

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

แบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบทซ์ในระบบอนุกรมไม่คงที่



นางสาววัลภา ไสภิสเชื่อนพันธ์

นายวิศว เลิศโรจน์ปัญญา

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2542

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 36757
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
วัน, เดือน, ปี 28 ส.ค. 2543
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A Simulation of Non-isothermal Batch Reactor Calculation




A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Bachelor of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
1999

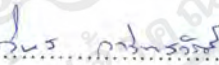
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

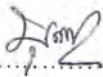
ปริญญาานิพนธ์เรื่อง แบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตทซ์ในระบบอุณหภูมิไม่คงที่
โดย นางสาววัลภา ไสภิลเชื่อนพันธ์
นายวิศว เลิศโรจน์ปัญญา
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

ปริญญาานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการการตรวจสอบปริญญาานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(ผศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา)


.....กรรมการ
(ผศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)


.....กรรมการ
(อ.บุญชัย โชติวิริยวานิชย์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาานิพนธ์เรื่อง	แบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบทซ์ในระบบอุณหภูมิไม่คงที่
โดย	นางสาววิลาภา ไสภิสเชื่อนพันธ์ นายวิศว เลิศโรจนปัญญา
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี	คณะวิศวกรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา
ปริญญาานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

โดยทั่วไปการดำเนินปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบทซ์มักเกิดขึ้นในระบบปฏิบัติการ 3 ลักษณะ คือ ระบบที่ไม่มีการถ่ายเทความร้อน ระบบที่มีการถ่ายเทความร้อนด้วยปลั๊กคิงที่ และระบบที่มีการถ่ายเทความร้อนด้วยปลั๊กคิงที่มีค่าสัมพันธ์กับอุณหภูมิของระบบลักษณะเมื่อลักษณะการปฏิบัติงานต่างกัน สมการที่ได้จากการทำสมดุลมวลและสมดุลพลังงานก็จะต่างกันด้วย หากทราบข้อมูลเบื้องต้นของระบบ เช่น พลังงานกระตุ้น (E_a) อันดับปฏิกิริยา หรือ ปริมาตรของสารตั้งต้นที่ใช้ ก็จะสามารถใช้แบบจำลองจากงานวิจัยนี้คำนวณค่าคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบที่เวลาใด ๆ ได้ หากจัดรูปสมการให้อยู่ในลักษณะตัวแปรไร้มิติ ตัวแปรไร้มิติที่ปรากฏ δ, γ, α และ β จะสามารถอธิบายผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงค่าคุณสมบัติทางกายภาพ เช่น อุณหภูมิเริ่มต้นของระบบ หรือมวลรวมของสารตั้งต้น ฯลฯ ที่มีต่อระบบได้

จากแบบจำลองพบว่า ในกรณีปฏิกิริยาคายความร้อนและลักษณะการปฏิบัติงานของระบบเป็นแบบที่ 2 หรือ 3 จะเกิด Hot spot ซึ่งทำให้อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าสูงสุดในช่วงเวลาปฏิบัติการ เวลาเดียวกับที่เกิด Hot spot ระบบจะมีคอนเวอร์ชันเป็นหนึ่งใน นอกจากนี้ ในกรณีการปฏิบัติงานแบบที่ 3 จะเกิด Pseudo-Adiabatic ซึ่งคือการที่ระบบมีการระบายความร้อน แต่อุณหภูมิยังคงเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องเหมือนไม่มีการระบายความร้อน ปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นในการปฏิบัติงานที่จำกัดช่วงเวลาไว้ค่าหนึ่งเท่านั้น หากช่วงเวลาในการปฏิบัติงานมีค่ามากก็จะไม่เกิดปรากฏการณ์นี้

Report Title A Simulation of Non-isothermal Batch Reactor Calculation
By Miss Wanlapa Sophiskhaunkhant
Mr. Visava Lertrodjanapunya
Advisor Asst.Prof.Dr. Prakob Kitchaiya
Report for Bachelor Degree of Chemical Engineering,
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

Chemical reactions in batch reactors are usually occurred in 3 types of operations. They are adiabatic, constant heat flux transfer and heat flux transfer that varied with system temperature. Each operation type has its specific calculation equation. With the data of system such as activation energy (E_a), the order of reaction or volume of the reactant, the reaction conversion and temperature in the system at any time can be calculated by the program obtained from this work. The effects from changing some physical properties, for example, inlet temperature and the initial mass of the reactant on the system can be explained by the dimensionless parameters, ε , γ , α and β .

From the simulation, it was found that both of the second and the third types of operations with exothermic reactions, a hot spot causing the highest temperature in the reactor was occurred. At the same time the conversion of the system was completed. In the case of varying heat flux transfer. The pseudo-adiabatic was occurred. It raised the system temperature inspite of having a heat transfer system. This phenomenon appeared when only a short operating time was carried out.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์ และบุคคลหลายฝ่าย คณะผู้จัดทำขอขอบคุณ

คุณธีรวัฒน์ วงศ์วัฒน์ บริษัท ภัทรโปรเกรส จำกัด สำหรับข้อมูลและคำปรึกษาเกี่ยวกับการใช้โปรแกรมภาษาเดสไฟ

เจ้าหน้าที่ห้องสมุดกรมวิทยาศาสตร์บริการ สำหรับการอำนวยความสะดวกในการจัดหาหนังสืออ้างอิง

อาจารย์บุญชัย โชติวิริยวานิชย์ สำหรับคำแนะนำในเรื่องความถูกต้องและความเป็นระเบียบของรายงาน

ผศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ สำหรับความสมบูรณ์ของโครงการ
สุดท้ายนี้คณะผู้จัดทำขอขอบคุณ ผศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา อาจารย์ที่ปรึกษา
ที่ให้คำแนะนำในการทำโครงการนี้มาโดยตลอด ถ้ามีสิ่งผิดพลาดประการใด คณะผู้จัดทำขออภัย
ไว้ ณ ที่นี้ด้วย

นางสาววัลภา ไสภิสเชื่อนันท์

นายวิศร เติศนโรจน์ปัญญา

30 มีนาคม 2543

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฅ
สารบัญรูป	ญ
สัญลักษณ์	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมา	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ขอบเขตโครงการ	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 กระบวนการผลิตแบบแบทช์	3
2.1 ข้อดีของการเลือกใช้กระบวนการผลิตแบบแบทช์	4
2.2 ข้อเสียของการเลือกใช้กระบวนการผลิตแบบแบทช์	4
2.3 สาเหตุที่นิยมใช้ตัวทำละลายในกระบวนการผลิตแบบแบทช์	5
2.4 สิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการเลือกใช้ตัวทำละลาย	6
บทที่ 3 เทคนิคการควบคุมกระบวนการผลิตแบบแบทช์	8
3.1 การควบคุมกระบวนการผลิตแบบแบทช์ด้วยคอมพิวเตอร์	8
3.2 เทคนิคการควบคุมที่นิยมใช้ในกระบวนการผลิตแบบแบทช์	11
บทที่ 4 พื้นฐานความรู้เกี่ยวกับ Runaway และวิธีป้องกัน	15
4.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับปฏิกิริยาที่เกิดการ Runaway	15
4.2 การป้องกันการเกิด Runaway	17
4.3 เกณฑ์การคำนวณที่ใช้บ่งชี้ถึงการเกิด Runaway	18
บทที่ 5 เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบแบทช์	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 6 ทฤษฎี	30
6.1 กรณีระบบไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม	31
6.2 กรณีระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมด้วยฟลักซ์คงที่	37
6.3 กรณีระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมด้วยฟลักซ์ความร้อนที่มีค่าสัมพันธ์กับอุณหภูมิของระบบ	39
6.4 กรณีระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม แต่อุณหภูมิของระบบมีลักษณะคล้ายกรณีที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อน	40
บทที่ 7 ขั้นตอนและการคำนวณ	43
7.1 การคำนวณตัวแปร ε และ γ	44
7.2 การคำนวณคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิที่เวลาใด ๆ เมื่อระบบมีลักษณะต่าง ๆ	46
7.3 การคำนวณอุณหภูมิของระบบเมื่อตัวแปรไร้หน่วย $(\varepsilon, \gamma, \alpha, \beta)$ เปลี่ยนแปลงไป	52
7.4 การคำนวณค่าขอบเขตที่ก่อให้เกิดปรากฏการณ์ PAO และการสร้างกราฟ PAO region เพื่อใช้อธิบายสภาวะที่เหมาะสมในการปฏิบัติงาน	54
บทที่ 8 สรุปและวิเคราะห์ผลการคำนวณ	57
8.1 ผลการคำนวณค่าคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบ	57
8.2 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ เมื่อ ε เปลี่ยนแปลงไป	57
8.3 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ เมื่อ γ เปลี่ยนแปลงไป	58
8.4 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ เมื่อ α เปลี่ยนแปลงไป	59
8.5 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ เมื่อ β เปลี่ยนแปลงไป	59
8.6 ผลการคำนวณ PAO region	60
รายการอ้างอิง	61
ภาคผนวก	63
ภาคผนวก ก การแก้ปัญหาในระบบสมการเชิงอนุพันธ์โดยวิธีเชิงตัวเลข	64
ภาคผนวก ข ความจุความร้อนของก๊าซและของเหลว	69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 7.1 Kinetic parameters สำหรับการคำนวณการผลิตเอทิลไกลซีเดท	44
ตารางที่ 7.2 ค่า a, b, c, d, e, $\overline{\Delta H_f^0}$ รวมทั้งมวลโมเลกุลสำหรับการคำนวณค่า C_p ของสารในปฏิกิริยาการผลิตเอทิลไกลซีเดท	44
ตารางที่ ข.1 ความจุความร้อนของก๊าซ	69
ตารางที่ ข.2 ความจุความร้อนของของเหลว	70



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 3.1 การแบ่งระดับการควบคุมของระบบควบคุมแบบ DCS	11
รูปที่ 3.2 ระบบการควบคุมแบบป้อนกลับ	13
รูปที่ 3.3 วงจรการควบคุมของระบบควบคุมแบบ Adaptive control	13
รูปที่ 3.4 แผนภาพระบบควบคุมแบบ STC	14
รูปที่ 3.5 แผนภาพระบบควบคุมแบบ MRAS	14
รูปที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้ามากับอุณหภูมิของระบบ	16
รูปที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเวลา	16
รูปที่ 4.3 ผลกระทบของอุณหภูมิน้ำหล่อเย็นที่มีต่อสภาวะการปฏิบัติงาน	19
รูปที่ 4.4 ผลกระทบของสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่มีต่อสภาวะการปฏิบัติงาน	19
รูปที่ 5.1 สมดุลมวลสารสำหรับหนึ่งหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์เคมี	24
รูปที่ 5.2 สมดุลพลังงานสำหรับหนึ่งหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์เคมี	25
รูปที่ 5.3 การหาคำตอบจากสมการคำนวณสำหรับเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบแบทช์โดยวิธีกราฟ	28
รูปที่ 5.4 ลักษณะเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบแบทช์ที่มีการหุ้มด้วยแจ็คเก็ตเพื่อเป็นการให้หรือระบายความร้อนแก่ระบบ	28
รูปที่ 5.5 ลักษณะเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบแบทช์ที่มีการระบายความร้อนด้วยการแลกเปลี่ยนความร้อนกับเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน	29
รูปที่ 6.1 กราฟแสดงช่วงการเกิด PAO region	42
รูปที่ 7.1 ผลการคำนวณค่า ε และ γ โดยโปรแกรมโครงงาน	46
รูปที่ 7.2 รูปแบบเบื้องต้นของโปรแกรมเพื่อให้ผู้ใช้เลือกลักษณะของระบบที่ใช้คำนวณ	47
รูปที่ 7.3 ลักษณะโปรแกรมเมื่อเลือกระบบชนิดที่ 2 ซึ่งต้องเพิ่มข้อมูลค่า q และ A_k	48
รูปที่ 7.4 ลักษณะโปรแกรมเมื่อเลือกระบบชนิดที่ 3 ซึ่งต้องเพิ่มข้อมูลค่า U , A_k และ T_R	49
รูปที่ 7.5 ผลการคำนวณคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบเมื่อเป็นระบบชนิดที่ 1	50
รูปที่ 7.6 ผลการคำนวณคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบ รวมทั้งผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบเมื่อค่า ε ของระบบเปลี่ยนแปลงไป โดยเป็นระบบชนิดที่ 2	51
รูปที่ 7.7 ผลการคำนวณคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบ รวมทั้งผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบเมื่อค่า ε ของระบบเปลี่ยนแปลงไป โดยเป็นระบบชนิดที่ 2	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- รูปที่ 7.8 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ ในกรณีระบบชนิดที่ 1 เมื่อค่า ε และ γ เปลี่ยนแปลงไป 53
- รูปที่ 7.9 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ ในกรณีระบบชนิดที่ 1 เมื่อค่า γ และ α เปลี่ยนแปลงไป 54
- รูปที่ 7.10 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ ในกรณีระบบชนิดที่ 1 เมื่อค่า γ และ β เปลี่ยนแปลงไป 55



สัญลักษณ์

a	: ค่าคงที่ของ Yaws ที่ใช้ในการคำนวณความจุความร้อน
A_0	: Frequency factor
A_k	: พื้นที่ที่เกิดการแลกเปลี่ยนความร้อน (ตร.ม.)
b	: ค่าคงที่ของ Yaws ที่ใช้ในการคำนวณความจุความร้อน
b_n	: ค่าคงที่ในสมการอนุกรมไบโนเมียล
c	: ค่าคงที่ของ Yaws ที่ใช้ในการคำนวณความจุความร้อน
C_A	: ความเข้มข้นของสาร A ที่เวลาใด ๆ (โมล/ลิตร)
C_{A0}	: ความเข้มข้นของสาร A ที่เวลาเริ่มต้น (โมล/ลิตร)
C_p	: ความจุความร้อน (จูล/กิโลกรัม เคลวิน)
d	: ค่าคงที่ของ Yaws ที่ใช้ในการคำนวณความจุความร้อน
e	: ค่าคงที่ของ Yaws ที่ใช้ในการคำนวณความจุความร้อน
E_a	: พลังงานกระตุ้น (จูล/โมล)
f	: ฟังก์ชันของระบบสมการเชิงอนุพันธ์
g	: ฟังก์ชันของระบบสมการเชิงอนุพันธ์
$\overline{\Delta H}_F^0$: Heat of formation ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส (กิโลจูล/โมล)
$\overline{\Delta H}_R$: ปริมาณความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา (กิโลจูล/โมล)
$\overline{\Delta H}_R^0$: ปริมาณความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเริ่มต้น 25 องศาเซลเซียส (กิโลจูล/โมล)
k	: ค่าคงที่ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใด ๆ
k_0	: ค่าคงที่ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเริ่มต้น T_0
$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$: ค่าคงที่ในการแก้ปัญหสมการเชิงอนุพันธ์ด้วยวิธี Runge-Kutta และวิธี RKF
$m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6$: ค่าคงที่ในการแก้ปัญหสมการเชิงอนุพันธ์ด้วยวิธี Runge-Kutta และวิธี RKF
m_{A0}	: มวลของสาร A ที่เวลาเริ่มต้น (กิโลกรัม)
m_{j0}	: มวลของสาร j ที่เวลาเริ่มต้น (กิโลกรัม)
m_i	: มวลสารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการ (กิโลกรัม)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์ (ต่อ)

MW_A	: มวลโมเลกุลของสาร A
n	: อันดับปฏิกิริยา
N_A	: จำนวนโมลสาร A (โมล)
N_{A0}	: จำนวนโมลสาร A ที่เวลาเริ่มต้น (โมล)
q	: ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทเข้าออกระบบ (จูล/วินาที)
q_G	: ปริมาณความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา (จูล/วินาที)
$q_R, q_{removed}$: ปริมาณความร้อนที่ถูกถ่ายเทออกไปโดยระบบระบายความร้อน (จูล/วินาที)
r_d	: อัตราการเกิดปฏิกิริยา (โมล/ตร.ม. วินาที)
T	: อุณหภูมิภายในระบบที่เวลาใด ๆ (เคลวิน)
T_0	: อุณหภูมิที่เวลาเริ่มต้นของการทำปฏิกิริยา (เคลวิน)
T_e, T_R	: อุณหภูมิของสารหล่อเย็นในแจ็กเก็ต (เคลวิน)
T_m	: อุณหภูมิภายในระบบที่เวลาใด ๆ (เคลวิน)
$T_{m,cr}$: อุณหภูมิภายในระบบที่สภาวะวิกฤต (เคลวิน)
U	: สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน (จูล/ตร.ม. วินาที เคลวิน)
V	: ปริมาตรของสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ลบ.ม.)
W_{A0}	: เศษส่วนน้ำหนักของสาร A ที่เวลาเริ่มต้น
x	: ตัวแปรที่ปรากฏในสมการเชิงอนุพันธ์
x_A	: คอนเวอร์ชันของสาร A ที่เวลาใด ๆ
x_{A0}	: คอนเวอร์ชันของสาร A ที่เวลาเริ่มต้
y	: ตัวแปรที่ปรากฏในสมการเชิงอนุพันธ์
z	: ตัวแปรที่ปรากฏในสมการเชิงอนุพันธ์
α	: $\frac{qA_k}{m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}}$
β	: $\frac{UA_k}{m_t C_p k_0 C_{A0}^{n-1}}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์ (ต่อ)

$$\varepsilon : \frac{-E_a}{RT_0}$$

ε_a : เศษส่วนการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารภายในระบบ

ϕ : ตัวแปรไร้หน่วยของ Semenov

$$\Gamma : \frac{T}{T_0}$$

θ : ตัวแปรไร้หน่วยของ Semenov

$$\tau : ik_0 C_{A0}^{n-1}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายชนิด เช่น เครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ (batch reactor) เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (tubular reactor) ฯลฯ แต่ละชนิดจะมีข้อดีข้อเสียต่างกัน เครื่องปฏิกรณ์แบบที่ง่ายที่สุดในการใช้งาน คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ เพราะเป็นกระบวนการแบบไม่ต่อเนื่อง การใช้งานอาศัยเพียงการคำนวณจากตัวแปรต่าง ๆ ของกระบวนการ ก็จะสามารถทราบถึงผลที่จะเกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาได้ อีกทั้งเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ มีต้นทุนในการสร้างและการควบคุมกระบวนการต่ำ จึงนิยมใช้งานอย่างกว้างขวาง

