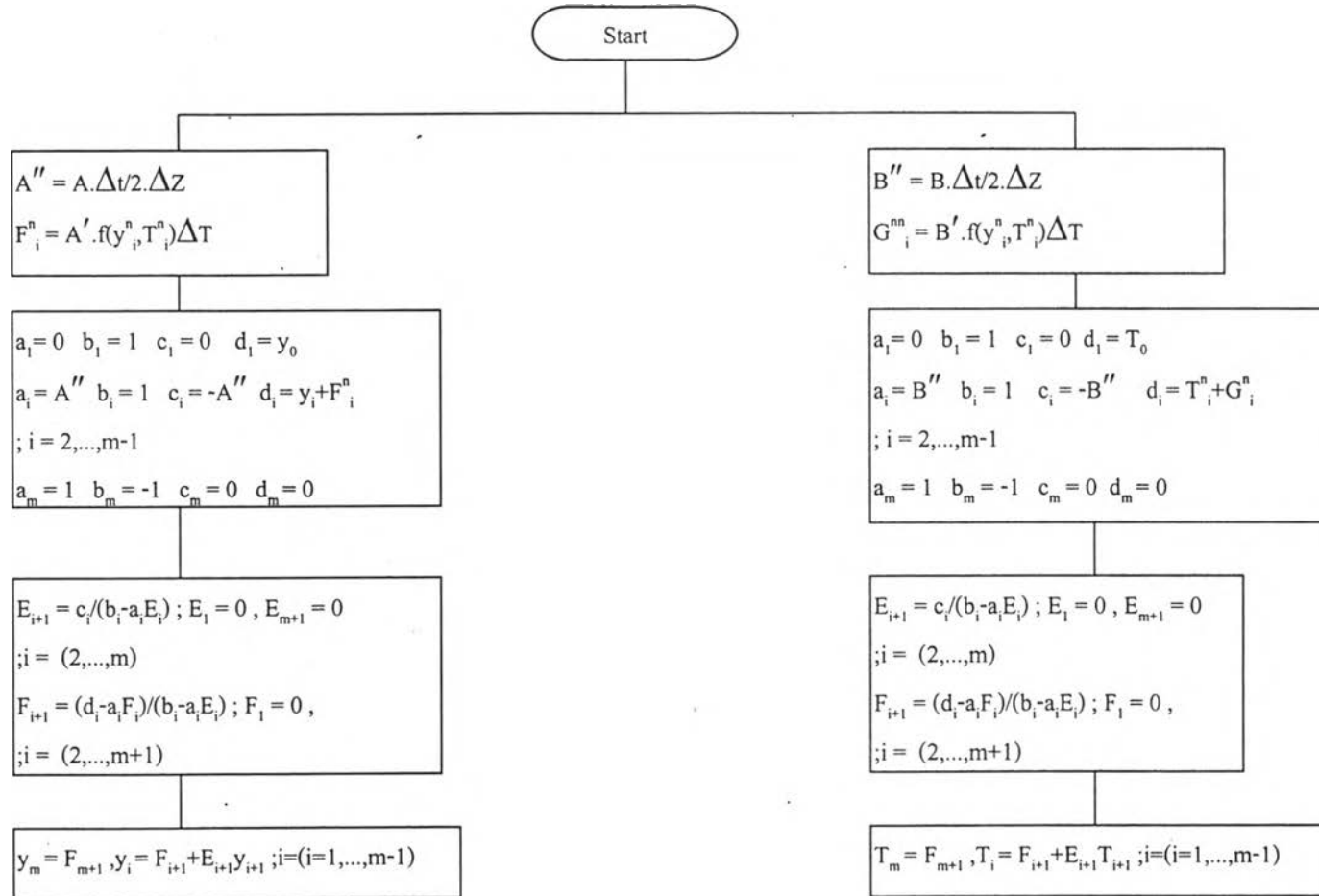
ส่วนผังการทำงานของโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ที่ใช้จำลองการทำงานเครื่องปฏิกรณ์ แสดงได้ดังหน้าถัดไป

MAIN PROGRAME FLOWCHART



รูปที่ 4-1 แสดงผังการทำงาน ของโปรแกรมคอมพิวเตอร์ แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนโปรแกรมหลัก

STEP FLOWCHART



รูปที่ 4-2 แสดงผังการทำงาน ของโปรแกรมคอมพิวเตอร์ แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนโปรแกรมย่อย