

ความไม่เสถียรจากความแตกต่างของการไหลในปฏิกรณ์แบบอัดแน่น ในสถานะที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

Differential Flow Instability in Packed-bed Reactors in the Presence of Catalyst Deactivation

บุญเลิศ บุญสำราญจิตต์ (Boonlerd Boonsomlanjit)* ดร.อรรถศักดิ์ จารีย์ (Dr.Attasak Jaree)**

บทคัดย่อ

การทำงานในสถานะที่ไม่คงตัวของเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่นส่งผลให้เกิดพฤติกรรมทางความร้อนที่แตกต่างกัน เช่น ลักษณะคลื่นความร้อนก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา (pre-extinction waves), ผลของการกำทอน (resonance effect), การเคลื่อนที่อย่างช้าๆ ของบริเวณที่มีความร้อนสูง (creeping thermal front) การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีส่วนร่วมในการขับเคลื่อนให้เกิดลักษณะของระบบดังกล่าว จึงได้มีการทดลองจำลองปฏิกิริยาคายความร้อนอันดับที่ 1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่นและแบบจำลองการเสื่อมสภาพอันดับที่ 1 โดยปรากฏการณ์การเคลื่อนที่บริเวณอุณหภูมิสูงภายในปฏิกรณ์ (moving hot spot) เกิดขึ้นที่การเสื่อมสภาพอย่างช้าๆ และลักษณะคลื่นความร้อนก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยาร่วมกับอุณหภูมิสูงเป็นผลมาจากการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ลักษณะโครงร่างของตัวกระตุ้นในเครื่องปฏิกรณ์บ่งชี้ว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เป็นรูปแบบเดียวกันตลอดทั้งปฏิกรณ์

ABSTRACT

Unsteady state operation of packed-bed reactors can result in different thermal behaviors such as pre-extinction waves, resonance effect, creeping thermal front. Catalyst deactivation also contributes to the dynamic features of such systems. A first-order exothermic reaction in a packed-bed reactor and a first-order deactivation model were simulated. Moving hot spot occurs at slow rates of deactivation. The activity profile indicates that catalyst deactivation is not uniform throughout the reactor bed. Pre-extinction waves with high temperature result from fast deactivation. Imposed inlet temperature oscillations were found to be amplified to a greater extent with the presence of catalyst deactivation.

คำสำคัญ : การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ความไม่เสถียรเนื่องจากกลไกการถ่ายโอน ปรากฏการณ์กำทอน

Key Words: Catalyst deactivation, Differential flow instability, Resonant amplification

*นักศึกษาลัทธิวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

บทนำ

เครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่น (packed bed reactor หรือ PBR) เป็นเครื่องปฏิกรณ์เคมี ซึ่งถูกใช้อย่างแพร่หลายทั้งในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี เครื่องปฏิกรณ์เหล่านี้มีพลวัตพฤติกรรมที่ค่อนข้างซับซ้อน การวิเคราะห์พฤติกรรมของระบบเหล่านี้ทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากเป็นระบบที่มีความสัมพันธ์ไม่เป็นเชิงเส้นสูง ตัวอย่างของปัญหาสภาวะคงตัวในปฏิกิริยาคายความร้อนคือความไม่เสถียรภาพของเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่นแต่อย่างไรก็ตามความเข้าใจเกี่ยวกับความไม่เสถียรภาพและพลวัตพฤติกรรมในเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่น ยังคงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

มีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรมการตอบสนองของปฏิกรณ์แบบอัดแน่นเมื่อมีการรบกวนของปัจจัยภายนอก เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้น หรืออัตราการไหลของสารป้อน พฤติกรรมทางความร้อนของปฏิกรณ์ชนิดนี้ อันเป็นผลมาจากความแตกต่างของคลื่นของความร้อนและคลื่นของโมเลกุล (Arkady et al, 1992, Yakhnin et al, 1999)

เครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่นในกรณีที่มีปฏิกิริยาคายความร้อนจะมีการตอบสนองที่ไวมากเนื่องจากการที่คายความร้อนออกมาเป็นการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วยิ่งขึ้น เช่น ถักรบกวนอุณหภูมิหรือความเข้มข้นของสารป้อนที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์นั้นจะก่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของคลื่นด้วยความเร็วที่ช้ามากความร้อนไปสู่สภาวะคงตัวที่ตำแหน่งใหม่ซึ่งปรากฏการณ์นี้แตกต่างปรากฏการณ์ผลตอบสนองในทางตรงกันข้าม (Wrong-way behavior) และปรากฏการณ์การกำทอน (Resonance Effect)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะเกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ อัตราการเสื่อมสภาพมีหลายกลไกและขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ความเข้มข้นของสาร อุณหภูมิ เป็นต้น เนื่องจากเป็นที่ทราบดีว่าความไม่เสถียรเนื่องจาก

