

การพัฒนาแบบจำลองสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบตนิ่ง

นาย ประวิทย์ คงจันทร์

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-075-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MODEL DEVELOPMENT FOR A FIXED-BED CATALYTIC REACTOR

Mr. Prawit Kongjan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-333-075-5

Copyright of Chulalongkorn University

ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาแบบจำลองสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ
เบดนิ่ง


โดย นาย ประวิทย์ คงจันทร์

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

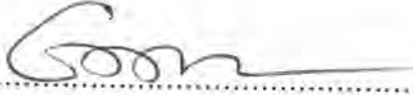
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

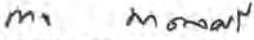
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. ศิริพล คุณาธิปพงษ์

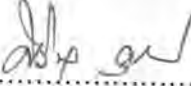
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต



..... คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชัชชัย สุมิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. อูรา ปานเจริญ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร. ศิริพล คุณาธิปพงษ์)


..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัชชัย ชรินพานิชกุล)

ประวิทย์ คงจันทร์: การพัฒนาแบบจำลองสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดนิ่ง (MODEL DEVELOPMENT FOR A FIXED-BED CATALYTIC REACTOR) อ.ที่ปรึกษา : ศศ.ดร. ธรรพร มงคลศรี, อ.ที่ปรึกษาร่วม ดร.ศิริพล คุณาริพงษ์ 108 หน้า ISBN 974-333-075-5

งานวิจัยที่นำเสนอในรายงานนี้นั้นเป็นการศึกษาทางทฤษฎีและการคำนวณเพื่อสร้างแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำนายโพรไฟล์ของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งที่ใช้ในอุตสาหกรรม โดยที่ผลการคำนวณที่ได้มาจากแบบจำลองนั้นจะถูกนำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการปฏิบัติการจริงของเครื่องปฏิกรณ์ ปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้คือปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของ *o*-xylene ไปเป็น phthalic anhydride ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิต phthalic anhydride (9000 ท่อ, เส้นผ่าศูนย์กลางภายในท่อ 25 มม. , ความยาวท่อ 3.2 ม.) ซึ่งถูกบรรจุไว้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด V_2O_5/TiO_2 โดยมีความยาวชั้นเบด 2.75 ม. ที่มีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่างกันเป็นสองชั้นเบดดังนี้ ชั้นเบดบนมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาค่ากว่าเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดสูงเกินไปส่วนชั้นเบดล่างมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าเพื่อให้ *o*-xylene เกิดปฏิกิริยาประมาณ 99-100 % สำหรับความร้อนจากปฏิกิริยาจะถูกระบายออกโดยใช้เกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิประมาณ $354\text{ }^{\circ}\text{C}$

แบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งชนิด two-dimensional pseudo-homogeneous ที่สภาวะคงตัว ที่มีการคิดจนผลศาสตร์การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ ถูกนำมาใช้เพื่อพัฒนา โดยใช้การแก้ปัญหาเชิงตัวเลขของระเบียบวิธีผลต่างสี่เหลี่ยมและระเบียบวิธีรุงเง-คูตดา จากการจำลองแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์พบว่าจำเป็นต้องมีการปรับตัวแปรต่างๆที่สำคัญเพื่อให้แบบจำลองสามารถทำนายโพรไฟล์ของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ได้ใกล้เคียงกับโพรไฟล์ของอุณหภูมิที่ได้จากการปฏิบัติการจริงของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งตัวแปรเหล่านี้ได้แก่ 1) ค่า Biot Number 2) ค่า Radial Peclet Number of Heat Transfer และ 3) ค่าจลนพลศาสตร์การเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา ($k_{1,0}$) นอกจากนี้แล้วแบบจำลองที่มีการปรับตัวแปรต่างๆให้เหมาะสมกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ยังสามารถทำนายโพรไฟล์ของอุณหภูมิที่สภาวะปฏิบัติการอื่นในสภาวะคงตัวได้ใกล้เคียงกับโพรไฟล์ของอุณหภูมิที่ได้จากการปฏิบัติการจริงของเครื่องปฏิกรณ์ โดยค่าอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดที่ได้จากการทำนายจะมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากการปฏิบัติการจริงประมาณ โดยแบบจำลองสามารถทำนายตำแหน่งของอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดได้ตรงกับที่ได้จากการปฏิบัติการจริง ในขณะที่อุณหภูมิที่จุดร้อนจัดที่ได้จากการทำนายจะมีค่าสูงกว่าที่ได้จากการปฏิบัติการจริงประมาณ $1-3\text{ }^{\circ}\text{C}$