ลักษณะการใช้งานของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์มีหลายลักษณะด้วยกัน เช่น การใช้งานภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (Isothermal operation) แต่ลักษณะที่พบในการใช้งานจริง ๆ ในทางอุตสาหกรรม คือ การใช้งานภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal batch) ซึ่งขั้นตอนการคำนวณก็จะยุ่งยากมากขึ้น ดังนั้น หากมีอุปกรณ์ช่วยในการคำนวณ ก็จะทำให้การทำงานมีความสะดวกมากยิ่งขึ้น อีกทั้งเป็นแนวทางในการศึกษาโปรแกรมการคำนวณของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดอื่น ๆ ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษาขั้นตอนการหาผลเฉลยของระบบสมการเชิงอนุพันธ์ ที่ได้จากการทำสมดุลมวลและพลังงาน โดยใช้ The 4th order of Runge-Kutta method เพื่อหาค่าคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบที่เวลาใด ๆ
- 1.2.2 เพื่อศึกษาวิธีการเขียนโปรแกรมการคำนวณด้วยภาษาเดลไฟ
- 1.2.3 เพื่อให้สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น เมื่อตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการ เช่น อุณหภูมิเริ่มต้น มวลรวมของสารตั้งต้น ฯลฯ เปลี่ยนแปลงไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตของโครงการ

- 1.3.1 เขียนโปรแกรมการคำนวณเพื่อหาผลเฉลยเชิงตัวเลขของสมการอนุพันธ์ที่ได้จากการทำสมดุลมวลและสมดุลพลังงาน
- 1.3.2 ตรวจสอบความถูกต้องของโปรแกรมการคำนวณ โดยเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับตัวอย่างการคำนวณจากหนังสืออ้างอิง
- 1.3.3 นำโปรแกรมที่ได้ มาศึกษาผลกระทบต่อระบบ เมื่อตัวแปรต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ เริ่มต้นของระบบ มวลรวมของสารตั้งต้น ฯลฯ เปลี่ยนแปลงไป
- 1.3.4 ศึกษาถึงปรากฏการณ์ Pseudo Adiabatic Operation ที่อาจเกิดขึ้นเมื่อตัวแปรต่าง ๆ ในระบบเปลี่ยนแปลงไป

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถเขียนโปรแกรมในการแก้ปัญหาระบบสมการเชิงอนุพันธ์หลาย ๆ สมการ โดยแก้ทุกสมการพร้อมกัน
- 1.4.2 สามารถวิเคราะห์และแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในระหว่างการดำเนินโครงการ

บทที่ 2

กระบวนการผลิตแบบแบทช์

กระบวนการผลิตสินค้าทางอุตสาหกรรมจะเกี่ยวข้องกับ 3 ปัจจัยที่สำคัญ [1] คือ

1. ขั้นตอนการปฏิบัติงาน ซึ่งเป็นตัวอธิบายองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์และขั้นตอนการผลิตผลิตภัณฑ์
2. โรงงาน (Plants) เป็นที่ซึ่งประกอบด้วยอุปกรณ์การผลิต ที่ช่วยให้ขั้นตอนการผลิตต่าง ๆ เกิดขึ้นได้
3. ตลาด เป็นปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดปริมาณและคุณภาพของผลิตภัณฑ์

ลักษณะของกระบวนการผลิตอาจแบ่งได้เป็น 2 แบบ [1] ตามความต่อเนื่องของขั้นตอนการผลิต คือ กระบวนการผลิตแบบแบทช์และกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง ข้อแตกต่างของกระบวนการผลิตแบบแบทช์กับกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง คือ ลักษณะโรงงานของกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องจะมีการออกแบบให้ติดตั้งอุปกรณ์ดำเนินการต่าง ๆ ไว้แบบถาวร การปรับปรุงโรงงานเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์ตัวใหม่จะทำได้ยาก จึงเหมาะกับการผลิตผลิตภัณฑ์ตัวเดิม ๆ ในเวลานาน ๆ เท่านั้น ในขณะที่กระบวนการผลิตแบบแบทช์จะสามารถปรับปรุงโครงสร้างของโรงงานให้เปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการผลิตได้ แต่การจะปรับปรุงโรงงานในลักษณะนี้ต้องใช้วิศวกรที่มีความสามารถในการทำงาน

ในทางอุตสาหกรรม กระบวนการผลิตแบบแบทช์จะมุ่งเน้นที่การผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการควบคุมคุณภาพอย่างละเอียดหรือเป็นสารที่นำไปใช้งานอย่างเฉพาะเจาะจง ในขณะที่กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องจะมุ่งเน้นการผลิตผลิตภัณฑ์จำนวนมาก ๆ การจะเข้าใจถึงการออกแบบกระบวนการผลิตแบบแบทช์จะต้องเข้าใจพื้นฐานของธุรกิจที่ใช้กระบวนการผลิตแบบแบทช์เสียก่อน

2.1 ข้อดีสำหรับการเลือกใช้กระบวนการผลิตแบบแบทช์ [1]

- 2.1.1 เนื่องจากอุปกรณ์สำคัญของกระบวนการผลิตแบบแบทช์ คือ ถังทรงกระบอกที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless) ขนาด 1 – 50 ลูกบาศก์เมตร อุปกรณ์ตัวนี้สามารถดัดแปลงไปใช้ได้หลายรูปแบบ เช่น ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์ เครื่องแยก เครื่องผสม เครื่องให้ความร้อน หรือเครื่องทำความเย็น เพราะฉะนั้นจึงมีประโยชน์มากและมีความคุ้มค่าสูง
- 2.1.2 เนื่องจากอุปกรณ์ที่ใช้เป็นอุปกรณ์ง่าย ๆ การบำรุงรักษาและขั้นตอนการปฏิบัติงานก็จะไม่ยุ่งยากเท่ากับอุปกรณ์ของโรงงานที่มีการผลิตแบบต่อเนื่อง
- 2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์เพียงตัวเดียว (single vessel) จะใช้งานได้หลายอย่างในเวลาเดียวกัน โดยจะพบว่า ในขั้นแรกจะเกิดการกวนผสมสารตั้งต้น จากนั้นจะรับความร้อนจากแจ็กเก็ต (jacket) เพื่อเพิ่มอุณหภูมิของระบบให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมของปฏิกิริยา จากนั้นก็ระบายความร้อนออกไปเมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว นอกจากนี้ยังสามารถแยกตัวทำละลายออกและปล่อยให้ผลิตภัณฑ์เกิดการตกผลึกได้อีกด้วย ซึ่งขั้นตอนทั้งหมดเหล่านี้สามารถเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์เพียงตัวเดียวได้เลย ในขณะที่โรงงานแบบต่อเนื่องจะต้องจัดการให้แต่ละขั้นตอนอยู่ในหน่วยปฏิบัติงานต่าง ๆ กันซึ่งสิ้นเปลือง
- 2.1.4 ถ้าใช้กระบวนการผลิตแบบแบทช์จะลดเวลาที่ใช้ในขั้นตอนการสร้างระบบงานจริงได้มาก เพราะการเพิ่มขนาด (scale – up) จากห้องทดลองสามารถทำขึ้นเป็นขนาดปฏิบัติงานจริง (operate plant) ได้เลยโดยไม่ต้องผ่านการสร้างหน่วยปฏิบัติงานแบบจำลอง (pilot plant) ให้เสียเวลา

2.2 ข้อเสียของการเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ [2]

- 2.2.1 ค่าใช้จ่ายด้านค่าแรงสูง
- 2.2.2 มีปัญหาด้านการควบคุมและการสูญเสียในด้านการผลิตเนื่องจากการทำงานเป็นแบทช์ ดังนั้นเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้จึงมักใช้กับสารผลิตภัณฑ์ที่มีราคาแพง ซึ่งปริมาณการผลิตไม่มากพอที่จะเลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องอื่น ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทั่วไปจะสามารถจำแนกหน่วยปฏิบัติการของกระบวนการผลิตแบบแบทช์ได้ 3 ชนิด [1] ดังนี้

1. Multiproduct plant
2. Multipurpose plant under campaign mode
3. General multipurpose plant

แต่จะออกแบบให้หน่วยปฏิบัติการเป็นลักษณะใดใน 3 ข้อนี้ จะต้องคำนึงถึงสิ่งเหล่านี้

1. กระบวนการทางเคมี ต้องเลือกวิธีการที่รวมทั้งเลือกชนิดของตัวทำละลายให้เหมาะสม
2. การออกแบบกระบวนการผลิต
3. ลักษณะของหน่วยกระบวนการผลิตที่เหมาะสม
4. การปฏิบัติงานและการควบคุมระบบ
5. ความปลอดภัยต่อสุขภาพของผู้ปฏิบัติงานและต่อสิ่งแวดล้อม

2.3 สาเหตุที่นิยมใช้ตัวทำละลายในกระบวนการผลิตแบบแบทช์ [1]

กระบวนการผลิตแบบแบทช์ จะนิยมใช้ตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยา เนื่องจาก

1. วัตถุประสงค์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตมักอยู่ในสถานะของแข็ง และไม่สามารถทำให้เป็นของเหลวหรือทำให้ระเหยเป็นไอได้โดยไม่เกิดการสลายตัวของสาร ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายเพื่อให้กระบวนการผลิตง่ายขึ้น
2. ตัวทำละลายจะช่วยให้ลักษณะของระบบเหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา และในบางครั้งถ้าเลือกใช้ตัวทำละลายที่ถูกต้องก็จะทำให้ได้ร้อยละของผลผลิต (percent yield) สูงด้วย
3. ค่าความจุความร้อนของตัวทำละลายจะมีผลต่อค่าอุณหภูมิ adiabatic และระดับความปลอดภัยของระบบ
4. หน่วยปฏิบัติงานที่มีการหมุนเวียนตัวทำละลายกลับมาใช้ จะทำให้การควบคุมอุณหภูมิของระบบมีความแม่นยำมากขึ้น
5. การลำเลียงหรือขนย้ายสารจากเครื่องปฏิกรณ์ไปสู่อุปกรณ์อื่นในสถานะของเหลว จะทำได้สะดวกกว่าสถานะของแข็ง

ดังนั้นจะพบว่า ตัวทำละลายมีความสำคัญต่อกระบวนการผลิตแบบแบทช์มาก ในขณะที่กระบวนการผลิตที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สารที่ใช่มักอยู่ในสถานะก๊าซ ตัวทำละลายจึงไม่มีบทบาทมากนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 สิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการเลือกใช้ตัวทำละลาย

2.4.1 คุณสมบัติทางกายภาพ

คุณสมบัติทางกายภาพเหล่านี้จะมีความสำคัญกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา เช่น สารที่มีค่าความนำความร้อนสูงจะทำให้มีการกระจายความร้อนดีในระบบปฏิกิริยา ในขณะที่คุณสมบัติทางกายภาพอื่น ๆ เช่น จุดเดือด จุดหลอมเหลว ความหนาแน่น ความหนืด ฯลฯ ก็จะมีผลกระทบที่สำคัญต่อลักษณะของปฏิกิริยา

2.4.1.1 Phase transition properties

เป็นคุณสมบัติจำพวกจุดเดือด จุดเยือกแข็งและอุณหภูมิวิกฤต ในการเลือกตัวทำละลายมาใช้ในปฏิกิริยา ควรเลือกใช้สารที่มีช่วงอุณหภูมิระหว่างจุดหลอมเหลวและจุดเดือดต่างกันมาก ๆ แต่จะต้องมีความเสถียรที่ดี (มี thermal stability ดี) ระหว่างช่วงอุณหภูมินี้ คุณสมบัติข้อนี้มีความสำคัญต่อการเลือกชนิดของตัวทำละลายเพราะจะทำให้ทราบว่าตัวทำละลายชนิดนั้นจะนำกลับมาใช้งานได้ง่ายเพียงใด

2.4.1.2 Rheological properties

คุณสมบัติในเรื่องนี้เป็นสิ่งสำคัญ เพราะเป็นตัวที่จะอธิบายถึงลักษณะการถ่ายเท (transport characteristics) ของตัวทำละลายและจะช่วยให้ทำนายลักษณะของวิฤภาคที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาได้ด้วย นอกจากนี้คุณสมบัติจำพวกความหนาแน่นและการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวทำละลาย จะมีผลกระทบต่อการออกแบบระบบท่อและเครื่องปฏิกรณ์ด้วย

2.4.1.3 คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics properties)

โดยทั่วไป การนำตัวทำละลายที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่จะใช้วิธีการกลั่นเป็นส่วนมาก คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของตัวทำละลายที่ควรทราบคือ ค่าความจุความร้อนและความร้อนของการระเหย ในขณะที่ค่าการนำความร้อนและค่าความจุความร้อนจะเป็นตัวบ่งชี้ถึงความสามารถในการเป็นตัวกลางที่จะควบคุมระดับความร้อนในกระบวนการ

2.4.1.4 สมดุลของวิฤภาค (phase equilibrium)

คุณสมบัติเหล่านี้จะเป็นตัวบ่งบอกถึงลักษณะของตัวทำละลายและตัวถูกละลายที่มี เมื่ออยู่ในสภาวะสมดุล ซึ่งจะทำให้ผู้ปฏิบัติงานสามารถเลือกใช้ตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพในการละลายดีที่สุด อีกทั้งข้อมูลจำพวกความดันไอและข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว (Vapor-Liquid Equilibrium) ก็จะมีมีความสำคัญต่อการกลั่นนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ด้วย หากไม่สามารถหาข้อมูลเหล่านี้ อาจใช้วิธีการคำนวณเพื่อหาข้อมูล โดยวิธีที่ใช้ในการคำนวณหาข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว ที่นิยมใช้ได้แก่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- NRTL (non – random two liquid method)
- UNIQUAC (Universal quasi – chemical equation
- UNIFAC

2.4.2 ตัวทำละลายนั้นจะต้องไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reactions)

เนื่องจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นโดยทั่วไป นอกจากจะไม่มีประโยชน์ต่อปฏิกิริยาในระบบแล้ว ยังส่งผลให้เกิดสิ่งที่ไม่สามารถควบคุมได้ เช่น ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาข้างเคียงนั้น ๆ หรือก่อให้เกิดสารที่ไม่ต้องการขึ้นในระบบ โดยสารที่ไม่ต้องการนี้ บางครั้งก็ส่งผลเสียต่อระบบเช่นกัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

เทคนิคการควบคุมกระบวนการผลิตแบบแบทช์

การนำระบบคอมพิวเตอร์เข้ามามีใช้ในการควบคุมกระบวนการทางอุตสาหกรรมได้เริ่มมีมานานถึง 30 ปีแล้ว [3] โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์และขั้นตอนการดำเนินงานแบบซ้ำ ๆ (reproducibility) ของระบบ แต่เมื่อเทคโนโลยีก้าวหน้ามากขึ้น ทำให้ระบบการควบคุมแบบเก่าเกิดการพัฒนานำไปสู่ระบบการควบคุมแบบ Distributed Control Systems : DCS ซึ่งเป็นระบบที่หน่วยควบคุมต่าง ๆ จะถูกควบคุมด้วยคอมพิวเตอร์ธรรมดา (general-purpose digital computer)

การนำคอมพิวเตอร์มาใช้ในการควบคุมกระบวนการผลิตแบบแบทช์มีจุดประสงค์เพื่อ [3]

1. เพิ่มปริมาณการผลิต
2. ปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์
3. ลดต้นทุนการผลิต
4. เพิ่มความปลอดภัยในการทำงาน

3.1 การควบคุมกระบวนการผลิตแบบแบทช์ด้วยคอมพิวเตอร์ [3]

กระบวนการผลิตแบบแบทช์ประกอบด้วย เครื่องปั่นกววน แจ็คเก็ตเพื่อหล่อเย็นหรือให้ความร้อน เครื่องควบแน่น และระบบที่ใช้ในการป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ฯลฯ ดังนั้นตัวแปรกระบวนการ (process variables) ที่สำคัญจึงมีได้แก่

1. อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์
2. อุณหภูมิของสารหล่อเย็นภายในแจ็คเก็ต
3. ความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์
4. อัตราการป้อนเข้าของสารตั้งต้น ฯลฯ

ตัวแปรกระบวนการเหล่านี้มีผลต่อทั้งระดับคุณภาพของผลิตภัณฑ์และความปลอดภัยในการทำงานของระบบ อย่างไรก็ตาม ตัวแปรกระบวนการเหล่านี้จะมีความยากง่ายในการควบคุมต่างกัน เนื่องจาก [3]

1. ตัวแปรกระบวนการบางตัวไม่สามารถวัดค่าได้ง่าย ๆ และหากต้องการทราบค่าจะต้องใช้การคำนวณอ้างอิงจากค่าตัวแปรกระบวนการอื่น ๆ ที่วัดได้จากระบบ
2. ตัวแปรกระบวนการจำนวนมากจะมีการแปรผัน ในแต่ละจุดของเครื่องปฏิกรณ์จะมีค่าของตัวแปรเหล่านี้ไม่เท่ากัน และตัวแปรเหล่านี้จะไม่มีค่าที่สภาวะคงที่ (steady state) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ไม่สามารถหลีกเลี่ยงได้ เพราะปรากฏการณ์เช่นนี้เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตแบบแบทช์เสมอ
3. การเริ่มต้นและการสิ้นสุดกระบวนการของระบบจะต้องเป็นไปโดยอัตโนมัติ เนื่องจากถ้าให้ผู้ปฏิบัติการเป็นผู้ควบคุมเองจะทำได้ยาก เพราะไม่ทราบจุดยุติที่พอดี
4. กระบวนการผลิตแบบแบทช์เป็นกระบวนการที่สามารถปฏิบัติงานได้ในช่วงกว้าง ซึ่งเป็นเพราะต้องการผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย จึงทำให้การควบคุมตัวแปรกระบวนการมีความยุ่งยากเพิ่มมากขึ้นด้วย

แต่ถึงแม้ว่ากระบวนการผลิตแบบแบทช์จะมีความยุ่งยากมากเพียงใด หากเลือกกระบวนการควบคุมที่เหมาะสม ก็จะทำให้ควบคุมได้อย่างปลอดภัยและมีประสิทธิภาพ การควบคุมที่ดีต้องมาจากพื้นฐานที่เข้าใจลักษณะของกระบวนการผลิตแบบแบทช์เป็นอย่างดี