กลไกการถ่ายโอน (DIFI) (Jaree, 2001) สามารถทำให้เกิดปรากฏการณ์ทางความร้อนขึ้นภายในปฏิกรณ์ซึ่งย่อมส่งผลต่ออัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งประเด็นไปที่การจำลองพฤติกรรมทางความร้อนของปฏิกรณ์แบบอัดแน่น ในขณะที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและ DIFI เกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์

ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่นมีส่วนประกอบหลักอยู่ 2 ส่วนคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาและโมเลกุลของสารที่เคลื่อนผ่านเบตนิ่งออกไปแบบจำลองคณิตศาสตร์แบบระบบเอกพันธ์เสมือนเป็นแบบจำลองอย่างง่ายของปฏิกรณ์แบบอัดแน่นที่พิจารณาองค์ประกอบทั้งสองส่วนเสมือนเป็นหนึ่งเดียวกัน ดังสมการข้างล่างนี้

$$\partial_{\tau} x_1 = -f + Pe_1^{-1} \partial_{\xi}^2 x_1 - \partial_{\xi} x_1 \quad (1)$$

$$\partial_{\tau} x_2 = \left(bf + Pe_2^{-1} \partial_{\xi}^2 x_2 - \partial_{\xi} x_2 \right) Le^{-1} \quad (2)$$

$$\partial_{\tau} a = -Da_D x_1 e^{\left(\gamma D - \frac{\gamma D}{x_2} \right)} \quad (3)$$

$$x_1 = \frac{C}{C_0}, x_2 = \frac{T}{T_0}, \gamma = \frac{E}{RT_0}, \gamma_D = \frac{E_D}{RT_0},$$

$$Da = \frac{l}{u} Ae^{-\frac{E}{RT_0}}, Le = \frac{\varepsilon \rho_g C_{pg} + (1-\varepsilon) \rho_s C_{ps}}{\varepsilon \rho_g C_{pg}}$$

$$b = \frac{\Delta H \cdot C_0}{\rho_g C_{pg} T_0}, Pe_1 = \frac{ul}{D_z}, Pe_2 = \frac{\rho_g C_{pg} ul}{k},$$

$$\tau = \frac{tu}{el}, \xi = \frac{z}{l}$$

$$\text{ที่ } f = ax_1 Da \cdot \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{x_2} \right) \right]$$

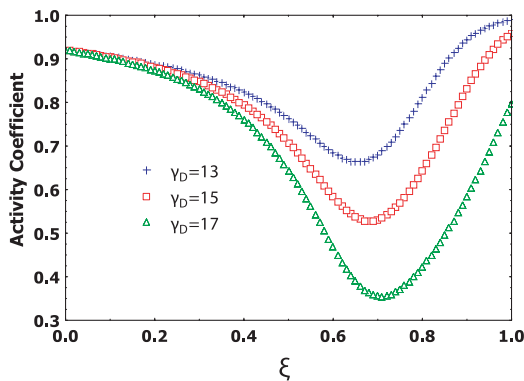
$$\left(x_j - Pe_j^{-1} \frac{\partial x_j}{\partial \xi} \right) \Big|_{\xi=0} = x_{j0}$$

$$\frac{\partial x_j}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = 0, j = 1, 2$$

$$\text{เงื่อนไขเริ่มต้น } x_1, x_2 = 1$$

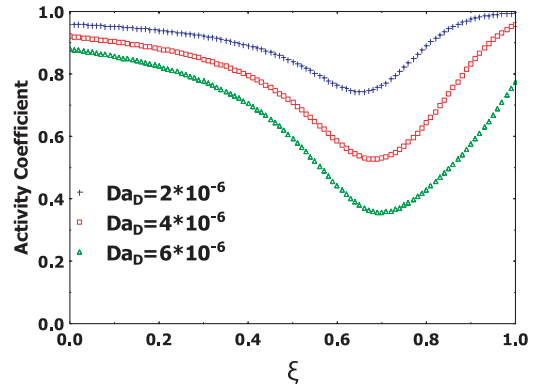
ผลการทดลอง

ในส่วนแรกของการจำลองการทำงานของปฏิกรณ์แบบอัดแน่น เป็นการศึกษาผลของปัจจัยสำหรับการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละส่วนตามความยาวของปฏิกรณ์ โดยเริ่มด้วยการพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูป 1



รูปที่ 1 ค่าพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาหลักที่ได้รับผลกระทบจาก พลังงานการกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) ที่เปลี่ยนไปโดยที่ค่า $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$, $Da_D = 4 \times 10^{-6}$