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

3970981821 : ^{MAJOR} CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORDS: FIXED-BED REACTOR / MODEL DEVELOPMENT / PARTIAL OXIDATION OF O-XYLENE
 PRAWIT KONGJAN : MODEL DEVELOPMENT FOR A FIXED-BED CATALYTIC
 REACTOR, THESIS ADVISOR : ASST. PROF.Dr.THARATHORN MONGKHONSI, Ph.D.,
 THESIS CO-ADVISOR : DR. SIRIPHON KUNATHIPPAPONG, Dr.ING.108 pp. ISBN 974-333-
 075-5

The research presented in this thesis is a theoretical and computational study on development of a fixed-bed catalytic reactor model for predicting steady state temperature profile within an industrial reactor. The prediction results are compared with those which have been measured experimentally. The reaction studied in this work is the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride in an industrial fixed-bed catalytic reactor (9000 tube×25 mm. ID ×3.2 m.long).The bed height is 2.75 m. packed with two layers of V_2O_5/TiO_2 catalyst with different activity. The upper layer catalyst exhibits lower activity ,so as to avoid excessive hot spot . The higher activity of the bottom layer catalyst ensures conversions of 99-100 % . The heat of reaction was removed by molten salt bath at temperature about 354 °C.

A two dimensional pseudo-homogeneous steady state model of a fixed-bed catalytic reactor with a reversible deactivation kinetic was developed and solved by finite difference and Runge-Kutta method . From simulation, it was found that the following model parameters 1) Biot number 2) Radial pecelet number for heat transfer and 3) Deactivation kinetic parameter($k_{1,0}$) were needed to be adjust . It is found that a good agreement is obtain between the predicted and experimentally observe steady state temperature profiles . The reactor model, which already adjust such parameters also can predict the temperature profile, that can fit with the temperature profile obtained experimentally very well at several operating conditions tested. The same position of hot spot temperature can obtain from both predicted model and observed experiment whereas the predicted hot spot temperature is higher than the experimentally observe hot spot temperature about 1-3 °C.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
 สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
 ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิติ พ.วิ.พ. อ.วิ.พ.
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Mr. Tharat
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Siriphon

กิตติกรรมประกาศ

ผู้จัดทำวิทยานิพนธ์ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ธรรธร มงคลศรี เป็นอย่างสูงสำหรับการเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาซึ่งผู้จัดทำวิทยานิพนธ์ได้รับคำแนะนำในการศึกษาวิทยานิพนธ์นี้เป็นอย่างดียิ่ง พร้อมกันนี้ผู้จัดทำวิทยานิพนธ์ขอขอบพระคุณ ดร.ศิริพล คุณาธิปพงษ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้ให้คำแนะนำต่างๆ เป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำวิทยานิพนธ์ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดาที่ได้ให้กำลังใจและโอกาสในการศึกษาครั้งนี้เป็นอย่างสูง และขอขอบคุณเพื่อนๆทุกคนที่ได้ให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์

สารบัญ

บทคัดย่อ(ไทย).....	ง
บทคัดย่อ(อังกฤษ).....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
รายการตาราง.....	ฉ
รายการรูปภาพ.....	ญ
รายการสัญลักษณ์.....	ฎ
บทที่ 1	บทนำ.....1
บทที่ 2	จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene บนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา vanadium oxide.....6
	2.1 กลไกและพฤติกรรมของปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวของ vanadium oxide.....6
	2.2 ลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยา..... 18
	2.3 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้.....25
บทที่ 3	การสำรวจเอกสารและแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แบบเบดนิ่ง.....28
	3.1 การสำรวจเอกสาร.....30
	3.2 การเลือกแบบจำลอง.....36
	3.3 แบบจำลองชนิด two-dimensional pseudo-homogeneous.....39
	3.4 แบบจำลองค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา.....40
บทที่ 4	ระบบการทดลองและวิธีปฏิบัติการ.....42
	4.1 เครื่องปฏิกรณ์และวิธีปฏิบัติการ.....42
	4.1.1 เครื่องปฏิกรณ์.....42
	4.1.2 วิธีปฏิบัติการ.....44
	4.2 สภาวะปฏิบัติการ.....46
	4.3 อุณหภูมิแก๊สไหล.....47