3.1.1 ประเภทของกระบวนการควบคุมกระบวนการผลิตแบบแบทช์

ในกระบวนการผลิตแบบแบทช์โดยทั่วไป จะพบลักษณะการควบคุม 3 แบบ [3] ดังนี้

3.1.1.1 Systems based on Programmable Logic Controllers (PLC)

เป็นลักษณะการควบคุมที่ใช้ microprocessor เป็นตัวควบคุมโปรแกรมการทำงาน แต่จะทำงานได้ที่ละขั้นเท่านั้น ไม่สามารถแก้ปัญหาหลาย ๆ อย่างได้ในเวลาเดียวกัน [3] การควบคุมแบบนี้จะจัดการกับตัวแปรกระบวนการได้ในจำนวนไม่มากนัก จึงเหมาะกับกระบวนการผลิตแบบแบทช์ที่มีขนาดเล็กหรือขนาดกลาง และเป็นกระบวนการที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ในการผลิตแต่ละครั้งมากนัก สาเหตุที่ PLC ควบคุมตัวแปรกระบวนการได้จำนวนน้อยเป็นเพราะ PLC จะมีการควบคุมเพียง 2 ค่า คือ ปิด/เปิด ดัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นั้นระบบที่มีความซับซ้อนมาก ๆ จะใช้ PLC ได้ลำบาก แต่ในสมัยที่เทคโนโลยียังไม่ก้าวหน้า ระบบการควบคุมธรรมดา ๆ ชนิดนี้ก็ให้ผลการควบคุมที่น่าเชื่อถือมาตลอด ข้อดีของกระบวนการควบคุมแบบนี้คือ สามารถปรับปรุงให้มีความทันสมัยและมีประสิทธิภาพมากขึ้นได้ด้วยการเปลี่ยนมาใช้ PLC รุ่นใหม่ หรือถ้าไม่เปลี่ยนตัว PLC ใหม่ ก็สามารถนำอุปกรณ์ A/D หรือ D/A convertor มาต่อเข้ากับระบบ ซึ่งจะทำให้เกิดระบบการควบคุมแบบ analog แบบพิเศษ เช่น การควบคุมด้วยลักษณะ PID

3.1.1.2 Direct Digital Control Systems (DDC)

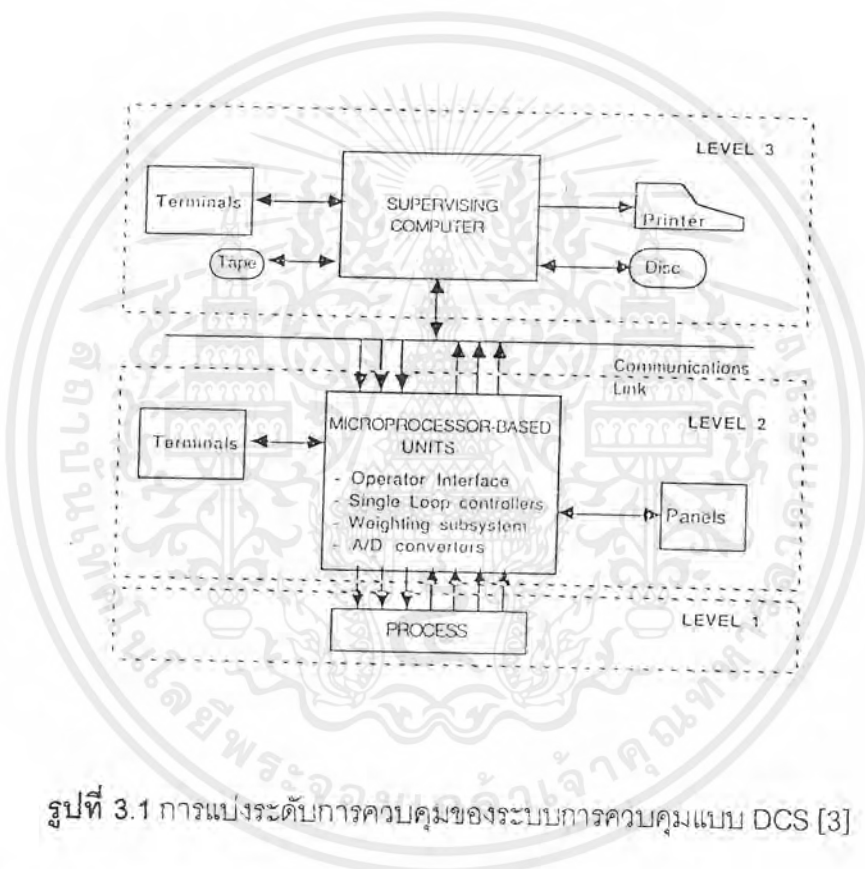
การควบคุมแบบนี้จะใช้ minicomputer เป็นตัวควบคุมโดยตรง นั่นคือ minicomputer จะเป็นตัวจัดการลักษณะการกระทำทั้งหมดที่ระบบต้องการ และสัญญาณควบคุมขาออกจากคอมพิวเตอร์จะเป็นตัวที่มีการกระทำกับอุปกรณ์ควบคุมแต่ละตัวโดยตรง และเมื่อมีสัญญาณเวลาเข้ามาเกี่ยวข้องจะต้องมีการใช้อุปกรณ์ A/D หรือ D/A convertor เข้ามาต่อกับ minicomputer หากมีการจัดการระบบการควบคุมให้ดีจะสามารถนำระบบการควบคุมแบบนี้มาใช้ในการควบคุมกระบวนการผลิตที่ยุงยากได้ ระบบการควบคุมแบบ DDC นี้เหมาะกับกระบวนการผลิตแบบแบทช์ที่มีขนาดกลางจนถึงขนาดใหญ่และมีความยุ่งยากในการควบคุมไม่มากนัก ข้อเสียของระบบการควบคุมแบบนี้คือ การนำไปประยุกต์ใช้งานในระบบอื่น ๆ เป็นไปได้ยาก ดังนั้นโปรแกรมการควบคุมที่ยาก ๆ จึงต้องใช้ผู้ควบคุมที่มีทักษะพอสมควร

3.1.1.3 Distributed Control Systems (DCS)

เป็นการเชื่อมกันของ microprocessor กับคอมพิวเตอร์ธรรมดาที่ทำหน้าที่เป็นตัวตัดสินใจปรับแก้ค่าการกระทำต่าง ๆ ต่อกระบวนการผลิต แต่คอมพิวเตอร์นี้ไม่ได้มีการกระทำโดยตรงกับอุปกรณ์ควบคุมภายในกระบวนการ แต่จะมีการส่งสัญญาณไปที่หน่วย microprocessor ที่ถูกออกแบบมาเป็นพิเศษ หน่วย microprocessor นี้จะแปลงสัญญาณเพื่อให้เกิดผลการกระทำต่อกระบวนการอีกที ระบบนี้เหมาะกับกระบวนการผลิตแบบแบทช์ที่มีขนาดกลางถึงขนาดใหญ่ มีข้อดีตรงที่ใช้งานง่าย ผู้ควบคุมไม่ต้องมีทักษะมากนัก อีกทั้งมีความยืดหยุ่นในการใช้งานมากกว่า เพราะสามารถจัดการกับตัวแปรกระบวนการได้หลาย ๆ ตัวในเวลาเดียวกัน [3] จะพบว่าระบบการควบคุมแบบ DCS จะแบ่งระดับการควบคุมออกเป็น 2 ชั้น คือ ชั้นการควบคุมพื้นฐาน (Regulatory control level) ซึ่งได้แก่หน่วย microprocessor ที่เป็นตัวแปลงสัญญาณให้อุปกรณ์ควบคุมให้เกิดผลการควบคุมเกิดขึ้น และชั้นการควบคุมขั้นสูง (Supervisory control level) ซึ่งได้แก่ คอมพิวเตอร์ที่เป็นตัวตัดสินใจลักษณะการกระทำที่จะทำต่อกระบวนการผลิต แต่โดยทั่วไประบบการควบคุมแบบ DCS จะแบ่งย่อยออกเป็น 3 ชั้น คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ชั้นพื้นฐาน คือ ชั้นที่ประกอบด้วยอุปกรณ์ควบคุมกระบวนการผลิตต่าง ๆ เช่น วาล์ว บีม อุปกรณ์วัดอัตราการไหล ฯลฯ
 2. ชั้นตัวแปลงสัญญาณ เป็นชั้นที่มีการติดต่อกับกระบวนการผลิตโดยตรง หรือก็คือชั้นการควบคุมชั้นพื้นฐานที่แบ่งแบบง่าย ๆ นั้นเอง
 3. ชั้นการควบคุมขั้นสูง มีการสั่งงานอุปกรณ์ควบคุมผ่านชั้นการทำงานชั้นที่ 2
- การจำแนกระดับการควบคุมของระบบการควบคุมแบบ DCS แบบนี้ สามารถอธิบายได้ดังรูป 3.1



รูปที่ 3.1 การแบ่งระดับการควบคุมของระบบการควบคุมแบบ DCS [3]

3.2 เทคนิคการควบคุมที่นิยมใช้ในกระบวนการผลิตแบบแบทช์

ในทางอุตสาหกรรม คำว่า กระบวนการ (process) หมายถึง หน่วยปฏิบัติงานที่จะต้องมีการใช้วัตถุดิบ เพื่อให้เกิดกระบวนการใด ๆ ที่เปลี่ยนวัตถุดิบนั้นให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการออกมา สามารถอธิบายความหมายของคำว่ากระบวนการได้โดยสมการ

$$Y = f(X, U, t) \quad (3.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย Y คือ คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการ หรือก็คือค่าของตัวแปรกระบวนการที่ต้องการ

X, U คือ ตัวแปรที่เปลี่ยนแปลงไปตามคุณสมบัติของกระบวนการ

t คือ เวลาที่ใช้ในกระบวนการ

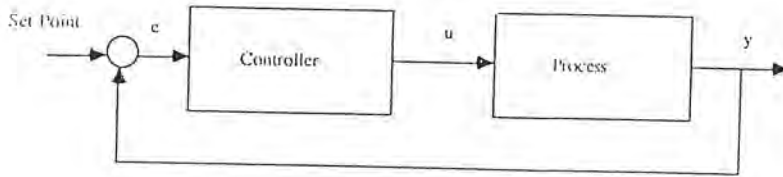
ซึ่งตามความหมายของสมการก็คือ ถ้าต้องการให้ผลิตภัณฑ์มีคุณสมบัติใด ๆ เราจะต้องมีการกระทำต่อระบบ ซึ่งคุณสมบัติที่ต้องการก็จะเป็นผลมาจากกากระทำใด ๆ เหล่านั้น ถ้ากำหนดให้ U เป็นตัวแปรที่สามารถควบคุมได้โดยตรง จะสามารถอธิบายความหมายของคำว่า ตัวควบคุม (controller) ได้โดยใช้สมการ

$$U = g(X, Y, t) \quad (3.2)$$

โดย g คือ ฟังก์ชันที่มีลักษณะดังนี้

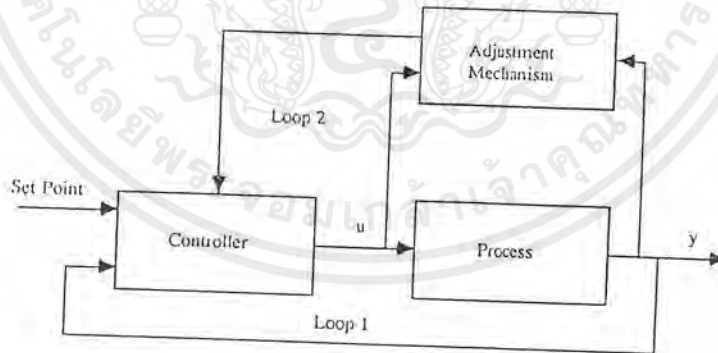
1. เป็นฟังก์ชันที่มีการวัดค่าตัวแปรกระบวนการ X, U, Y ที่เวลาใด ๆ
2. มีการเปรียบเทียบค่าของตัวแปรกระบวนการ Y กับค่าที่ต้องการ (set point) และมีการหาค่าผิดพลาด (error) ที่เกิดขึ้น
3. จากการกระทำข้อ 1 และ 2 จะต้องมีการคำนวณค่าตัวแปร U ที่เหมาะสมเพื่อแก้ไขค่าผิดพลาดให้เข้าใกล้ศูนย์
4. มีการวัดค่าตัวแปรกระบวนการ Y ที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อมีการใช้ค่า U ตัวใหม่ เป็นการวัดค่า Y เพื่อนำกลับไปเปรียบเทียบกับค่าเป้าหมาย ซึ่งก็คือลักษณะการทำซ้ำข้อ 1-3 จนกว่าจะได้ค่าการปฏิบัติงานที่ทำให้ควบคุมกระบวนการได้ถูกต้อง

ลักษณะการปฏิบัติการของหน่วยฟังก์ชัน g แสดงได้ดังรูป 3.2 ซึ่งก็คือระบบการควบคุมแบบป้อนกลับ (feedback control) นั่นเอง



รูปที่ 3.2 ระบบการควบคุมแบบป้อนกลับ [3]

แต่ลักษณะของระบบควบคุมที่เหมาะสมกับกระบวนการผลิตแบบเบทซ์จริง ๆ ก็คือ ระบบการควบคุมแบบ adaptive control [3] ซึ่งแผนภาพของระบบการควบคุมแสดงได้ดังรูป 3.3 และจะพบว่าสามารถแบ่งวงจรการควบคุมออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ คือ ส่วนแรกเป็นส่วนที่มีหน้าที่วัดค่าตัวแปรกระบวนการที่มีการแปรผันเมื่อเวลาเปลี่ยนไป ในขณะที่ส่วนที่สองเป็นส่วนที่ทำหน้าที่ปรับค่าตัวแปรกระบวนการเพื่อให้ค่าผิดพลาดระหว่างค่าเป้าหมายกับค่าจริงมีค่าน้อยที่สุด



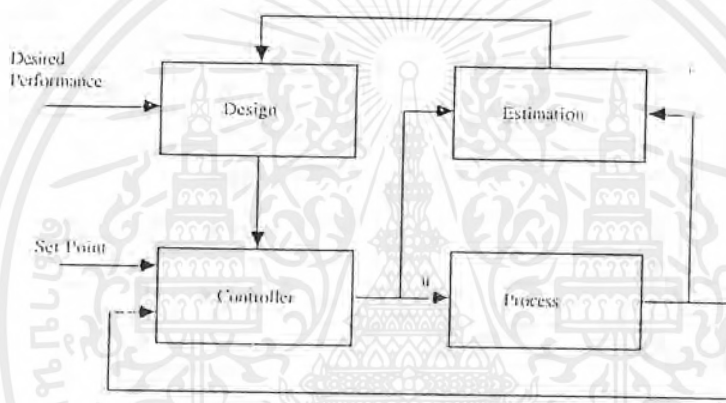
รูปที่ 3.3 วงจรการควบคุมของระบบควบคุมแบบ adaptive control [3]

ระบบการควบคุมแบบ adaptive control สามารถแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

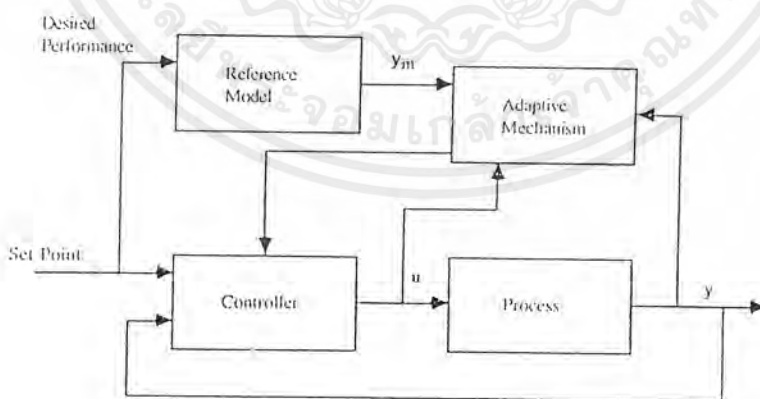
1. Self-Tuning Controllers (STC)
2. Model Reference Adaptive Systems (MRAS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในเบื้องต้น ระบบควบคุมแบบ STC ถูกออกแบบมาสำหรับกระบวนการผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง ในขณะที่ระบบควบคุมแบบ MRAS ได้รับการออกแบบมาสำหรับกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง ซึ่งจากแผนภาพจะพบว่า ระบบการควบคุมแบบ MRAS เป็นระบบที่ควบคุมกระบวนการโดยตรง เพราะตัวแปรกระบวนการจะเปลี่ยนแปลงไปเพราะได้รับคำสั่งจากกลไกปรับเปลี่ยนค่า เพื่อให้ตัวแปรกระบวนการมีค่าเข้าใกล้ค่า y_m มากที่สุด ในขณะที่ระบบการควบคุมแบบ STC เป็นระบบที่ไม่ได้ควบคุมกระบวนการโดยตรง เพราะจากแผนภาพจะพบว่าเมื่อวัดค่าตัวแปรกระบวนการมาแล้วจะต้องผ่านการคำนวณค่าตัวแปรกระบวนการใหม่ที่เหมาะสมก่อนโดยตัวออกแบบ แล้วจึงค่อยสั่งการให้มีการเปลี่ยนแปลงค่าต่าง ๆ ต่อระบบ



รูปที่ 3.4 แผนภาพระบบควบคุมแบบ STC [3]



รูปที่ 3.5 แผนภาพระบบควบคุมแบบ MRAS [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นฐานความรู้เกี่ยวกับ Runaway และวิธีป้องกัน

4.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับปฏิกิริยาที่เกิดการ Runaway [3]

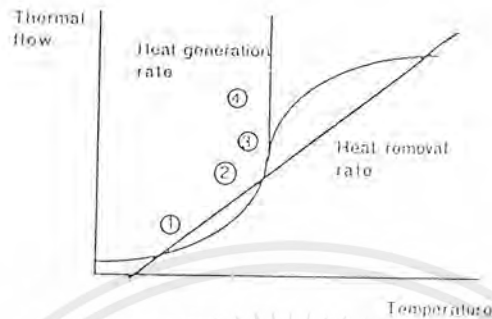
ปฏิกิริยาที่จะเกิดการ runaway คือ ปฏิกิริยาที่มีการถ่ายเทความร้อนออกจากระบบเป็นปริมาณที่น้อยกว่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของระบบ โดยค่าอุณหภูมิจะสูงขึ้นในลักษณะฟังก์ชันเอ็กซ์โพเนนเชียลไปเรื่อย ๆ จนถึงจุดที่เพิ่มขึ้นสูงมาก ๆ ซึ่งคือการเกิด runaway ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลาสั้น ๆ และความร้อนที่เกิดขึ้นในปริมาณมาก ๆ เหล่านี้จะเป็นอันตรายต่อผู้ปฏิบัติงาน รวมทั้งอุปกรณ์ที่ติดตั้งและสิ่งแวดล้อมด้วย [3]

Semenov เป็นคนแรกที่กล่าวถึงทฤษฎีและสูตรการคำนวณทางคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่เกิดการ runaway [3] โดยการที่อุณหภูมิในระบบจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงเป็นผลมาจาก 2 กรณี คือ อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นโดยได้รับความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งลักษณะความสัมพันธ์เป็นเอ็กซ์โพเนนเชียล และอุณหภูมิจะลดลงโดยมีการถ่ายเทความร้อนออกไปโดยระบบระบายความร้อน ซึ่งลักษณะความสัมพันธ์เป็นสมการเส้นตรง