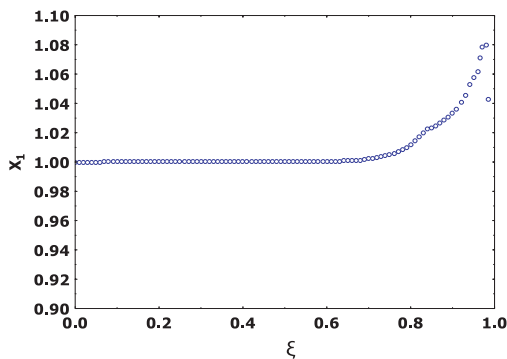
จะเห็นว่าเมื่อพลังงานกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) ค่ามากขึ้นมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพเร็วขึ้น โดยจุดที่เชื่อมสภาพมากที่สุด ค่อนข้างไปทางข้างท้ายของเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่น ในทางตรงกันข้ามถ้าค่าพลังงานกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยลงเรื่อยๆ จุดที่เกิดการเชื่อมสภาพมากที่สุดจะค่อนข้างไปทางข้างหน้า เพราะว่า γ_D เป็นตัวแปรที่อยู่ในฟังก์ชันของอัตราการเชื่อมสภาพ $= x_1 \cdot Da_D \cdot \exp(\gamma_D(1-1/x_2))$ โดยที่ Da_D คงที่เท่ากับ 4×10^{-6} โดยที่เวลาไรหน่วย 50000 และ $\gamma_D = 13$, 15 และ 17 ให้ค่าอัตราเฉลี่ยของการเชื่อมสภาพ 0.45, 0.36 และ 0.27 ตามลำดับ โดยค่าพารามิเตอร์ของปฏิกิริยาหลักคือ $\gamma = 15$, $Da = 0.4$ และ $b = 0.35$



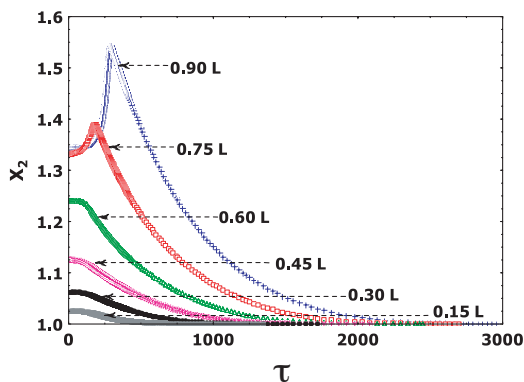
รูปที่ 2 ค่าพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาหลักที่ได้รับผลกระทบจาก Da_D ที่เปลี่ยนไปโดยที่ค่า $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$ และค่าพลังงานการกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) = 15

Da_D (Damkohler number) สำหรับการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัย อีกที่มีผลต่ออัตราการเชื่อมสภาพโดยตรงดังแสดงในรูปที่ 2 จะเห็นว่าเมื่อ Da_D มีค่ามากขึ้นมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพลงอย่างรวดเร็ว โดยตำแหน่งที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดอยู่ที่จุดเดิมซึ่งเหมือนกับกรณีที่พลังงานกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่ามากขึ้น

สังเกตได้ว่าในรูปที่ 3 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่าเกิน 1 เป็นผลเนื่องมาจาก ที่ในช่วงตอนต้นของเครื่องปฏิกรณ์ เกิดการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (เช่น กรณีมีสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา) สารตั้งต้นที่จากเดิมจะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาทางเคมีบริเวณด้านหน้าของปฏิกรณ์ได้ไหลผ่านไปยังช่วงหลังของเครื่องปฏิกรณ์ จึงทำให้ปริมาณของสารตั้งต้นในช่วงถัดไปมีค่ามากขึ้นดังรูปและด้วยเหตุผลนี้ มีผลทำให้มีการพุ่งขึ้นสูงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว ดังรูปที่ 4



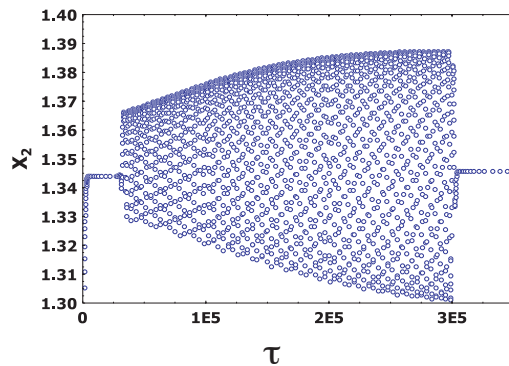
รูปที่ 3 ความเข้มข้นของสารภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ตำแหน่งต่าง ๆ $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000 = 5.5$ และ $Da_D = 18$



รูปที่ 4 รูปนี้เป็นโครงร่างของอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของเงื่อนไข $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$, $\gamma_D = 4$ และ $Da_D = 0.004$