4.4	ระบบการวัดอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์.....	48
4.5	การวิเคราะห์คุณภาพของตัวอย่างผลิตภัณฑ์.....	49
4.6	ตัวอย่างโพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกน.....	51
บทที่ 5	ผลการปรับตัวแปรของแบบจำลองและการทดสอบแบบจำลอง.....	53
5.1	การปรับค่าตัวแปรที่เหมาะสมของเครื่องปฏิกรณ์.....	55
5.1.1	การปรับค่ากลนพลศาสตร์การเชื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
5.1.2	การปรับค่า biot number (Bi_w) และค่า radial pecelet number of heat transfer ($Pe_{r,h}$).....	60
5.2	ผลการทดสอบแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์ที่ได้ปรับตัวแปรแล้ว.....	66
5.3	โพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวรัศมี.....	73
5.4	สรุปผล.....	73
บทที่ 6	สรุปและข้อเสนอแนะ.....	76
6.1	สถานะคงตัวของเครื่องปฏิกรณ์.....	76
6.2	ข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยในอนาคต.....	77
6.3	ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้.....	78
รายการอ้างอิง.....		79
ภาคผนวก		
ภาคผนวก ก	การแก้ปัญหาเชิงตัวเลข.....	81
ภาคผนวก ข	ตัวอย่างโปรแกรมภาษาซี.....	84
ภาคผนวก ค	ตัวอย่างผลการทำนายแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์.....	99
ประวัติย่อ.....		108

รายการตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1	ค่าตัวแปรต่างๆของจลนพลศาสตร์ของ Calderbank และคณะ (1977).....27
ตารางที่ 3.1	แสดงการจำแนกแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบคนิง.....28
ตารางที่ 4.1	รายละเอียดของเครื่องปฏิกรณ์และคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....47
ตารางที่ 5.1	ตัวแปรต่างๆที่ใช้ในแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์.....54
ตารางที่ 5.2	ค่า α_m ที่เลือกใช้ในการจำลองแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์.....55

รายการรูปภาพ

รูปภาพ	หน้า
รูปที่ 2.1	ลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene [จาก Lars และ Andersson (1986)].....20
รูปที่ 2.2	ลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ที่เสนอโดย Bond (1989).....22
รูปที่ 2.3	ลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene [จาก Fumagalli (1993)].....23
รูปที่ 4.1	แผนผังการปฏิบัติการของปฏิกิริยาออกซิเดชัน.....43
รูปที่ 4.2	การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในท่อของเครื่องปฏิกรณ์.....45
รูปที่ 4.3	ตำแหน่งของเทอร์โมคัปเปิลที่ใช้วัดอุณหภูมิในชั้นเบด.....50
รูปที่ 4.4	โพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกนที่ได้จากการปฏิบัติการ ที่ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ , อัตราการไหลของอากาศ 3.75 Nm ³ /h tube, อุณหภูมิของเปลือกหลอดลมเหลว 354 °C.....52
รูปที่ 5.1	โพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกนที่ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ Bi _w =0.8, Pe _{tr} =11.5, ln(k _{1,0}) = -1.557
รูปที่ 5.2	โพรไฟล์ของความเข้มข้นในแนวแกนที่ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ Bi _w =0.8, Pe _{tr} =11.5ln(k _{1,0}) = -1.5.....59
รูปที่ 5.3	โพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ , Bi _w =0.8, Pe _{tr} =11.5 ที่ค่าต่างๆกันของ ln(k _{1,0}).....61
รูปที่ 5.4	โพรไฟล์ของความเข้มข้นในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ , Bi _w =0.8, Pe _{tr} =11.5, ln(k _{1,0}) = -1.0.....62
รูปที่ 5.5	โพรไฟล์ของความเข้มข้นในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ , Bi _w =0.8, Pe _{tr} =11.5, ln(k _{1,0}) = -2.7.....63
รูปที่ 5.6	โพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกนจากการทำนาย ที่ ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ , ln(k _{1,0}) = 2.7 ที่ค่าต่างๆกันของ Bi _w และ Pe _{tr}65