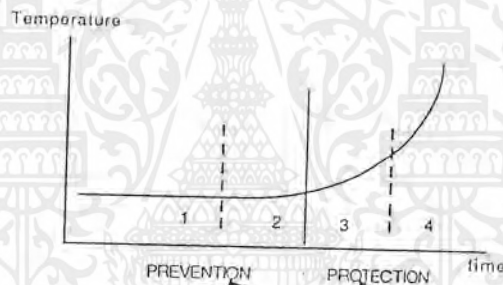
กราฟความสัมพันธ์ของการระบายความร้อนออกจากระบบและความร้อนที่เกิดขึ้นจากระบบแสดงดังรูปที่ 4.1 จากกราฟจะพบว่าสภาวะที่เกิดขึ้นในการปฏิบัติงานจะแบ่งออกเป็น 4 สภาวะ คือ

1. ช่วงการคายความร้อนที่เกิดขึ้นโดยธรรมชาติของปฏิกิริยา ในช่วงนี้จะสามารถควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาคายความร้อนได้
2. ช่วงเริ่มต้นของการเกิด runaway ช่วงนี้จะเป็นช่วงที่ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยามีค่ามากกว่าความร้อนที่จะสามารถระบายออกไปได้ ซึ่งถ้ายังมีลักษณะเช่นนี้ต่อไป จะทำให้อุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่ถ้าควบคุมให้มีการระบายความร้อนออกไปได้มากกว่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา ระบบก็จะกลับมาเสถียรอีกครั้งหนึ่ง
3. ช่วงการเกิด runaway อย่างรวดเร็ว เป็นช่วงที่อุณหภูมิของระบบสูงจนถึงจุดที่ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินต่อไปได้

4. ช่วงการระเบิด เป็นช่วงที่อุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นตามฟังก์ชันเอกซ์โพเนนเชียลและมีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ จนไม่สามารถควบคุมได้



รูปที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความร้อนที่ผ่านเข้ามากับอุณหภูมิของระบบ [3]



รูปที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเวลา [3]

ในทำนองเดียวกันเมื่อพิจารณากราฟของอุณหภูมิกับเวลา ดังรูปที่ 4.2 จะสามารถอธิบายได้ 4 สภาวะเช่นกัน คือ

สภาวะที่ 1 เป็นช่วงที่ระบบมีความเสถียร คือ ยังสามารถควบคุมให้ระบบมีสภาวะตามที่ต้องการได้ (ในที่นี้จะเหมือนสภาวะที่ 2 ของรูปที่ 4.1)

สภาวะที่ 2 และ 3 ของกราฟ เป็นช่วงเริ่มต้นที่ระบบเริ่มไม่เสถียร แต่จะยังควบคุมให้กลับมาที่สภาวะที่ 1 ได้ โดยการถ่ายเทความร้อนออกจากระบบอย่างรวดเร็วและทันที

สภาวะที่ 4 เป็นช่วงที่ไม่สามารถทำให้ระบบกลับมามีสภาวะเสถียรได้

โดยทั่วไปแล้ว สภาวะที่จะทำให้เกิดการ runaway ของปฏิกิริยาต่างๆ ก็แตกต่างกันออกไป แต่จะสามารถแบ่งลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิด runaway ได้ 2 ชนิด คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ปฏิกริยาที่เมื่อดำเนินไปแล้วมีแนวโน้มว่าจะมีสถานะไม่เสถียร สาเหตุของความไม่เสถียรของปฏิกริยาที่ต้องการให้เกิดขึ้นมีหลายสาเหตุ เช่น

- 1.1 ปริมาณของสารตั้งต้นตกค้างจากการทำปฏิกริยามาก
- 1.2 ปฏิกริยานั้นมีความไวต่อสารปนเปื้อนสูง
- 1.3 สภาพที่ใช้ในการทำปฏิกริยาไม่เหมาะสม

2. ระบบที่มีปฏิกริยาข้างเคียงที่ไม่สามารถควบคุมได้เกิดขึ้น ตัวอย่างของปฏิกริยาข้างเคียงที่มักเกิดขึ้น คือ ปฏิกริยาการสลายตัว หรือการออกซิเดชันของสารต่าง ๆ ในระบบ สาเหตุใหญ่ ๆ ที่ทำให้เกิดสิ่งเหล่านี้ขึ้น คือ การที่มีการผสมกันอย่างรวดเร็วของสารที่ใช้ทำปฏิกริยา เช่น การรั่วไหลของน้ำหล่อเย็นเข้าสู่สัมผัสกับสารที่ใช้ทำปฏิกริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการปั่นกวาดด้วยความเร็วสูง

นอกจากนี้ยังมีการแบ่งลักษณะของปฏิกริยาที่จะเกิด runaway ได้อีกรูปแบบหนึ่ง ซึ่งกำหนดโดย Bowes [3] โดยจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดเช่นกัน คือ

1. ปฏิกริยาที่สามารถเกิดการ runaway ได้ด้วยตัวเอง
2. ปฏิกริยาที่ต้องการความร้อนจากระบบภายนอกเพื่อให้เกิดการ runaway ได้

4.2 การป้องกันการเกิด Runaway [3]

มีอยู่ 2 วิธีที่นิยมใช้ คือ

1. การป้องกันโดยการศึกษาถึงแนวโน้มของการเกิด runaway ของปฏิกริยานั้น ๆ ก่อนที่จะทำการผลิตจริง เช่น การวิเคราะห์สถานะที่ใช้ หรือการคิดค้นระบบควบคุม ฯลฯ
2. การแก้ไขเมื่อมีแนวโน้มว่าจะมีการเกิด runaway เมื่อดำเนินการผลิตแล้ว เช่น การระบายความร้อนในปริมาณมาก ๆ ในทันทีที่มีการเกิด runaway

ซึ่งวิธีที่นิยมใช้คือวิธีที่ 1 เพราะจะไม่ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพผิดไปจากที่กำหนดไว้

4.3 เกณฑ์การคำนวณที่ซับซ้อนซึ่งถึงการเกิด Runaway [3]

ในที่นี้จะนำเสนอเกณฑ์การคำนวณที่ง่ายที่สุด คือ เกณฑ์การคำนวณของ Semenov ดัง

ทฤษฎีของ Semenov

สมมติฐานที่ใช้ในการคำนวณในทฤษฎีนี้ คือ

1. ภายในเครื่องปฏิกรณ์จะมีอุณหภูมิเท่ากันทุกจุด (Uniform temperature distribution)
2. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบมีค่าอันดับปฏิกิริยาเป็นศูนย์ (Pseudo zeroth order)

เมื่อเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสามารถอธิบายได้ดังนี้

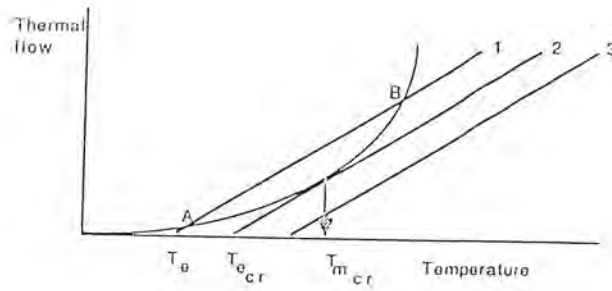
$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A = -k = -A_0 e^{\frac{-E_a}{RT_m}} \quad (4.1)$$

และปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทออกไปเนื่องจากระบบระบายความร้อน จะมีค่า

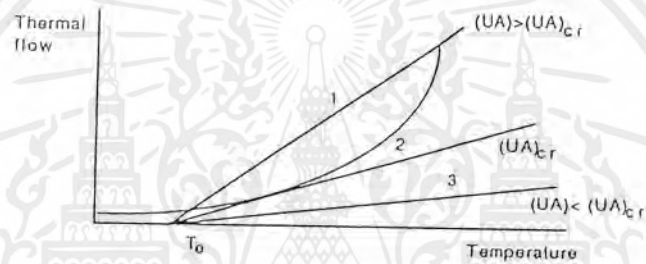
$$Q_{removed} = UA(T_m - T_c) \quad (4.2)$$

จากสมการทั้งสอง ทำให้แบ่งสภาวะของระบบที่เวลาต่าง ๆ ได้ 3 สภาวะ คือ สภาวะที่ใกล้จะถึงจุดวิกฤต สภาวะวิกฤต และสภาวะที่เกิดวิกฤตมาก ๆ การจะปรับเปลี่ยนสภาวะของการเกิดปฏิกิริยาจะสามารถทำได้ 2 ทาง คือ

1. การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิน้ำหล่อเย็นที่ใช้ ซึ่งจากรูปที่ 4.3 จะพบว่า ความชันของเส้นกราฟระบายความร้อนจะยังคงที่ แต่จะทำให้สภาวะการปฏิบัติงานกลับไปยังจุดวิกฤตอีกครั้ง
2. การเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน ซึ่งจะทำให้ความชันของเส้นกราฟระบายความร้อนลดลง ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.3 ผลกระทบของอุณหภูมิน้ำหล่อเย็นที่มีต่อสภาวะการปฏิบัติงาน [3]



รูปที่ 4.4 ผลกระทบของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่มีต่อสภาวะการปฏิบัติงาน [3]

สภาวะวิกฤตจะเกิดขึ้น จะเกิดจากการที่

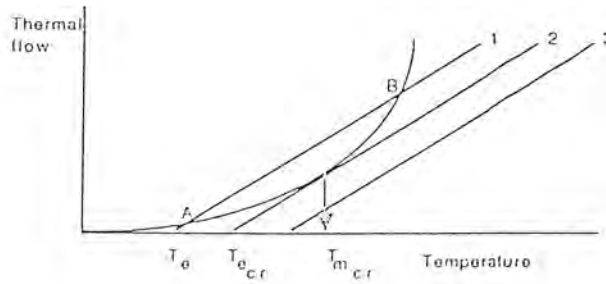
$$q_G = q_R \quad (4.3)$$

หรือ

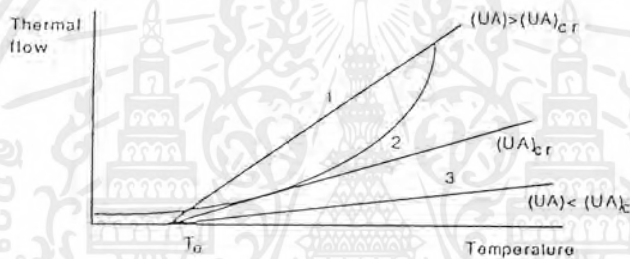
$$\frac{dq_G}{dT_m} = \frac{dq_R}{dT_m} \quad (4.4)$$

ที่จุดอุณหภูมิวิกฤต ($T_{m,cr}$) เป็นจุดที่ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยามีค่าเท่ากับความร้อนที่ระบายออกไปได้ ซึ่งค่าความชันของเส้นกราฟทั้งสองจะมีค่าเท่ากันด้วย ดังสมการ (4.5) และ (4.6)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ผลกระทบของอุณหภูมิน้ำหล่อเย็นที่มีต่อสภาวะการปฏิบัติงาน [4]



รูปที่ 4.4 ผลกระทบของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่มีต่อสภาวะการปฏิบัติงาน [4]

สภาวะวิกฤตจะเกิดขึ้น จะเกิดจากการที่

$$q_G = q_R \quad (4.3)$$

หรือ

$$\frac{dq_G}{dT_m} = \frac{dq_R}{dT_m} \quad (4.4)$$

ที่จุดอุณหภูมิวิกฤต ($T_{m,cr}$) เป็นจุดที่ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยามีค่าเท่ากับความร้อนที่ระบายออกไปได้ ซึ่งค่าความชันของเส้นกราฟทั้งสองจะมีค่าเท่ากันด้วย ดังสมการ (4.5) และ (4.6)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$V \overline{\Delta H}_R A_0 e^{\frac{E_a}{RT_{m,cr}}} = UA(T_{m,cr} - T_c) \quad (4.5)$$

หรือ

$$V \overline{\Delta H}_R A_0 \frac{E_a}{RT_{m,cr}^2} e^{\frac{-E_a}{RT_{m,cr}}} = UA \quad (4.6)$$

แทนค่า UA จากสมการ (4.6) ลงใน (4.5) และจัดรูปสมการ จะได้

$$T_{m,cr} = \frac{E_a}{2R} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RT_c}{E_a}} \right] \quad (4.7)$$

จากสมการ (4.7) จะพบว่าปฏิกิริยาคายความร้อนใด ๆ จะเกิดสภาวะ runaway ได้ต่อเมื่อมีค่า $E_a > 4RT_c$ และมีความไวต่อการเกิดระเบิดถ้าค่า T_c อยู่ในช่วงของ $0 < T_c < E_a/4R$

โดยค่า $T_{m,cr}$ จะมีค่าสูงที่สุดเมื่อ T_c มีค่าเท่ากับ $E_a/4R$ และจะทำให้ค่า $T_{m,cr}$ มีค่าเท่ากับ $E_a/2R$ ซึ่งเป็นค่าที่สูงมาก ดังนั้นจะพิจารณาที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤต จากสมการ (4.7) ค่าในเครื่องหมายสแควรูท สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของอนุกรมไบนอมิเยลได้ดังนี้

$$T_{m,cr} = \frac{E_a}{2R} \sum_{n=1}^{\infty} b_n \left[\frac{RT_c}{E_a} \right]^n \quad \text{เมื่อ } n = 2, 2, 4, 10, 28 \quad (4.8)$$

$$T_{m,cr} = T_c + \frac{RT_c^2}{E_a} + 2 \left[\frac{R^2 T_c^3}{E_a^2} \right] + 5 \left[\frac{R^3 T_c^4}{E_a^3} \right] \quad (4.9)$$

ซึ่งค่าในพจน์ที่ 3 ขึ้นไปจะถือว่ามิต้าน้อยมาก ดังนั้นสามารถจัดรูปสมการได้ใหม่ดังนี้

$$\Delta T_{m,cr} = T_{m,cr} - T_c \cong \frac{RT_c^2}{E_a} \quad (4.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Semenov ได้นิยามตัวแปรไร้หน่วยขึ้นมาค่าหนึ่ง คือ ϕ ซึ่งเป็นตัวเลขที่แสดงค่าความร้อนที่ผ่านเข้า-ออกในระบบ สามารถนิยามได้ดังนี้

$$\phi = \frac{\text{อัตราความร้อนที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ } T = T_c}{\text{อัตราความร้อนที่สูญเสียไปเนื่องจากการระบายความร้อนที่ค่า } \Delta T = (T_m - T_c)}$$

ซึ่งสามารถอธิบายได้ในรูปแบบของสมการดังนี้

$$\phi = \frac{\Delta H_R A_0 E_a e^{-\frac{E_a}{RT_c}}}{\left[\frac{UA}{V} \right] RT_c^2} \quad (4.11)$$

ดังนั้น จะหาค่า ϕ ได้โดยการแทนค่า UA จากสมการ (4.5) ลงในสมการ (4.11) จะได้

$$\phi = \frac{E_a (T_{m,cr} - T_c)}{RT_c^2} e^{-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_{m,cr}} - \frac{1}{T_c} \right]} \quad (4.12)$$

ค่า $\frac{E_a}{RT_m}$ สามารถกระจายออกเป็นอนุกรมเทย์เลอร์ โดยทำการกระจายรอบจุด T_c ได้ดังนี้

$$\frac{E_a}{RT_m} = \frac{E_a}{RT_c} - \frac{E_a}{RT_c^2} (T_m - T_c) + \frac{2E_a}{RT_c^3} (T_m - T_c)^2 - \dots \quad (4.13)$$

ในทำนองเดียวกัน พจน์ที่ 3, 4, ... ก็ถือว่ามีค่าน้อยมากจนไม่ต้องนำมาคำนวณได้ ซึ่งจะทำให้นิยามตัวแปรไร้หน่วยที่เป็นตัวอธิบายค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นได้ ด้วยตัวแปร θ ซึ่งมีค่า

$$\theta = \frac{E_a (T_m - T_c)}{RT_c^2} \quad (4.14)$$

แทนค่า θ จากสมการ (4.14) ลงใน (4.12) จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\phi = \theta_{cr} e^{-\theta_{cr}} \quad (4.15)$$

แทนค่า $\Delta T_{m,cr}$ จากสมการ (4.10) จะได้ว่า

$$\theta_{cr} = 1 \quad \text{และ} \quad \phi_{cr} = e^{-1} \quad (4.16)$$

ซึ่งหมายความว่า ระบบจะสามารถดำเนินการไปได้เมื่อ $\phi < 1/e$ และจะมีการขยายตัวของค่าความร้อนเมื่อระบบมีค่า $\phi > 1/e$



บทที่ 5

เครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ (Batch reactor)

เครื่องปฏิกรณ์มีหลายขนาด หลายรูปร่างลักษณะ และมีวิธีการทำงานต่าง ๆ กัน บีกเกอร์และขวดรูปชมพู่ (flask) ที่ใช้ในห้องปฏิบัติการทางเคมี เป็นตัวอย่างของเครื่องปฏิกรณ์แบบง่าย ๆ สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลว ท่อทรงกระบอกขนาดใหญ่ก็เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการแตกตัวของสารไฮโดรคาร์บอน ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุโมงค์ในแหล่งหินน้ำมันที่ทำหน้าที่เป็นรีทอร์ท (retort) ก็เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการกลั่นสลายน้ำมันออกจากดีโรเจนในหินน้ำมัน เครื่องปฏิกรณ์นิยมแบ่งเป็น 3 ชนิดหลัก ได้แก่

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ (batch reactor)
2. เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (plug flow or tubular reactor)
3. เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน (continuous stirred tank reactor)

ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ อย่างละเอียด ดังนี้

เครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ (Batch reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ อาจเป็นภาชนะรูปถังแบบง่าย ๆ ที่สามารถรองรับสารตั้งต้นและให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ภาชนะดังกล่าวอาจมีฝาปิดแบบง่าย ๆ และอาจเรียกว่า reaction kettle ฝาปิดอาจทำอย่างแข็งแรง ยึดแน่นติดกับตัวเครื่องปฏิกรณ์ ถ้าหากว่าปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นที่ความดันสูงหรือต่ำกว่าบรรยากาศ ในกรณีนี้ เรียกภาชนะดังกล่าวว่า autoclave เครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ส่วนใหญ่มักมีเครื่องกวนอยู่ด้วย ชนิดของเครื่องกวนขึ้นอยู่กับความหนืดของของผสม

