บทที่ 1
บทนำ

ตั้งแต่มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งเมื่อต้นศตวรรษที่ 20 และได้เริ่มนำมาประยุกต์ใช้งานในกระบวนการเคมีนั้นได้นำไปสู่ความก้าวหน้าทางอุตสาหกรรมเคมีในเวลาต่อมา โดยมีการพัฒนากระบวนการเคมีขึ้นมาใหม่หรือปรับปรุงกระบวนการเคมีเดิมให้ดีขึ้นเพื่อให้เหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง ซึ่งกระบวนการเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งนั้นจะปฏิบัติการในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งส่วน, เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด, เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดเคลื่อนไหว แต่ส่วนใหญ่แล้วกระบวนการเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งจะปฏิบัติการในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งได้ถูกนำมาเป็นหัวข้อในการวิจัยมาหลายทศวรรษ ทั้งนี้เพราะว่าเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ไม่เพียงจะมีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมเคมีแต่ยังมีความยากในการทำนายพฤติกรรมล่วงหน้าได้ ตัวอย่างที่สำคัญซึ่งแสดงถึงความไม่ปกติของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแบบเบดนิ่ง คือการเคลื่อนไหวของอุณหภูมิที่จุดร้อนจัด และการทำนายค่าอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดซึ่งจะมีค่าที่สูงกว่าค่าที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นการทำนายผลที่ผิดพลาดจึงสามารถเกิดขึ้นได้ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากความไม่สมบูรณ์ในสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความซับซ้อนในกระบวนการนำพา

การสร้างแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการบรรยายพฤติกรรมที่สภาวะคงตัวและพลวัตที่สังเกตได้ของเครื่องปฏิกรณ์นั้นจะช่วยลดการศึกษาโดยการทดลองซึ่งต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่จำลองขนาดที่ใช้ในอุตสาหกรรมเพื่อนำข้อมูลมาใช้ในการออกแบบและการควบคุมของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมลงได้ ในขณะที่การทดลองนั้นก็จะมุ่งเน้นไปยังการประมาณหาค่าตัวแปรต่างๆ สำหรับการใช้แบบจำลองเพื่อบรรยายพฤติกรรมที่สังเกตได้จากการทดลองนั้นจะต้องมีกระบวนทางกายภาพ-เคมีที่สำคัญรวมอยู่ในแบบจำลองซึ่งกระบวนการเหล่านี้ได้แก่ การนำพามวลและความร้อนเนื่องจากการพาในแนวแกน, การกระจายของมวลและความร้อนเนื่องจากความลาดชันของความเข้มข้นและอุณหภูมิในแนวรัศมีเช่นเดียวกับในแนวแกน, การนำพามวลและความร้อนผ่านผิวสัมผัสของก๊าซและตัวเร่งปฏิกิริยา, การก่อเกิดของมวลและความร้อนเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำพาพลังงานเนื่องมาจากการพาความร้อนระหว่างผนังของเครื่องปฏิกรณ์และตัวกลางในการถ่ายเทความร้อน แต่ในการพัฒนาแบบจำลองจะมีความยากสองประการดังนี้ 1) ความไม่สมบูรณ์ของข้อมูลเกี่ยวกับ

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับได้และผันกลับไม่ได้ของค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา และ 2) ความไม่แน่นอนของค่าตัวแปรการนำพาความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ [Kershenbaum และ Lopez-Izunza(1986)]

เนื่องจากธรรมชาติของการเกิดปฏิกิริยาต่อกันระหว่างกระบวนการทางกายภาพและทางเคมีในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งนั้นมีความซับซ้อนเป็นอย่างมาก ดังนั้นตัวแปรทางจลนพลศาสตร์และการนำพาจึงถูกประมาณค่าที่เป็นอิสระซึ่งกันและกันและถูกนำมาใช้ร่วมกันในการสร้างแบบจำลอง โดยปกติแล้วตัวแปรทางจลนพลศาสตร์จะถูกประมาณค่าโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ในขนาดที่ใช้ในห้องปฏิบัติการเพื่อต้องการให้มีผลกระทบของการนำพาความร้อนและมวลที่เกิดจากปรากฏการณ์เร่งให้เกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุดและเมื่อถูกนำมาใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมก็จำเป็นจะต้องมีการปรับหรือประมาณค่าใหม่ให้เหมาะสมเพื่อให้ได้ผลของการทำนายเป็นไปอย่างสมเหตุผล ส่วนตัวแปรการนำพาความร้อนนั้นจะถูกประมาณค่าในสภาวะคงตัวหรือสภาวะพลวัตในขณะที่ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งเป็นที่รับรู้กันว่าตัวแปรการนำพาความร้อนจะมีค่าที่ไม่แน่นอนในตัวของมันเอง [Feyo de Azevedo (1990)] โดยมีสาเหตุประการหนึ่งมาจากการผันแปรของช่องว่างในชั้นเบดทั้งในแนวแกนและในแนวรัศมี ซึ่งการผันแปรของช่องว่างในชั้นเบดนั้นจะขึ้นอยู่กับรูปทรงและขนาดของวัสดุที่บรรจุในชั้นเบดซึ่งเป็นที่รู้กันว่าจะมีค่าสูงสุดที่ผนังท่อและที่ชั้นเบดสุดท้าย สำหรับผลที่เกิดจากการผันแปรของช่องว่างในชั้นเบดนั้นไม่ได้มีต่อเฉพาะกับกระบวนการนำพาแต่ยังมีผลต่อโพรไฟล์ของความเร็วของของไหลในชั้นเบด

จากผลการศึกษาพฤติกรรมของเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างสูงโดยนักวิจัยหลายๆกลุ่มโดยใช้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆกันแล้วพบว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างสูงจะมีความไวในการเปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมากเมื่อมีการเปลี่ยนสภาวะการปฏิบัติการเพียงเล็กน้อย (เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น , อุณหภูมิของก๊าซที่ป้อนเข้า) ที่สภาวะเหล่านี้เครื่องปฏิกรณ์สามารถเกิดการรันอะเวย์ขึ้นได้ (เช่น มีอุณหภูมิที่สูงเกินไป) ซึ่งนำไปสู่การลดลงของค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าความสามารถในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ หรือเกิดสภาวะที่ไม่ปลอดภัยในการปฏิบัติการ จากแบบจำลองชนิดต่างๆนั้นนักวิจัยได้มีความเห็นร่วมกันว่าสำหรับปฏิกิริยาที่มีการคายความร้อนอย่างสูงนั้นควรมีการรวมการผันแปรอุณหภูมิในแนวรัศมีเข้าไปในแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ด้วย [Mongkhonsi (1990)]

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษางานวิจัยนี้คือปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของ o-xylene ไปเป็น phthalic anhydride ในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมผลิต phthalic anhydride ถึงแม้ว่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้มีการศึกษามากว่าสี่ทศวรรษแต่ยังมีความเห็นที่แตกต่างกันในลำดับ

ขั้นการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นเพราะความซับซ้อนของปฏิกิริยา, ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกพิจารณาเป็นกล่องดำ และถูกใช้เพื่อทำการวัดจลนพลศาสตร์โดยไม่ได้มีการพิจารณาถึงผลของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวกระตุ้นที่ใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้ถูกนำไปใช้ในการศึกษาระบบปฏิกิริยา-เครื่องปฏิกรณ์ ที่มีลักษณะคล้ายกันมาแล้วและผลที่ได้จากการศึกษานั้นมีค่าที่ใกล้เคียงเมื่อเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองด้วยระบบเครื่องปฏิกรณ์-ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้และในงานวิจัยที่คล้ายกันของ [Nicolov และ Anatasov(1992), Mongkhonsi(1994)]

สภาวะปฏิบัติการแบบไอโซเทอมัลของกระบวนการแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งนั้นจะเป็นไปได้ยากและเป็นลักษณะที่ไม่ประหยัดในเชิงเศรษฐศาสตร์เพราะว่ามีค่าใช้จ่ายสูงในการระบายหรือเพิ่มความร้อนที่ผนังของท่อเพื่อที่จะรักษาให้มีอุณหภูมิเดียวกันทั้งหน่วยของเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นถ้าความร้อนของปฏิกิริยาไม่สูงมากนัก (เช่นในปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน) เครื่องปฏิกรณ์จะถูกปฏิบัติการในสภาวะแบบแอเดียแบติก ถ้าไม่เช่นนั้นเครื่องปฏิกรณ์จะถูกปฏิบัติการในสภาวะที่ไม่ใช่แอเดียแบติกและไม่ใช่ไอโซเทอมัล ดังนั้นในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการคายความร้อนอย่างสูงจะถูกปฏิบัติการในสภาวะที่ไม่ใช่แอเดียแบติกและไม่ใช่ไอโซเทอมัล

เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene ไปเป็น phthalic anhydride มีความร้อนที่ต้องระบายออกมากจากปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างสูง จึงต้องมีการจำกัดขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อเพื่อหลีกเลี่ยงการมีค่าอุณหภูมิที่สูงเกินไปและเมื่อชั้นเบดมีขนาดเล็ก ดังนั้นการเพิ่มอัตราการผลิตให้ได้ปริมาณที่ต้องการจึงต้องมีการขยายชั้นเบดให้ยาวขึ้น ซึ่งไม่เป็นการประหยัดในเชิงเศรษฐ-ศาสตร์ ดังนั้นจึงเปลี่ยนเป็นใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดหลายท่อที่วางขนานกัน ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ลักษณะนี้จะถูกหล่อเย็นด้วยเกลือหลอมเหลวแล้วเกลือหลอมเหลวจะระบายความร้อนที่รับมาจากการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างสูงให้กับหม้อไอน้ำ สำหรับชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์ phthalic anhydride นั้นอาจจะประกอบไปด้วยท่อที่วางขนานกันถึง 10000 ท่อ โดยแต่ละท่อจะมีเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 25 มม. และมีความยาว 3 ม. นอกจากนั้นแล้วการใช้ตัวเร่ง-ปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อ(เช่น มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 8 มม.) เพื่อจำกัดจุดสัมผัสระหว่างของแข็งด้วยกันซึ่งเป็นจุดที่อาจจะเกิดอุณหภูมิที่จุดร้อนจัดได้ และเพื่อให้เกิดความดันลดระหว่างชั้นเบดน้อยที่สุด และจากลักษณะดังกล่าวของเครื่องปฏิกรณ์จึงเป็นไปไม่ได้ที่จะมีการวัดอุณหภูมิทุกๆท่อของเครื่องปฏิกรณ์ แต่จะใช้ท่อจำนวนเล็กน้อยจากทั้งหมดประมาณ 10000 ท่อ เพื่อติดตั้งเครื่องมือวัด (เช่น เทอร์โมคัปเปิล) โดยสมมุติให้สภาวะปฏิบัติการในท่อเหล่านี้เป็นตัวแทนสภาวะปฏิบัติการในท่ออื่นๆ สำหรับในอุตสาหกรรมนั้น การใช้เทอร์โมคัปเปิลเพื่อวัดอุณหภูมิในแนวแกนนั้น ท่อที่ใช้ติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลอาจจะมี

ขนาดที่แตกต่างกันของท่อและ/หรือของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อที่จะให้มีคุณสมบัติของการถ่ายเทความร้อนที่เหมือนกัน สำหรับเทอร์โมคัปเปิลจะติดตั้งในบริเวณที่คาดว่าจะเกิดอุณหภูมิที่จุดร้อนจัด

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสร้างแบบจำลองที่ไม่ซับซ้อนแต่สามารถทำนายโพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกนในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิต phthalic anhydride โดยมีความถูกต้องอยู่ในระดับที่ความถูกต้องของเครื่องมือวัดอุณหภูมิสามารถวัดได้ สำหรับการสร้างแบบจำลองนี้จะทำการจำลองที่สภาวะคงตัวโดยใช้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ชนิด two–dimensional pseudo homogeneous ที่มีการรวมแบบจำลองการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเสนอโดย Mongkhonsi (1994) รวมเข้าไปในแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งจะทำให้แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์สามารถทำนายโพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกนได้ดีขึ้น โดยใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่เสนอโดย Calderbank และคณะ(1977)

ในการพัฒนาแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดนิ่งนั้นโดยปกติจะประกอบด้วยเซตของระบบสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยและระบบสมการพีชคณิต โดยพจน์ที่ไม่เป็นเชิงเส้นนั้นจะมาจากสมการจลนพลศาสตร์ และเนื่องจากความซับซ้อนของแบบจำลองนั้นจึงเป็นไปไม่ได้ที่จะใช้วิธีแก้สมการโดยใช้วิธีการวิเคราะห์ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการประยุกต์ใช้วิธีแก้สมการเชิงตัวเลขโดยใช้วิธีผลต่างสืบเนื่องซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายต่อการประยุกต์ใช้เนื่องมาจากความสะดวกในการแปลงสมการเชิงอนุพันธ์ที่กำหนดมาให้อยู่ในรูปแบบของผลเฉลยโดยประมาณตามจุดต่างๆได้โดยง่าย อีกทั้งยังสามารถประดิษฐ์โปรแกรมคอมพิวเตอร์ได้โดยง่ายเช่นกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้โปรแกรมภาษาซีในการประดิษฐ์โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการบรรยายพฤติกรรมในสภาวะคงตัวของของเครื่องปฏิกรณ์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนของ o-xylene

สำหรับเนื้อหาที่นำเสนอในรายงานการวิจัยฉบับนี้นั้นประกอบไปด้วย บทที่ 2 เป็นเนื้อหาเกี่ยวกับกลไกและพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด V_2O_5/TiO_2, ลำดับขั้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ o-xylene

การสำรวจเอกสารเกี่ยวกับการจำลองด้วยแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์และการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบดนิ่ง, การเลือกแบบจำลองที่ใช้ในงานวิจัยนี้, และสมการค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้นำเสนอในบทที่ 3

บทที่ 4 กล่าวถึงเครื่องปฏิกรณ์และวิธีปฏิบัติการที่ใช้ในงานวิจัยนี้, สภาวะปฏิบัติการและอุณหภูมิเกลือหลอมเหลว, ระบบการวัดอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์และการวิเคราะห์คุณภาพของตัวอย่างผลิตภัณฑ์, และตัวอย่างโพรไฟล์ของอุณหภูมิในแนวแกนที่ได้จากการปฏิบัติการ

ผลการปรับตัวแปรของแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์และผลการทดสอบแบบจำลองที่ได้ปรับตัวแแปรแล้วจะกล่าวถึงในบทที่ 5

บทที่ 6 เป็นข้อสรุปที่ได้จากงานวิจัย, ข้อเสนอแนะในการทำวิจัยต่อไป, และประโยชน์ที่ได้รับ