รูปที่ 5.7	โพรไฟล์ของความเข้มข้นในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ , Bi _w =1.0, Pe _{br} =7.5, ln(k _{1,0}) = -2.7.....67
รูปที่ 5.8	โพรไฟล์ของความเข้มข้นในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 65 g/Nm ³ , Bi _w =0.9, Pe _{br} =8.0, ln(k _{1,0}) = -2.7.....68
รูปที่ 5.9	โพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 60 g/Nm ³ , Bi _w =0.9, Pe _{br} =8.0, ln(k _{1,0}) = -2.7.....69
รูปที่ 5.10	โพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 64 g/Nm ³ , Bi _w =0.9, Pe _{br} =8.0, ln(k _{1,0}) = -2.7.....70
รูปที่ 5.11	โพรไฟล์ของความเข้มข้นในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 60 g/Nm ³ , Bi _w =0.9, Pe _{br} =8.0, ln(k _{1,0}) = -2.7.....71
รูปที่ 5.12	โพรไฟล์ของความเข้มข้นในแนวแกน ที่ความเข้มข้น o-xylene 64g/Nm ³ , Bi _w =0.9, Pe _{br} =8.0, ln(k _{1,0}) = -2.7.....72
รูปที่ 5.13	โพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวรัศมีของอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดทั้งสองตำแหน่ง ที่ความเข้มข้น o-xylene 64 g/Nm ³ , Bi _w =0.9, Pe _{br} =8.0 ln(k _{1,0}) = -2.7.....75

รายการสัญลักษณ์

สัญลักษณ์ละติน

a	activity of catalyst at time t
a_m	fraction of the active sites excludes those deactivated by the strongly adsorbed carbon
Bi_w	Biot number($h_w R_o/k_{eff}$)
c	concentration
$c_{p,g}$	heat capacity of gas phase
$c_{p,s}$	heat capacity of solid phase
De_r	diffusivity factor in radial direction
d_p	catalyst pellet diameter
d_t	tube or reactor diameter
E_a	activation energy
h_p	heat transfer coefficient between solid and gas phase
h	heat transfer coefficient
ΔH_R	heat of reaction
k	rate constant
k_{eff}	effective thermal conductivity of the bed
L	reactor length
Pe_{hr}	radial pecllet number for heat transfer [$\epsilon u_p c_{p,g} d_p/k_{eff}$]
Pe_{mr}	radial pecllet number for mass transfer [$u d_p/D_{eff}$]
R	rate constant
R_o	reactor radius
R_j	rate of reaction per unit volume of step(i)th
r	radial coordination
T	temperature
t	time
u	interstitial velocity
u_g	gas velocity

u_s	solid velocity
z	axial coordination

สัญลักษณ์กรีก

α	redox parameter
ϵ	void fraction
ρ_b	bulk density of the bed
ρ_{cat}	catalyst pellet density
ρ_g	gas density
θ	dimensionless heat transfer coefficient
v_i	number of oxygen molecules involed step(j)
u_{ij}	stoichometric coefficient of species(i) in the (j)th reaction

ตัวอักษรห้อย

b	bulk density
g	gas phase
i	species (i)
j	(j)th reaction
o_2	oxygen
ot	o-tolualdehyde
ox	o-xylene
pa	phthalic anhydride
pt	phthalide
s	solid phase
ss	steady state
w	wall

ตัวอักษรย่อ

COM	combustion product
OT	o-tolualdehyde
OT'	adsorbed o-tolualdehyde
OX	o-xylene
OX'	adsorbed o-xylene
PA	phthalic anhydride
PA'	adsorbed phthalic anhydride
PT	phthalide
PT'	adsorbed phthalide
R	residue
R'	adsorbed residue