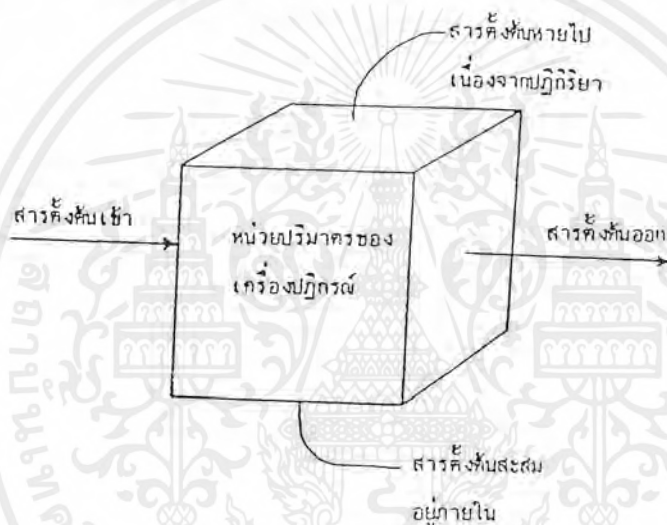
ปฏิกิริยาเคมีมักเกิดขึ้นควบคู่ไปกับการดูดหรือคายความร้อนออกมา ดังนั้นจะต้องมีวิธีการให้ความร้อนหรือความเย็นกับตัว reaction kettle หรือ autoclave เพื่อควบคุมอุณหภูมิของของผสมให้อยู่ในระดับที่ต้องการ การให้ความร้อนกับของผสมในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาชนิดดูดความร้อนอาจทำได้โดยการให้ความร้อนผ่านแผ่นความร้อนไฟฟ้า (electrical heating pads)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือเครื่องให้ความร้อนแบบจุ่มลงในของผสม หรือโดยการให้ผ่านแจ็คเก็ตไอน้ำ (steam jacket) หรือขดไอน้ำ (steam coil) การให้ความเย็นกับของผสมก็อาจทำได้โดยวิธีการเดียวกัน

ปฏิกิริยาในวิภาคก๊าซไม่นิยมใช้กับเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์จึงมักจะถูกนำมาใช้เฉพาะปฏิกิริยาในวิภาคของเหลว แต่สารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์บางครั้งอาจอยู่ในวิภาคของแข็งได้

การออกแบบและการนำเครื่องปฏิกรณ์ทุกชนิดไปใช้ เริ่มจากการทำสมดุลมวลสารของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ใดตัวหนึ่งในหนึ่งในหนึ่งหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (element of volume of reactor) ดังรูปที่ 5.1 แสดงสมดุลมวลสารดังกล่าว



รูปที่ 5.1 สมดุลมวลสารสำหรับหนึ่งหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ [2]

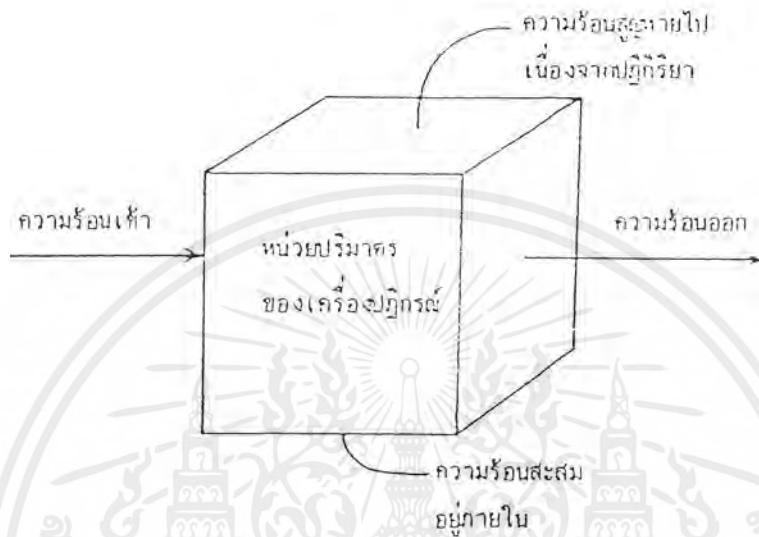
สมการสมดุลมวลสารเขียนได้เป็น

$$\begin{array}{ccccccc} \text{อัตราการไหลเข้า} & = & \text{อัตราการไหลออก} & + & \text{อัตราการหายไปหรือ} & + & \text{อัตราการสะสม} & (5.1) \\ \text{ของสารตั้งต้น} & & \text{ของสารตั้งต้น} & & \text{การเกิดขึ้นของสาร} & & \text{ของสารตั้งต้น} \\ & & & & \text{ตั้งต้นเนื่องจากปฏิกิริยา} & & \end{array}$$

ในกรณีที่องค์ประกอบของสารภายในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากันทุก ๆ จุด (uniform) สมดุลมวลสารอาจเขียนขึ้นสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ทั้งเครื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการทำงานที่อุณหภูมิไม่คงที่ ต้องนำสมการแสดงสมดุลพลังงาน มาใช้ควบคู่กับสมการสมดุลมวลสารด้วย ในรูปที่ 5.2 แสดงสมดุลพลังงาน



รูปที่ 5.2 แสดงสมดุลพลังงานสำหรับหนึ่งหน่วยปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ [2]

สมการสมดุลพลังงานเขียนได้เป็น

$$\begin{array}{l} \text{อัตราการไหลเข้า} \\ \text{ของความร้อน} \end{array} = \begin{array}{l} \text{อัตราการไหลออก} \\ \text{ของความร้อน} \end{array} + \begin{array}{l} \text{อัตราการหายไปหรือ} \\ \text{การเกิดขึ้นของสาร} \\ \text{ตั้งต้นเนื่องจากปฏิกิริยา} \end{array} + \begin{array}{l} \text{อัตราการสะสม} \\ \text{ของความร้อน} \end{array} \quad (5.2)$$

ทำนองเดียวกับเหตุผลของสมดุลมวลสาร การทำสมดุลพลังงานอาจจะทำได้กับเครื่องปฏิกรณ์ทั้งเครื่อง ซึ่งสมการสมดุลมวลสารและสมการสมดุลพลังงานเชื่อมโยงกันโดยเทอมที่ 2 ทางด้านขวามือของสมการที่ (5.1) และ (5.2) เนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นได้มาจากการเกิดปฏิกิริยาโดยตรง

สมการ (5.1) และ (5.2) เป็นจุดเริ่มแรกของการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ การนำมาใช้ทำได้โดยการอินทิเกรตสมการดังกล่าวในสภาวะของเครื่องปฏิกรณ์แต่ละชนิด ในการนำสมการเหล่านี้มาใช้ สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ จะต้องอยู่บนสมมติฐานที่สำคัญประการหนึ่ง คือ จะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้องมีองค์ประกอบของสารเท่ากันทุก ๆ จุด นั่นคือ การผสมกัน (mixing) ระหว่างสารที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์เป็นไปอย่างรวดเร็วทั่วถึง ดังนั้น การทำสมดุลสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์จึงทำกับเครื่องปฏิกรณ์ทั้งเครื่องได้ การเขียนสมดุลมวลสารสำหรับสาร A โดยมากมักเลือกใช้สารที่มีปริมาณจำกัด (limiting reactant)

เนื่องจากไม่มีสารเข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจากสมการ (5.1) สามารถเขียนสมการได้เป็น

$$\text{อัตราการหายไปของสาร A} = \text{อัตราการสะสมของ} \quad (5.3)$$

ภายในเครื่องปฏิกรณ์เนื่อง
จากปฏิกิริยาเคมี - สาร A ภายในเครื่อง
ปฏิกรณ์

$$\begin{aligned} (-r_A)V &= \frac{-dN_A}{dt} \\ &= \frac{-d[N_{A0}(1-x_A)]}{dt} \\ &= \frac{-d[N_{A0}(1-x_A)]}{dt} \\ &= \frac{N_{A0}dx_A}{dt} \end{aligned} \quad (5.4)$$

จัดรูปใหม่แล้วอินทิเกรตจะได้

$$t = N_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V} \quad (5.5)$$

เมื่อ t คือ เวลาที่เกิดปฏิกิริยา (operating time)

N_{A0} คือ จำนวนโมลเริ่มต้นของสาร A

x_A คือ คอนเวอร์ชันของสาร A

V คือ ปริมาตรของของไหล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการ (5.5) แสดงเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้คอนเวอร์ชันของสาร A ตามต้องการ ใช้ได้ทั้งสภาวะอุณหภูมิคงที่และไม่คงที่ สมการนี้จะอยู่ในรูปง่ายขั้นอีกในหลายกรณีด้วยกัน เช่น ถ้าความหนาแน่นของของไหลคงที่จะได้

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

$$= \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (5.6)$$

สำหรับปฏิกิริยาที่ปริมาตรของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไป เช่น ปฏิกิริยาในวัฏภาคก๊าซที่มีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นมาก สมการ (5.6) จะเขียนได้เป็น

$$t = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V(1 + \varepsilon_A x_A)}$$

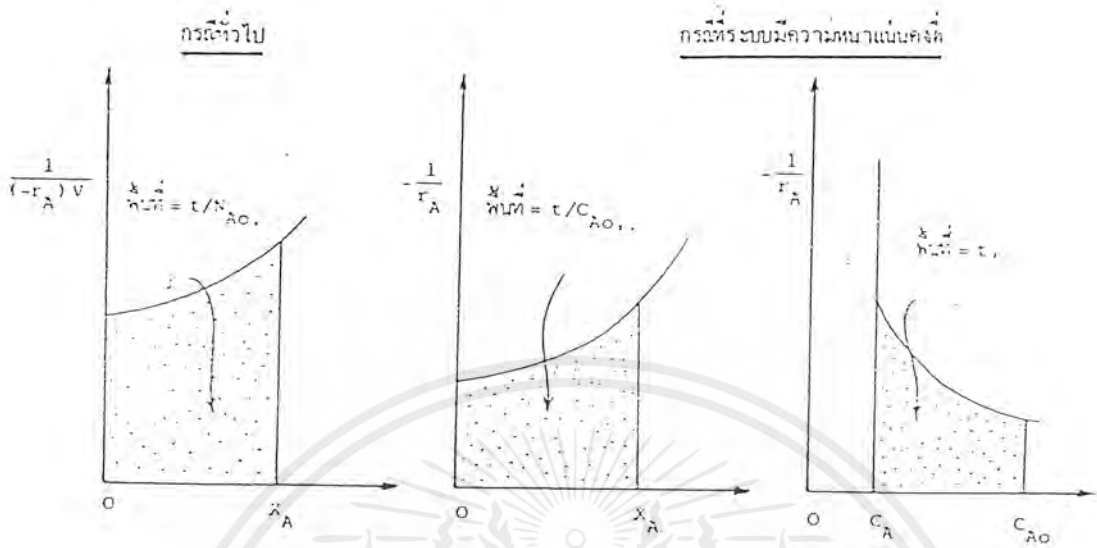
$$= \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A x_A)} \quad (5.7)$$

เมื่อ ε_A = เศษส่วนการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารภายในระบบ นับจากเริ่มต้นปฏิกิริยา ($x_A = 0$) จนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยา (complete conversion)

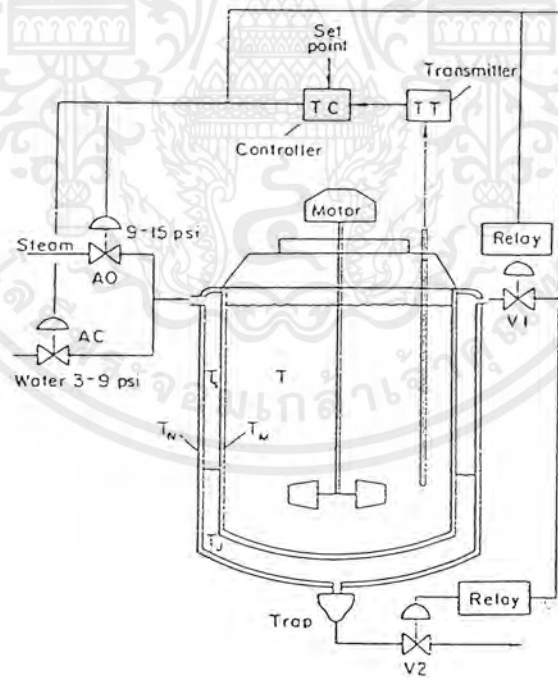
$$= \frac{V_{x_A=1} - V_{x_A=0}}{V_{x_A=0}}$$

ในรูปที่ 5.3 แสดงการคำนวณหาค่าอินทิกรัลของสมการ (5.5) และ (5.6) โดยวิธีกราฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

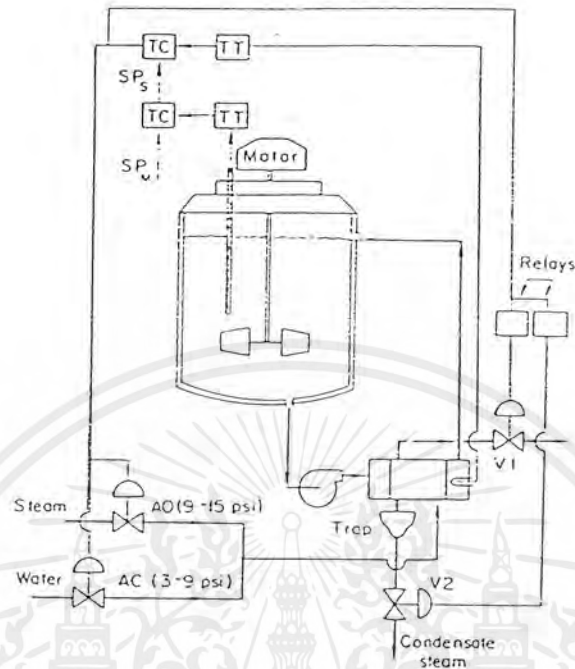


รูปที่ 5.3 การหาค่าตอบจากสมการคำนวณสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์โดยวิธีกราฟ [2]



รูปที่ 5.4 ลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่มีการหุ้มด้วยแจ็คเก็ตเพื่อเป็นการให้หรือระบายความร้อนแก่ระบบ [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.5 แสดงลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ที่มีระบบระบายความร้อนด้วยการแลกเปลี่ยนความร้อนกับเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

ทฤษฎี

ในการจำลองการดำเนินปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบทช์ จะใช้สมการหลัก 2 สมการ คือ สมการต่อเนื่องและสมการพลังงาน [4] โดยแต่ละสมการเป็นดังนี้

สมการต่อเนื่อง

$$N_{A0} \frac{dx_A}{dt} = V r_A(x_A, T) \quad (6.1)$$

สมการพลังงาน

$$m_t C_p \frac{dT}{dt} = V(-\Delta H_R) r_A(x_A, T) + q A_k \quad (6.2)$$

- เมื่อ
- N_{A0} = ปริมาณสาร A ในขณะเริ่มกระบวนการ (mole)
 - x_A = เศษส่วนของสาร A ที่เปลี่ยนแปลงไป
 - t = เวลาใด ๆ ที่ใช้ในกระบวนการ (second, s)
 - V = ปริมาตรของสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (m^3)
 - r_A = อัตราเร็วของปฏิกิริยาของสาร A ($mole/m^3 \cdot s$)
 - T = อุณหภูมิ ณ ช่วงเวลาใด ๆ ในกระบวนการ (K)
 - m_t = มวลสารทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการ (kg)
 - C_p = ความจุความร้อน ($kJ/kg \cdot K$)
 - ΔH_R = ปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ($kJ/mole$)
 - q = พลักซ์ความร้อนที่แลกเปลี่ยนเข้าออกจากเครื่องปฏิกรณ์ อาจเกิดจากการให้ความร้อน หรือดึงความร้อนจากปฏิกิริยา โดยถ้าเป็นการให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จะมีค่าเป็นบวก แต่ถ้าเป็นการดึงความร้อนออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะมีค่าเป็นลบ ($\text{kJ} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$)

$$A_k = \text{พื้นที่ที่เกิดการแลกเปลี่ยนความร้อน} (\text{m}^2)$$

ลักษณะของการดำเนินปฏิกิริยา สามารถแบ่งออกเป็น 4 ชนิด ดังนี้

6.1 กรณีระบบไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม (Adiabatic Operation)

ในกรณีนี้จะไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในส่วนของสมการต่อเนื่องยังคงเดิม แต่พจน์ qA_k ในสมการพลังงานจะมีค่าเป็นศูนย์ โดยทั่วไปอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอันดับต่าง ๆ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$r_A(x_A, T) = kC_A^n \quad (6.3)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นและค่าคอนเวอร์ชันที่เวลาใด ๆ มีค่าดังสมการ

$$C_{A0} = C_A(1 - x_A) \quad (6.4)$$

สำหรับค่าคงที่ปฏิกิริยา (rate constant, k) จะหาค่าได้จากสมการของอาร์เรเนียส

$$k = A_0 e^{\left[\frac{-E_a}{RT}\right]} \quad (6.5)$$

เมื่อ A_0 คือ Frequency factor ดังนั้นที่อุณหภูมิเริ่มต้น (T_0) จะสามารถคำนวณค่าคงที่ปฏิกิริยาได้จาก

$$k_0 = A_0 e^{\left[\frac{-E_a}{RT_0}\right]} \quad (6.6)$$

หารสมการ (6.5) ด้วยสมการ (6.6) จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{k}{k_0} = \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

$$\frac{k}{k_0} = \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{T_0 - T}{TT_0}\right)\right]$$

$$k = k_0 \exp\left[\frac{-E_a}{RT_0}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right] \quad (6.7)$$

กำหนดให้

$$\varepsilon = \frac{-E_a}{RT_0} \quad (6.8)$$

และ

$$\Gamma = \frac{T}{T_0} \quad (6.9)$$

ดังนั้นสมการ (6.7) คือ

$$k = k_0 \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma} - 1\right)\right] \quad (6.10)$$

แทนสมการ (6.4) และ (6.8) ลงในสมการ (6.3) จะสามารถจัดรูปได้ดังนี้

$$r_A(x_A, T) = k_0 \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma} - 1\right)\right] C_{A0}^n (1 - x_A)^n \quad (6.11)$$

แทนสมการ (6.9) ลงในสมการ (6.11) จะได้

$$N_{A0} \frac{dx}{dt} = V k_0 \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma} - 1\right)\right] C_{A0} \cdot C_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n \quad (6.12)$$

เนื่องจาก $N_{A0} = C_{A0}V$ ดังนั้นสมการ (6.12) จะลดรูปเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{dx_A}{dt} = k_0 C_{A0}^{n-1} (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.13)$$

นำสมการ (6.13) หารตลอดด้วยค่า $k_0 C_{A0}^{n-1}$ จะได้

$$\frac{dx_A}{d(tk_0 C_{A0}^{n-1})} = (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.14)$$

กำหนดให้

$$\tau = tk_0 C_{A0}^{n-1} \quad (6.15)$$

ดังนั้นจะสามารถสรุปรูปแบบของสมการต่อเนื่องของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{dx_A}{d\tau} = (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.16)$$

ในส่วนของสมการพลังงาน q_A มีค่าเป็นศูนย์ สมการจะลดรูปเป็น

$$m_t C_p \frac{dT}{dt} = V(-\overline{\Delta H_R}) r_A(x_A, T) \quad (6.17)$$

แทนค่า $r_A(x_A, T)$ จากสมการ (6.11) ลงใน (6.17) จะได้

$$m_t C_p \frac{dT}{dt} = V(-\overline{\Delta H_R}) k_0 \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] C_{A0}^n (1-x_A)^n \quad (6.18)$$