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ตำแหน่งต่างๆ โดยจากรูปที่ 4 ตอนต้นปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะคงตัวและเริ่มมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาไรหน่วย 0 จากรูปจะเห็นได้ว่าที่ตำแหน่งท้าย ๆ (0.75 กับ 0.9 ของความยาวเครื่องปฏิกรณ์) มีอุณหภูมิพุ่งสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องมาจากมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็วไปด้วย ส่งผลให้ความเข้มข้นที่ตำแหน่งใกล้กับทางออกมีค่าเกิน 1 เมื่อ

ความเข้มข้นที่มากขึ้นไหลไปยังช่วงท้ายของปฏิกรณ์ ซึ่งบริเวณนั้นตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความอ่อนไหวในการเกิดปฏิกิริยา จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากยิ่งขึ้น



รูปที่ 5 อุณหภูมิสูงสุดที่เวลาต่าง ๆ ภายในเครื่องปฏิกรณ์ เงื่อนไข $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.7$, $b=0.35$, $Le=2000$, $Da_D = 4 \times 10^{-7}$, $\gamma_D = 18$ และความถี่ = 0.0016

หากปฏิกรณ์ถูกรบกวนด้วยอุณหภูมิขาเข้าของสารป้อนในขณะเดียวกันที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปรากฏการณ์กำหนดที่เกิดขึ้นจะได้รับผลกระทบจากอัตราการเสื่อมสภาพนี้ด้วย รูปที่ 5 แสดงถึงอุณหภูมิสูงสุดในปฏิกรณ์ที่เวลาต่างๆ เริ่มต้นสภาวะคงตัวที่ยังไม่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้น จากนั้นที่เวลาไรหน่วย 30000 เริ่มมีการรบกวนอุณหภูมิทางเข้าของสารป้อนด้วยแอมพลิจูด 0.01 จะเห็นว่าอุณหภูมิสูงสุดในปฏิกรณ์มีการแกว่งขึ้นลงด้วยแอมพลิจูดที่สูงขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป เป็นผลเนื่องมาจากกระแสปะทะทางเข้าของปฏิกรณ์ถึงตำแหน่งที่มีอุณหภูมิสูงสุดมีการเคลื่อนย้ายห่างออกไปสู่ปลายทางออกของปฏิกรณ์ จึงทำให้ปรากฏการณ์ DIFI มีความรุนแรงมากขึ้น เพราะคลื่นความร้อนและมวลสารสามารถแยกจากกันได้มากขึ้น

สรุปผลการทดลอง

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างช้าเป็นผลให้เกิดการเบี่ยงเบนการเกิดปฏิกิริยาที่

ตำแหน่งถัดเข้าไปในปฏิกรณ์ และในทางตรงกันข้าม การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วก่อให้เกิด การเคลื่อนของคลื่นความเข้มข้นและอุณหภูมิพุ่งขึ้น อย่างรวดเร็ว อีกทั้งยังก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรง มากยิ่งขึ้น

ข้อเสนอแนะ

ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกระตุ้น ของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากับความถี่ และนำไปสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อ ทำนายค่าความถี่ธรรมชาติ เพื่อใช้ในการป้องกันการ เสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว

สัญลักษณ์

A = pre-exponential constant

b = adiabatic temperature

C = ความเข้มข้น

C_0 = ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/m^3)

C_{pg} = ค่าความจุความร้อนของก๊าซ

C_{ps} = ค่าความจุความร้อนของของแข็ง (J/mol.K)

T = อุณหภูมิ

T_0 = อุณหภูมิเริ่มต้น (K)

Da = Damkohler number

E = ค่าพลังงานในการกระตุ้น (J/mol)

k_a = ค่าการนำในแนวแกน (W/m.K)

L = ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ (m)

Le = Lewis number

Pe_1, Pe_2 = Peclet number

t = เวลา (s)

u = ความเร็ว (m/s)

X_1 = ความเข้มข้นแบบไร้หน่วย

X_2 = อุณหภูมิแบบไร้หน่วย

R = ค่าคงที่ของก๊าซ (8.314 J/mol.K)

ϵ = void fraction

ρ_g = ค่าความหนาแน่นของก๊าซ

ρ_s = ค่าความหนาแน่นของของแข็ง (kg/m^3)

τ = เวลาแบบไร้หน่วย

เอกสารอ้างอิง

- Jaree, A. 2001. Stabilization of a packed-bed reactor in the presence of differential flow instability. Ph.D. thesis in Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Rovinsky, AB., and Menzinger, M. 1992. "Chemical Instability Induced by a Differential Flow", *Physical Review Letters*, 69, No. 8, p1193-1196.
- Yakhnin, VZ., Menzinger, M. 1999. Deactivation avalanches through the interaction of locally deactivated catalyst with travelling hot spots. Proceedings of the Eighth International Symposium on Catalyst Deactivation, Brugge, Belgium, 10-13 October.