หารสมการ (6.18) ด้วยค่า $m_t C_p T_0$ จะได้

$$\frac{d\left(\frac{T}{T_0}\right)}{dt} = \frac{V(-\overline{\Delta H_R}) k_0 C_{A0} \cdot C_{A0}^{n-1}}{m_t C_p T_0} (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.19)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หารสมการ (6.19) ด้วยค่า $k_0 C_{Z0}^{n-1}$ จะได้

$$\frac{d\left(\frac{T}{T_0}\right)}{d(tk_0 C_{Z0}^{n-1})} = \frac{VC_{A0}(-\overline{\Delta H_R})}{m_t C_p T_0} (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right]$$

หรือ

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \frac{VC_{A0}(-\overline{\Delta H_R})}{m_t C_p T_0} (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.20)$$

จาก $N_{A0} = C_{A0}V$ ดังนั้นสมการ (6.20) จะสามารถเขียนอธิบายได้ว่า

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \frac{N_{A0}(-\overline{\Delta H_R})}{m_t C_p T_0} (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.21)$$

กำหนดให้

$$\gamma = \frac{N_{A0}(-\overline{\Delta H_R})}{m_t C_p T_0} \quad (6.22)$$

ดังนั้นสมการ (6.21) จะลดรูปเป็น

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \gamma(1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.23)$$

พิจารณานิยามของค่า γ โดยพิจารณาเฉพาะพจน์ $\frac{N_{A0}}{m_t}$ ซึ่ง

$$N_{A0} = \frac{m_{A0}}{MW_A} \quad (6.24)$$

และ

$$m_t = m_{A0} + \sum_{i=1}^n m_{i0}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น

$$\frac{N_{A0}}{m_t} = \left[\frac{m_{A0}}{MW_A} \right] \frac{1}{m_t} \quad (6.25)$$

หรือ

$$\frac{N_{A0}}{m_t} = \frac{W_{A0}}{MW_A} \quad (6.26)$$

เมื่อ W_{A0} = เศษส่วนน้ำหนักของสาร A ที่เวลาเริ่มต้น มีค่า 0-1 โดยทั่วไปสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามักเป็นสารที่มีมวลโมเลกุลสูง โดยค่ามวลโมเลกุลมักอยู่ในช่วง 10^1 - 10^2 รวมทั้งอุณหภูมิเริ่มต้นของปฏิกิริยาใด ๆ ในหน่วยเคลวินก็จะอยู่ในช่วง 10^2 ด้วยเช่นกัน ดังนั้นการประมาณค่าของพจน์ $\frac{N_{A0}}{m_t T_0}$ จะสามารถประมาณได้ดังนี้

$$\frac{N_{A0}}{m_t T_0} = \frac{W_{A0}}{MW_A T_0} = \frac{10^0}{10^2 \cdot 10^2} = 10^{-4} \quad (6.27)$$

พิจารณาพจน์ $\overline{\Delta H_R}$ ซึ่งโดยทั่วไปค่าความร้อนของปฏิกิริยาคำนวณได้จากความสัมพันธ์

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H_R^0}(T_R) &= \left(\sum \text{stoichiometric coefficient} \cdot \overline{\Delta H_R^0}(T_R) \text{ of product} \right) \\ &\quad - \left(\sum \text{stoichiometric coefficient} \cdot \overline{\Delta H_R^0}(T_R) \text{ of reactant} \right) \end{aligned} \quad (6.28)$$

และ

$$\overline{\Delta H_R}(T) = \overline{\Delta H_R^0}(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \quad (6.29)$$

ซึ่ง ΔC_p คำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \left(\sum \text{stoichiometric coefficient} \cdot C_p \text{ of product} \right) \\ &\quad - \left(\sum \text{stoichiometric coefficient} \cdot C_p \text{ of reactant} \right) \end{aligned} \quad (6.30)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่จากการรวบรวมข้อมูลทางวิชาการของผู้จัดทำค้นพบว่า ค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใด ๆ $[\overline{\Delta H_R}(T_R)]$ จะมีค่าใกล้เคียงกันมาก หากอุณหภูมิสิ้นสุดและอุณหภูมิเริ่มต้นมีค่าต่างกันไม่เกิน 500 K นอกจากนี้ ค่าความร้อนปฏิกิริยาใด ๆ มักมีค่าประมาณ $\pm (100,000 - 600,000)$ J/mole · K

พิจารณาพจน์ C_p ซึ่งเป็นค่าความจุความร้อนของสารผสมที่เกิดขึ้นที่เวลาใด ๆ ในการดำเนินปฏิกิริยา

โดยทั่วไป C_p คำนวณได้จากความสัมพันธ์

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (6.31)$$

แต่ C_p จากสมการ (5.31) เป็น C_p ที่มีหน่วย J/mole · K ในขณะที่ C_p ที่ต้องการใช้ในสมการมีหน่วยเป็น J/kg · K ซึ่งจะหาค่านี้ได้โดย

$$C_p \text{ (J/kg · K)} = \frac{C_p \text{ (J/mole · K)}}{MW \text{ (kg/mole)}} \quad (6.32)$$

ซึ่งความจุความร้อนต่อมวลสารที่มีมวลโมเลกุลต่างกันไม่มากนัก ที่อุณหภูมิใด ๆ จะมีค่าไม่ต่างกันมากนัก ในการคำนวณจะเลือกใช้ค่าความจุความร้อนของสารตั้งต้นที่มีค่า stoichiometric coefficient มากที่สุดเนื่องจากสารนั้นจะเป็นสารจำกัด (limiting reactant) แต่ในกรณีที่สารตั้งต้นทุกตัวมีค่า stoichiometric coefficient เท่ากัน จะเลือกใช้ค่าความจุความร้อนของสารตั้งต้นที่มีมวลโมเลกุลมากที่สุด และโดยทั่วไปค่าความจุความร้อนของสารใด ๆ มักมีค่าไม่เกิน 10 J/kg · K ดังนั้นจะสามารถประมาณค่าของพจน์ $\frac{\overline{\Delta H_R}}{C_p}$ ได้ดังนี้

$$\frac{\overline{\Delta H_R}}{C_p} = \frac{10^5}{10} = 10^4 \quad (6.33)$$

เพราะฉะนั้น เมื่อพิจารณาค่าโดยประมาณทั้งหมดของ γ แล้ว จะพบว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\gamma = \frac{W_{A0}(-\overline{\Delta H_R})}{MW_A T_0 C_p} \cong \pm [10^{-4} \cdot 10^4] \cong \pm 1 \quad (6.34)$$

นั่นคือ ค่าสูงสุดของ γ จะมีค่าเป็น ± 1 โดยจะมีค่าเป็นบวกหรือลบขึ้นอยู่กับว่าเป็นปฏิกิริยาคายหรือดูดความร้อน ดังนั้น ในกรณีที่ปฏิกิริยาไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมภายนอก สมการของตัวแปรไร้มิติที่ใช้ในการคำนวณ คือ

$$\frac{dx_A}{d\tau} = (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.16)$$

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \gamma(1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.23)$$

เมื่อ γ มีค่าอยู่ในช่วง $-1 \leq \gamma \leq 1$

6.2 กรณีระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมด้วยพลักซ์คงที่

สมการต่อเนื่องในรูปแบบตัวแปรไร้มิติที่ใช้ในการคำนวณในกรณีนี้จะเป็นสมการเดียวกับสมการ (6.13) แต่ในส่วนของสมการพลังงาน จะต้องใช้สมการดังนี้

จาก (6.2)

$$m_t C_p \frac{dT}{dt} = V(-\overline{\Delta H_R})r_A(x_A, T) + qA_k$$

แทนค่า $r_A(x_A, T)$ จากสมการ (6.11) จะได้

$$m_t C_p \frac{dT}{dt} = V(-\overline{\Delta H_R})k_0 \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] C_{A0}^n (1-x_A)^n + qA_k \quad (6.35)$$

หารสมการ (6.35) ด้วยค่า $m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}$ จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{d\left(\frac{T}{T_0}\right)}{d(tk_0 C_{Z0}^{n-1})} = \frac{VC_{A0}(-\overline{\Delta H_R})}{m_t C_p T_0} (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] + \frac{qA_k}{m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}} \quad (6.36)$$

หรือ

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \gamma(1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] + \frac{qA_k}{m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}} \quad (6.37)$$

กำหนดให้

$$\alpha = \frac{qA_k}{m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}} \quad (6.38)$$

ดังนั้นสมการ (6.37) จะลดรูปเป็น

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \gamma(1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] + \alpha \quad (6.39)$$

ดังนั้นในกรณีที่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมด้วยฟลักซ์คงที่ สมการของตัวแปรไร้มิติที่ใช้ในการคำนวณ คือ

$$\frac{dx_A}{d\tau} = (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.16)$$

และ

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \gamma(1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] + \alpha \quad (6.39)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6.3 กรณีระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมด้วยพลັกซ์ความร้อนที่มีค่าสัมพันธ์กับอุณหภูมิของระบบ

จาก (6.2)

$$m_t C_p \frac{dT}{dt} = V(-\overline{\Delta H_R})r_A(x_A, T) + qA_k$$

จากความสัมพันธ์

$$q = U(T_R - T) \quad (6.40)$$

แทนค่า $r_A(x_A, T)$ จากสมการ (6.11) และค่า q จาก (6.40) ลงใน (6.2) จะได้

$$m_t C_p \frac{dT}{dt} = V(-\overline{\Delta H_R})k_0 \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma} - 1\right)\right] C_{A0}^n (1-x_A)^n - UA_k(T_R - T) \quad (6.41)$$

หารสมการ (6.41) ด้วยค่า $m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}$ จะได้

$$\frac{d\left(\frac{T}{T_0}\right)}{d\left(\frac{1-x_A}{1-x_{A0}}\right)} = \frac{V(-\overline{\Delta H_R})C_{A0}}{m_t C_p T_0} \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma} - 1\right)\right] (1-x_A)^n - \frac{UA_k}{m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}} \cdot (T_R - T) \quad (6.42)$$

หรือ

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \gamma(1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma} - 1\right)\right] - \frac{UA_k}{m_t C_p k_0 C_{A0}^{n-1}} \left(\frac{T_R}{T_0} - \frac{T}{T_0}\right) \quad (6.43)$$

กำหนดให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\beta = \frac{UA_k}{m_c C_p k_0 C_{A0}^{n-1}} \quad (6.44)$$

ดังนั้นสมการ (6.43) จะลดรูปเป็น

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \gamma(1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] + \beta\left(\frac{T_R}{T_0} - \Gamma\right) \quad (6.45)$$

ดังนั้น ในลักษณะการดำเนินปฏิกริยาดังกรณีนี สมการในรูปแบบตัวแปรไร้มิติที่ใช้ในการคำนวณคือ

$$\frac{dx_A}{d\tau} = (1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] \quad (6.16)$$

และ

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \gamma(1-x_A)^n \exp\left[\varepsilon\left(\frac{1}{\Gamma}-1\right)\right] + \beta\left(\frac{T_R}{T_0} - \Gamma\right) \quad (6.45)$$

โดยการคำนวณสมการเชิงอนุพันธ์เหล่านี้ จะใช้ The 4th of Runge-Kutta method ช่วยในการคำนวณ

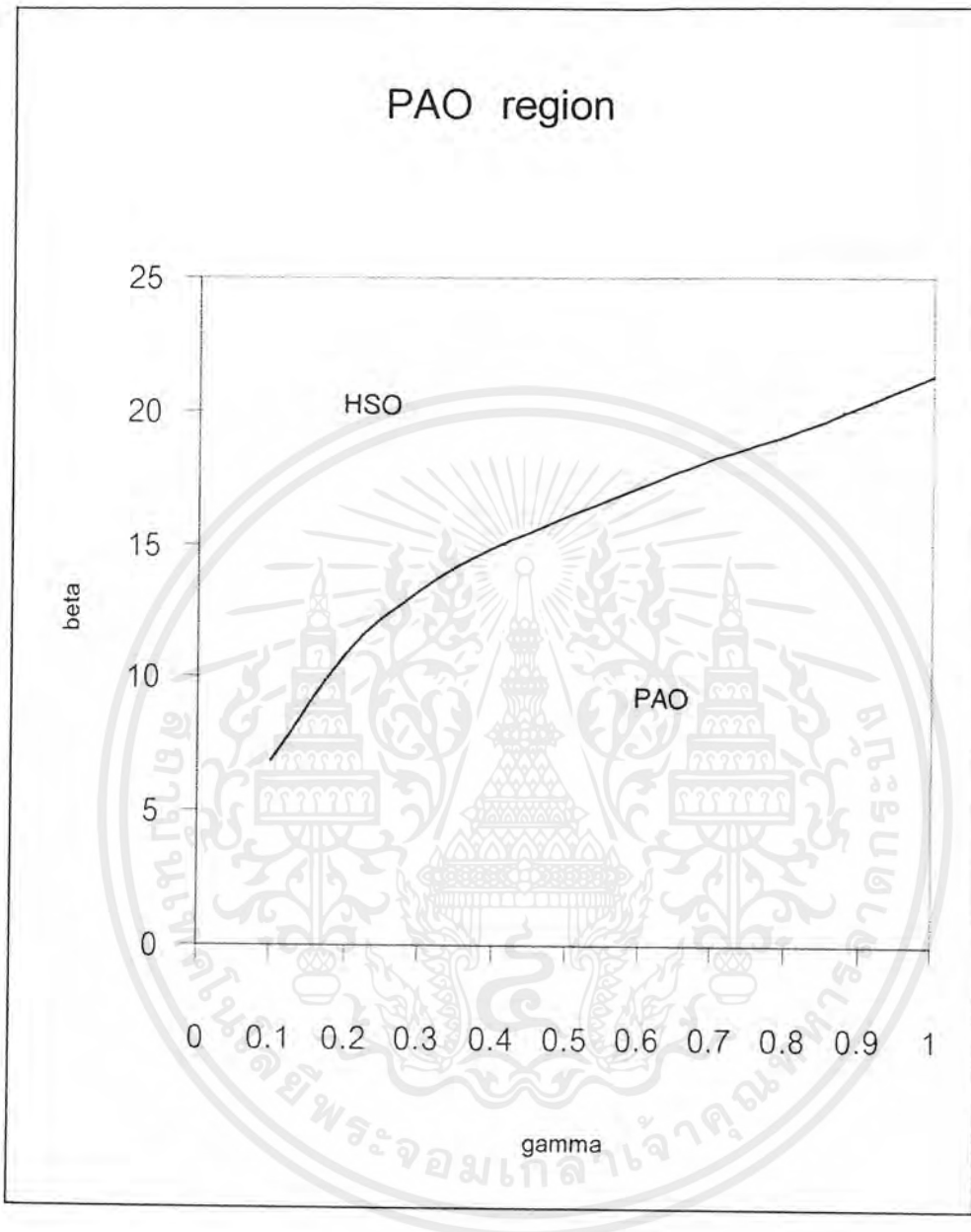
6.4 กรณีระบบมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อม แต่อุณหภูมิของระบบมีลักษณะคล้ายกรณีที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อน (Pseudo Adiabatic Operation, PAO)

โดยทั่วไปเมื่อมีการดึงความร้อนออกจากระบบของการเกิดปฏิกริยาคายความร้อน อุณหภูมิของระบบจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไปค่าหนึ่ง จุดที่ค่าอุณหภูมิสูงที่สุดเรียกว่าจุด hot spot เวลาเดียวกับการเกิดจุด hot spot ค่าคอนเวอร์ชันจะมีค่าเท่ากับ 1 และเมื่อผ่านจุด hot spot ไปแล้วค่าความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกริยาจะมีค่าน้อยกว่าค่าความร้อนที่ถูกดึงออกไปจากระบบจึงทำให้อุณหภูมิของระบบลดลง และเมื่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนเพิ่มขึ้น ก็จะมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยิ่งทำให้ถ่ายเทความร้อนได้ดีขึ้น และจุด hot spot ก็เกิดในเวลาสั้นลง ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่เพิ่มขึ้น คือ ค่า β ที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง ดังรูปที่ 7.10 ซึ่งคือกราฟด้านขวามือ

เมื่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนเพิ่มขึ้นจะทำให้อุณหภูมิของระบบมีค่าต่ำ ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงด้วย ดังนั้นหากจำกัดเวลาที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาให้มีค่าเท่าเดิม ค่าคอนเวอร์ชันของระบบจะมีค่าน้อยกว่า 1 และอุณหภูมิของระบบจะยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพราะจุด hot spot จะเคลื่อนไปทางขวามือ คือ เกิดที่เวลาช้ากว่าเดิม ปฏิกิริยาการนี้เรียกว่า Pseudo Adiabatic Operation แต่เมื่อเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ขึ้นอย่างต่อเนื่อง จะพบว่าระบบจะมีจุด hot spot เกิดขึ้นในช่วงเวลาที่จำกัดไว้อีกครั้งหนึ่ง อย่างไรก็ตามอุณหภูมิของจุด hot spot ที่เกิดขึ้นจะมีค่าต่ำ รวมทั้งคอนเวอร์ชันก็จะมีค่าต่ำกว่า 1 ด้วย ลักษณะเช่นนี้เป็นผลสืบเนื่องมาจาก มีการถ่ายเทความร้อนดีมาก อุณหภูมิของระบบจึงมีค่าต่ำส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ อีกทั้งการถ่ายเทความร้อนมาก ๆ นี้มีค่ามากกว่าความร้อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยามาก จนกระทั่งปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินไปได้ [5] เมื่อได้ข้อมูลการเกิด PAO ที่ค่า β และ γ ต่าง ๆ นำข้อมูลเหล่านี้มาสร้างกราฟระหว่าง β และ γ จะได้กราฟที่ช่วยอธิบายสภาวะที่ก่อให้เกิด PAO ได้ ดังรูปที่ 6.1



รูปที่ 6.1 กราฟแสดงช่วงการเกิด PAO (ค่าที่นำมาสร้างกราฟ จะเป็นค่าขอบเขตของการก่อให้เกิด PAO)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 7

ขั้นตอนและผลการคำนวณ

ในโครงการนี้จะแบ่งขั้นตอนการคำนวณออกเป็น 4 ส่วน คือ

- 7.1 การคำนวณค่าตัวแปรพื้นฐานที่ใช้ร่วมกับทุกสมการ ซึ่งได้แก่ ε และ γ
- 7.2 การคำนวณผลของปฏิกิริยานิตต่าง ๆ ในที่นี้คือ คอนเวอร์ชัน และ อุณหภูมิของระบบที่เวลาใด ๆ
- 7.3 การคำนวณผลของคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบ เมื่อตัวแปรไร้หน่วย ($\varepsilon, \gamma, \alpha, \beta$) ในปฏิกิริยานั้น ๆ เปลี่ยนไป
- 7.4 สำหรับปฏิกิริยามีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับสิ่งแวดล้อมด้วยฟลักซ์ความร้อนที่มีค่าสัมพันธ์กับอุณหภูมิของระบบจะทำการคำนวณหาค่าขอบเขตที่ก่อให้เกิด PAO เพื่อนำ ค่าเหล่านี้ไปสร้างกราฟอธิบายสภาวะที่เหมาะสมในการปฏิบัติงาน

ในการทดลองคำนวณ จะใช้ข้อมูลการผลิตเอทิลไกลซิเดท (Ethyl glycidate) ซึ่งผลิตขึ้นด้วยการอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized) เอทิลอะคริเลท (Ethyl Acrylate) ด้วยกรดเปอร์ออกซีคาร์บอกซิมีดิก (Peroxycarboximidic acid) ปฏิกิริยาสำคัญที่เกิดขึ้นในการผลิตมีดังนี้ [3]

1. $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} = \text{NH}$
2. $\text{CH}_3\text{-COOH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
3. $\text{CH}_3\text{-COOH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH-COOH}_5 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH-COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$

โดยข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของแต่ละปฏิกิริยาแสดงไว้ในตารางที่ 7.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 7.1 Kinetic paramrters สำหรับการคำนวณการผลิตเอทิลไกลซิเดท [3]

ปฏิกิริยาที่	f_i (conc. Function)	A_0 (m ³ /mol.s)	E_a (kJ/mol)	$\overline{\Delta H}_f$ (kJ/mol)
1	$f_1 = C_A C_B$	$1.90 \cdot 10^8$	45.02	-54.43
2	$f_2 = C_B C_R$	$6.26 \cdot 10^{20}$	117.65	-255.39
3	$f_3 = C_c C_F$	$1.21 \cdot 10^{14}$	83.32	9.63

7.1 การคำนวณตัวแปร ε และ γ

มีลำดับการคำนวณดังนี้

1. การคำนวณค่า ε โดยป้อนค่า E_a และ k_0 ของระบบลงในตาราง โดยค่า k_0 คำนวณจากสมการ (4.6) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 23.01563 โปรแกรมจะคำนวณค่า ε ให้ตามสมการ

$$\varepsilon = \frac{-E_a}{RT_u} \quad (6.8)$$

2. คำนวณค่า γ ซึ่งจะต้องใช้ค่า a, b, c, d และ e ของสารชนิดต่าง ๆ เพื่อคำนวณค่า C_p ซึ่งเป็นพจน์หนึ่งในการคำนวณค่า γ ซึ่งข้อจำกัดของโปรแกรมโครงการ คือ จะต้องใช้ค่า a, b, \dots, e จากตารางค่าคงที่ของ Yaws เท่านั้น ข้อมูลค่า a, b, c, d, e และค่า $\overline{\Delta H}_f^0$ รวมทั้งมวลโมเลกุลของสารที่เกี่ยวข้องกับทั้ง 3 ปฏิกิริยาแสดงไว้ในตารางที่ 7.2

ตารางที่ 7.2 ค่า $a, b, c, d, e, \overline{\Delta H}_f^0$ รวมทั้งมวลโมเลกุลสำหรับการคำนวณ C_p ของสารในปฏิกิริยาการผลิตเอทิลไกลซิเดท [6]

สาร	A	B	C	D	E	$\overline{\Delta H}_f^0$ (kJ/mol)	MW
C_2H_3N	4.296	6.94E-01	-2.087E-03	2.4996E-06	0	87.86	41
H_2O_2	-15.248	6.67693E-01	-1.4948E-03	1.2018E-06	0	-136.3	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 7.2 [ต่อ] ค่า a, b, c, d, e, $\overline{\Delta H_f^0}$ รวมทั้งมวลโมเลกุลสำหรับการคำนวณ C_p ของสาร
ใน ปฏิกิริยาทั้งสาม [6]

สาร	A	B	C	D	e	$\overline{\Delta H_f^0}$ (kJ/mol)	MW
$C_2H_5O_2N$	70.398	5.6739E-01	-1.6579E-03	2.1408E-06	0	-101.25	75
C_2H_5ON	35.271	6.2281E-01	-1.4573E-03	1.4059E-06	0	-184.43	59
H_2O	92.053	-3.9953E-02	-2.1103E-04	5.3469E-07	0	-285.84	18
O_2	29.526	-8.8999E-03	3.8083E-05	-3.2629E-08	8.8607E-12	0	32
$C_2H_6O_2$	66.535	9.1312E-01	-2.7675E-03	3.5431E-06	0	-349.53	100
$C_2H_6O_3$	112.54	7.7899E-01	-2.0092E-03	2.2917E-06	0	-493.16	116

เมื่อป้อนข้อมูลแล้ว โปรแกรมจะแสดงผลการคำนวณค่า γ ให้ตามสมการ

$$\gamma = \frac{W_{A0} (-\Delta H_R)}{MW_A C_p T_0} \quad (6.34)$$

ในการคำนวณ จะกำหนดค่าตัวแปรที่เหลือดังนี้

$$T_0 = 340 \text{ K}$$

$$V = 10 \text{ ลิตร}$$

$$W_{A0} = 0.4$$

ผลการคำนวณแสดงดังรูปที่ 7.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Property	Data
Order	2
ko	23.01563
Es (J/mole)	45020
To (K)	340
Wa	0.4
wt (kg)	227
V (L)	10
No. of react	2
No. of produ	1

$\epsilon = -15.926360922045$

$\gamma = 0.654049376642832$

CONTINUE

substances	stoi. no.	Hf (kJ/mol)	MW (g.)	a	b	c	d	e
reactant 1	1	87.86	41	4.296	0.694	-0.002087	0.000002495	0
reactant 2	1	-136.3	34	-15.248	0.67693	-0.0014348	0.000001201	0
product 1	1	-101.25	75	70.398	0.56739	-0.0018579	0.000002140	0

INPUT

NEXT

รูปที่ 7.1 ผลการคำนวณค่า ϵ และ γ โดยโปรแกรมโครงการ

7.2 การคำนวณคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิที่เวลาใด ๆ เมื่อระบบมีลักษณะต่าง ๆ

มีลำดับการคำนวณดังนี้

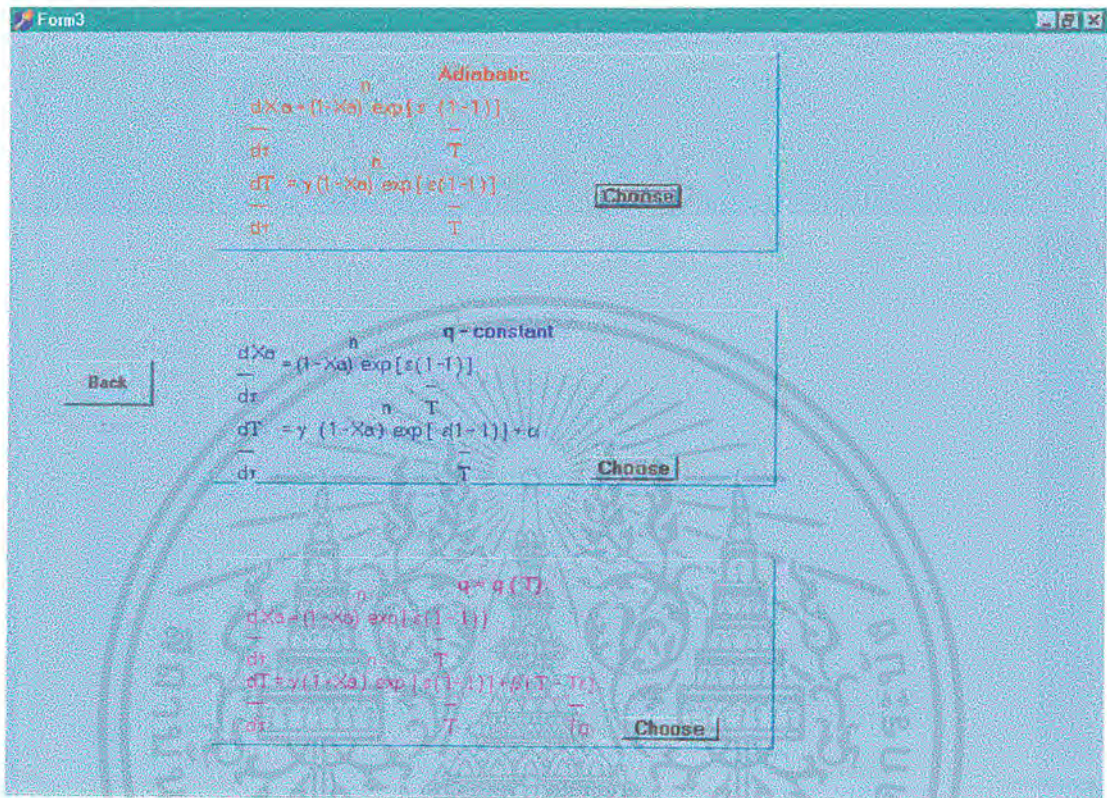
7.2.1 เลือกชนิดของระบบที่ต้องการคำนวณ ซึ่งมี 3 ลักษณะให้เลือก คือ

1. ระบบที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนความร้อน
2. ระบบที่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนด้วยฟลักซ์คงที่
3. ระบบที่มีการแลกเปลี่ยนความร้อนด้วยฟลักซ์ที่มีค่าสัมพันธ์กับอุณหภูมิของ

ระบบ

ลักษณะโปรแกรมที่ผู้ใช้สามารถเลือกชนิดของระบบได้ แสดงดังรูปที่ 7.2 และหากเลือกระบบต่างชนิดกัน ลักษณะของโปรแกรมที่ปรากฏจะต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.2 รูปแบบเบื้องต้นของโปรแกรมเพื่อให้ผู้ใช้เลือกลักษณะของระบบที่ใช้คำนวณ

ถ้าเลือกคำนวณระบบแบบที่ 1 โปรแกรมจะเปลี่ยนรูปไปยังหน้าจอแสดงผลการคำนวณต่อไป แต่ถ้าเลือกคำนวณปฏิกิริยาแบบที่ 2 หรือ 3 แล้ว จะต้องป้อนข้อมูลเพิ่มเติม ซึ่งได้แก่ค่า q หรือ U และค่า A_k ซึ่งก็ขึ้นกับชนิดปฏิกิริยา เพื่อนำไปคำนวณค่า α และ β ดังสมการ

$$\alpha = \frac{qA_k}{m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}} \quad (6.38)$$

หรือ

$$\beta = \frac{UA_k}{m_t C_p k_0 C_{A0}^{n-1}} \quad (6.44)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยลักษณะของโปรแกรมเมื่อเลือกคำนวณระบบชนิดที่ 2 และ 3 แสดงดังรูปที่ 7.3 และ 7.4 ตามลำดับ

The screenshot shows a software interface with three panels, each containing mathematical formulas and a 'Choose' button. The top panel is titled 'Arithmetic' and shows the formulas:

$$\frac{dX_a}{dr} = \frac{n}{(1-X_a) \exp[\alpha(1-1)]}$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{n}{(1-X_a) \exp[\alpha(1-1)]}$$

The middle panel is titled 'q - constant' and shows the formulas:

$$\frac{dX_a}{dr} = \frac{n}{(1-X_a) \exp[\alpha(1-1)]}$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{n}{(1-X_a) \exp[\alpha(1-1)]} + \alpha$$

Input fields for 'q' (62.8) and 'Ak' (1) are visible. A 'Back' button is on the left and a 'Continue' button is on the right.

The bottom panel is titled 'q = q(T)' and shows the formulas:

$$\frac{dX_a}{dr} = \frac{n}{(1-X_a) \exp[\alpha(1-1)]}$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{n}{(1-X_a) \exp[\alpha(1-1)]} + \alpha(T - T_0)$$

A 'Choose' button is at the bottom right.

รูปที่ 7.3 ลักษณะโปรแกรมเมื่อเลือกระบบชนิดที่ 2 ซึ่งต้องเพิ่มข้อมูลค่า q และ A_k

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Form3

Adiabatic:

$$\frac{dX_a}{dr} = \frac{n}{(1-X_a) \exp[s(1-1)]}$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{n}{T} \frac{\gamma(1-X_a) \exp[s(1-1)]}{T}$$

q - constant

$$\frac{dX_a}{dr} = \frac{n}{(1-X_a) \exp[s(1-1)]}$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{n}{T} \frac{\gamma(1-X_a) \exp[s(1-1)] + \alpha}{T}$$

$d = q(T)$

$u =$

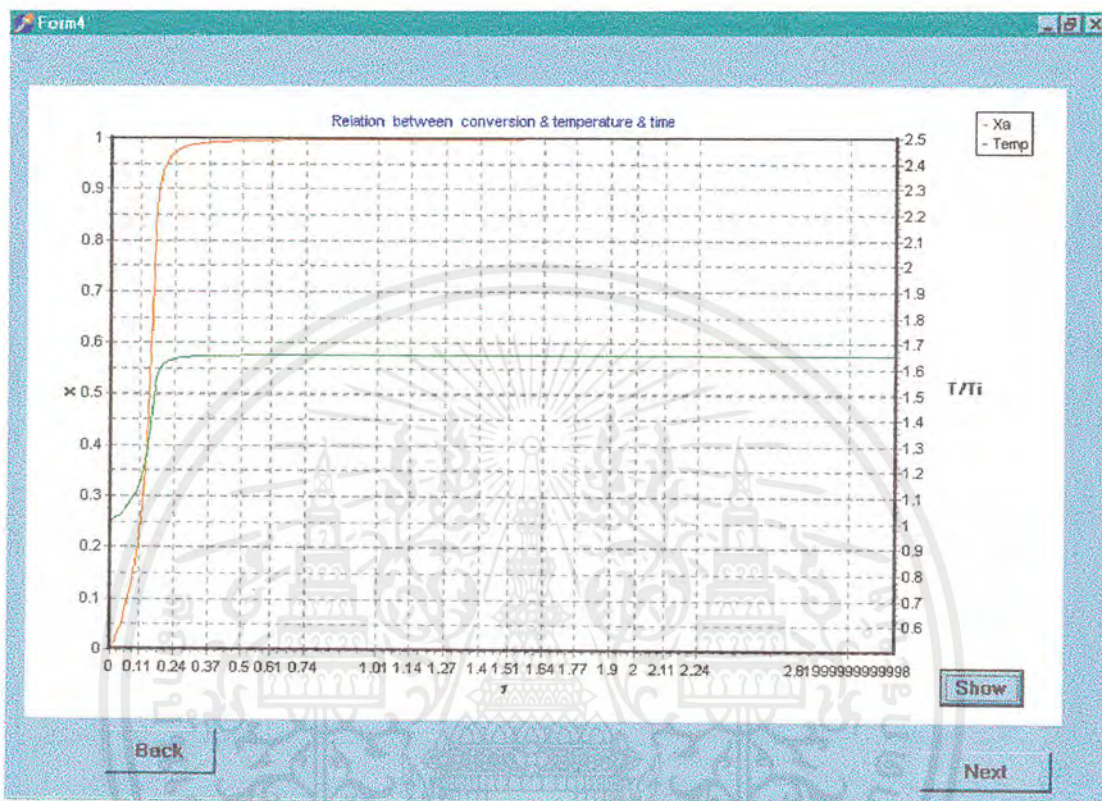
$A =$

$T_0 =$

รูปที่ 7.4 ลักษณะโปรแกรมเมื่อเลือกปฏิกิริยาชนิดที่ 3 ซึ่งต้องใช้ข้อมูล U และ A_k เพิ่มเติม

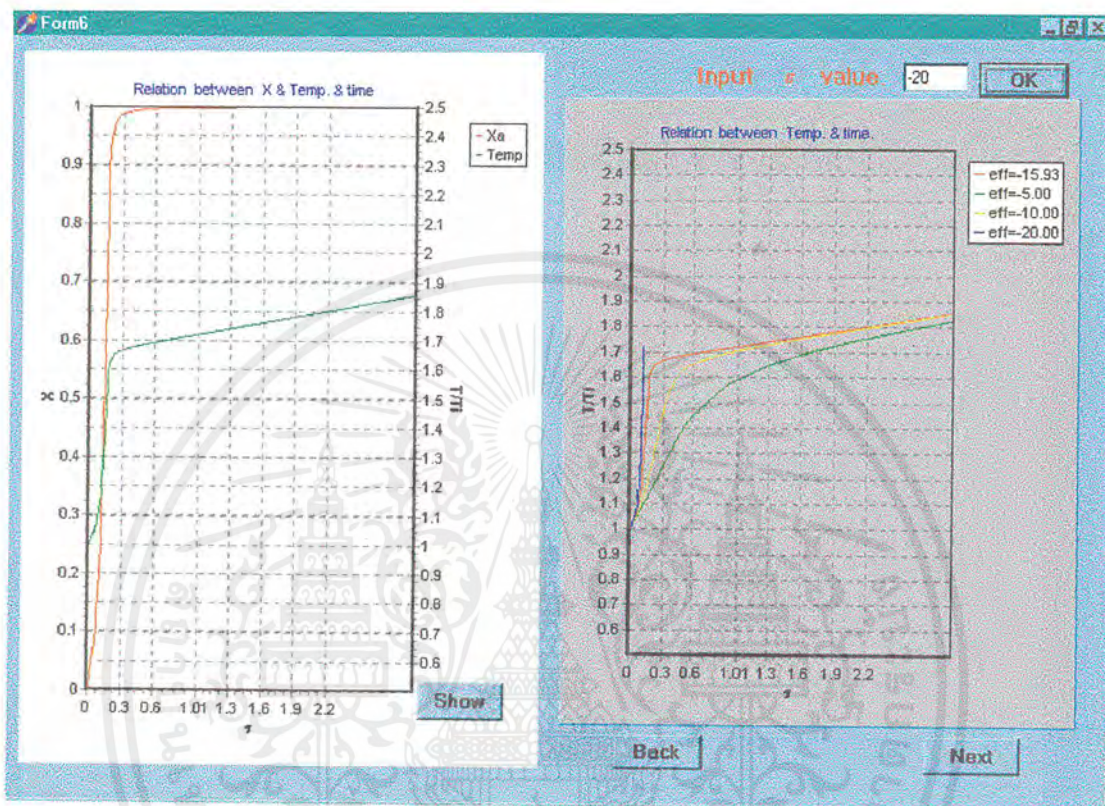
3. การแสดงผลการคำนวณค่าคอนเวอร์ชันและค่าอุณหภูมิ

ซึ่งจะแสดงเมื่อมีการกดปุ่มแสดงผล โดยผลการคำนวณค่าคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบทั้ง 3 ชนิดแสดงดังรูปที่ 7.5 กราฟด้านซ้ายมือรูปที่ 7.6 และ กราฟด้านซ้ายมือรูปที่ 7.7 ตามลำดับ



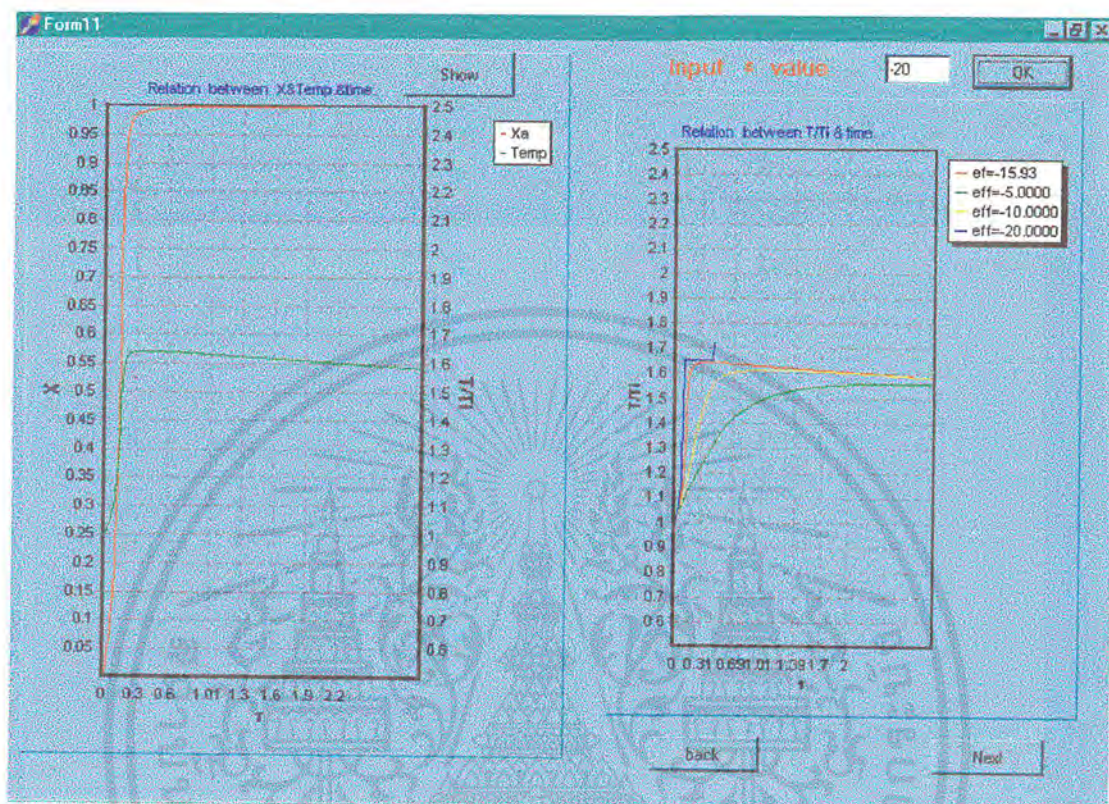
รูปที่ 7.5 ผลการคำนวณคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิเมื่อเป็นระบบชนิดที่ 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.6 ผลการคำนวณคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบ รวมทั้งผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบเมื่อค่า ϵ ของระบบเปลี่ยนแปลงไป โดยเป็นระบบชนิดที่ 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

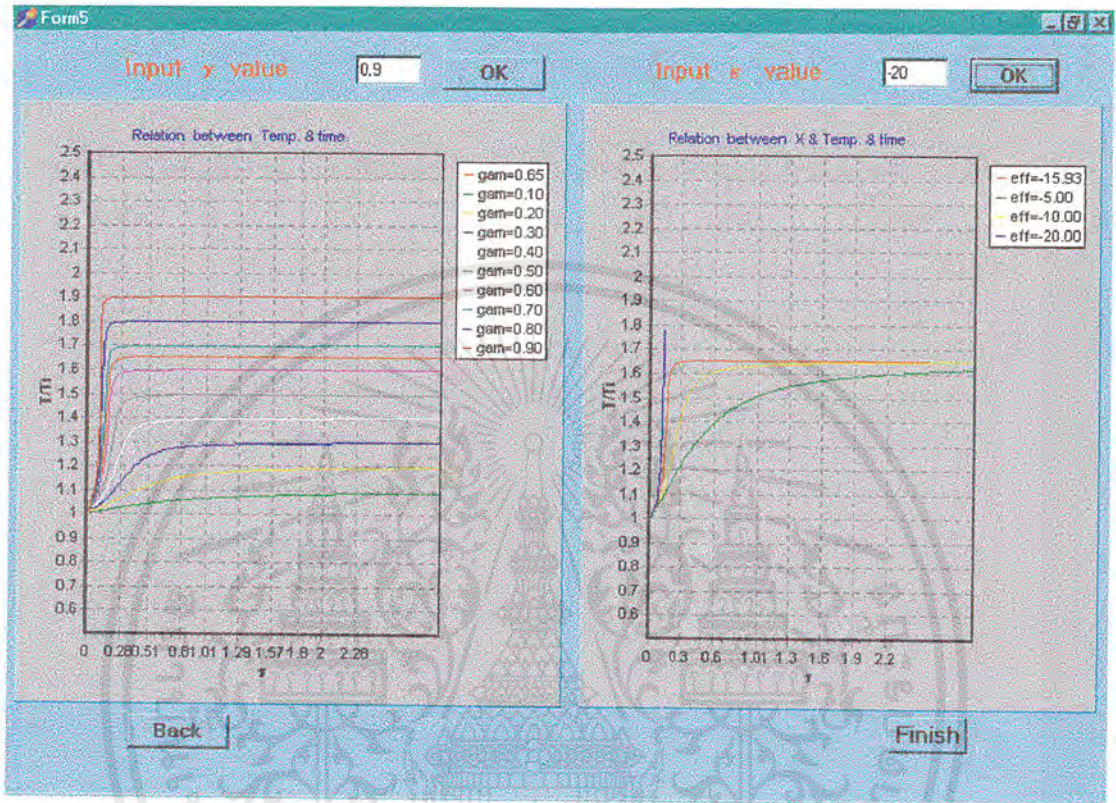


รูปที่ 7.7 ผลการคำนวณคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบ รวมทั้งผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบเมื่อค่า ε ของระบบเปลี่ยนแปลงไป โดยเป็นระบบชนิดที่ 3

7.3 การคำนวณอุณหภูมิของระบบเมื่อตัวแปรไร้หน่วย (ε , γ , α , β) เปลี่ยนแปลงไป

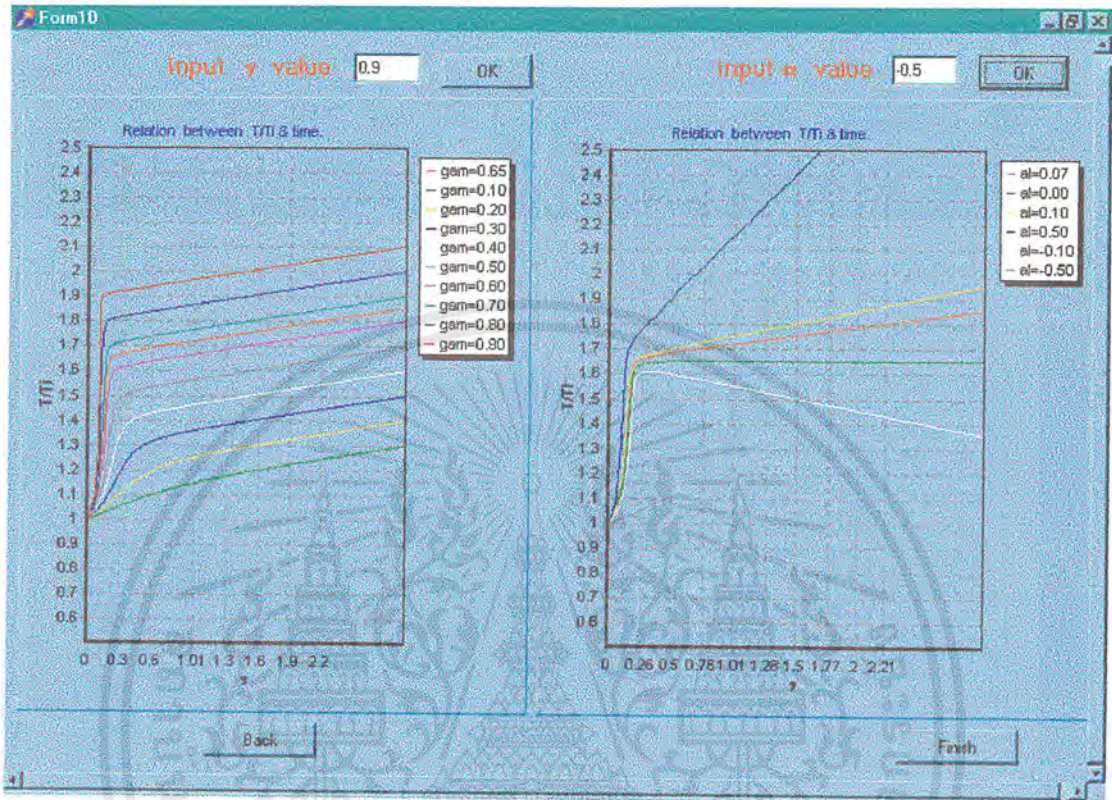
7.3.1 ในกรณีระบบชนิดที่ 1 สมการที่ใช้ในการคำนวณมีตัวแปรไร้หน่วยปรากฏอยู่เพียง 2 ตัว คือ ε และ γ ดังนั้นลักษณะกราฟที่ได้จากโปรแกรมจะมีเพียง 2 รูป คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.8 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบในกรณีระบบชนิดที่ 1 เมื่อค่า ϵ และ γ เปลี่ยนแปลง

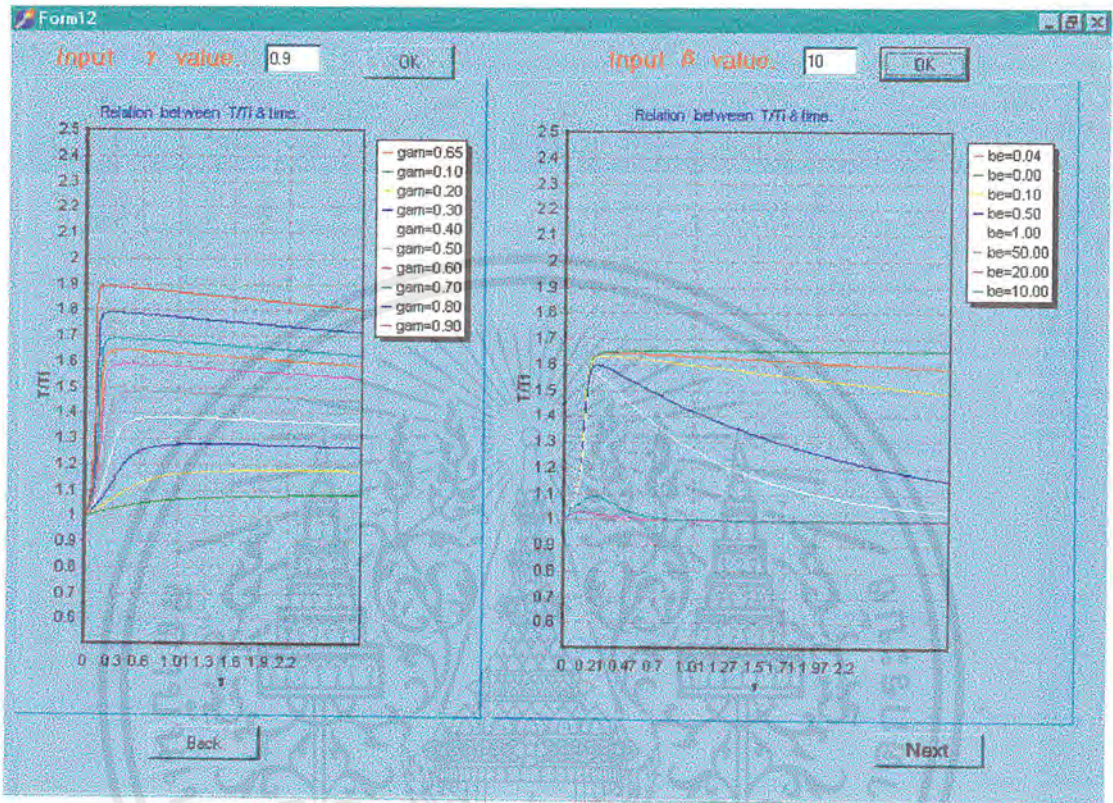
7.3.2 ในกรณีระบบชนิดที่ 2 สมการที่ใช้ในการคำนวณมีตัวแปรไร้หน่วยปรากฏอยู่ 3 ตัว คือ ϵ , γ และ α ดังนั้นลักษณะกราฟที่ได้จากโปรแกรมจะมี 3 รูป คือ รูปที่ 7.6 กราฟด้านขวามือ ซึ่งเป็นกราฟแสดงอุณหภูมิของระบบเมื่อ ϵ เปลี่ยนแปลงไป และรูปที่ 7.9 ซึ่งเป็นกราฟแสดงอุณหภูมิของระบบเมื่อ α และ β เปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 7.9 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบในกรณีระบบชนิดที่ 2 เมื่อค่า γ และ α เปลี่ยนแปลง

7.3.3 ในกรณีระบบชนิดที่ 3 สมการที่ใช้ในการคำนวณมีตัวแปรไร้หน่วยปรากฏอยู่ 3 ตัว เช่นกัน คือ ϵ , γ และ β ดังนั้นลักษณะกราฟที่ได้จากโปรแกรมจะมี 3 รูป คือ รูปที่ 7.7 กราฟด้านขวามือ ซึ่งเป็นกราฟแสดงอุณหภูมิของระบบเมื่อ ϵ เปลี่ยนแปลงไป และรูปที่ 7.10 ซึ่งเป็นกราฟแสดงอุณหภูมิของระบบเมื่อ γ และ β เปลี่ยนแปลงไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.10 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบในกรณีระบบชนิดที่ 3 เมื่อค่า γ และ β เปลี่ยนแปลงไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีลำดับการคำนวณดังนี้

7.4.1 การทดสอบระบบว่าจะมีแนวโน้มของการเกิด PAO หรือไม่

สามารถทดสอบได้โดยการสังเกตกราฟรูปที่ 7.10 ว่าที่ค่า β ใด ๆ จะมีค่าใดบ้างที่ทำให้ความชันของกราฟอนุกรมกับเวลานี้มีค่าเป็นบวกตลอดช่วงเวลาที่ใช้ หากระบบใดไม่มีแนวโน้มของการเกิดลักษณะเช่นนี้ แสดงว่าระบบนั้น ๆ จะไม่มีการเกิดปรากฏการณ์ PAO ในช่วงเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา

7.4.2 หากระบบใดมีแนวโน้มของการเกิด PAO จะสามารถสร้างกราฟ PAO Region ดังรูปที่ 6.1 ได้ดังนี้

7.4.2.1 กำหนดค่า $\gamma = \gamma_1$ แล้วสังเกตกราฟ 7.10 ดูว่ามีค่าใดบ้างที่เป็นขอบเขตของ PAO region เก็บค่าไว้ใช้ในการสร้างกราฟเป็นจุดที่ 1 คือ (γ_1, β_1)

7.4.2.2 เปลี่ยนค่าเป็น $\gamma = \gamma_2$ แล้วทำซ้ำกับข้อ 7.4.2.1 ก็จะได้ข้อมูลสร้างกราฟจุดที่ 2 คือ (γ_2, β_2)

7.4.2.3 เมื่อได้ข้อมูลเพียงพอ นำค่าเหล่านั้นไปสร้างกราฟรูป 6.1

บทที่ 8

สรุปและวิเคราะห์ผลการคำนวณ

จากโปรแกรมการคำนวณ จะพบว่ารูปแบบของกราฟที่ใช้ในการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างคอนเวอร์ชันของสาร (conversion, x) กับตัวแปรไร้หน่วยของอุณหภูมิและตัวแปรไร้หน่วยของเวลา จะสามารถสรุปลักษณะกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้ 6 รูปแบบ ดังนี้

8.1 ผลการคำนวณค่าคอนเวอร์ชันและอุณหภูมิของระบบ

จะแสดงผลเป็นกราฟซึ่งมี 3 แกน คือ มีแกน y จำนวน 2 แกน ได้แก่ คอนเวอร์ชันและตัวแปรไร้หน่วยอุณหภูมิ ส่วนแกน x เป็นแกนของตัวแปรไร้หน่วยเวลา การคำนวณจะใช้วิธีการคำนวณเชิงตัวเลข ประโยชน์ของกราฟนี้จะช่วยให้ผู้ปฏิบัติงานสามารถทราบเวลาที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ได้คอนเวอร์ชันตามที่ต้องการ ซึ่งในโปรแกรมได้ประยุกต์ให้ใช้ได้กับปฏิกิริยาทุกอันดับ

ในส่วนของความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเวลา จะทำให้ผู้ใช้งานทราบถึงเวลาที่เครื่องปฏิกรณ์จะมีความไม่ปลอดภัยจากค่าอุณหภูมิที่สูงขึ้น ผู้ใช้งานจะสามารถหลีกเลี่ยงช่วงเวลาที่น่าจะทำให้เกิดการ runaway ได้

8.2 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบเมื่อค่า ε เปลี่ยนแปลง

แสดงผลการคำนวณเป็นกราฟที่มี 2 แกน โดยแกน y เป็นแกนของตัวแปรไร้หน่วยอุณหภูมิและแกน x เป็นแกนของตัวแปรไร้หน่วยเวลา โดยผู้ใช้งานจะสามารถเลือกเปลี่ยนแปลงค่า ε เพื่อทราบค่าอุณหภูมิที่เวลาใด ๆ ได้

เนื่องจากค่า ε นี้ประกอบด้วยตัวแปร E_a , R (ค่าคงที่ก๊าซ) และ T_0 ซึ่งโดยทั่วไปแล้วค่า E_a ของปฏิกิริยาใด ๆ เป็นค่าคงที่ และค่า R ก็เป็นค่าคงที่เช่นเดียวกัน เมื่อค่า ε เปลี่ยนแปลงไป ก็คือการเปลี่ยนค่า T_0 นั่นเอง ดังนั้น กราฟนี้จึงสามารถนำไปใช้ในการประยุกต์หาค่าอุณหภูมิเริ่มต้นของสารที่เหมาะสมที่สุด เพื่อหลีกเลี่ยงการทำให้เกิดการ runaway ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 7.6 7.7 และ 7.8 จะพบว่า เมื่อ ε มีค่าเป็นลบมากขึ้น ($\varepsilon = -15, -20$) อุณหภูมิของระบบที่เวลาเดียวกันจะมีค่าสูงกว่าในกรณีที่ ε มีค่าเป็นลบน้อยกว่า ($\varepsilon = -5, -10$) ค่า ε ที่เป็นลบมากขึ้นหมายถึงค่า T_0 ของระบบนั้นลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาที่ใช้เป็นตัวอย่าง การคำนวณเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน หากใช้อุณหภูมิเริ่มต้นสูง ก็จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไป ได้ไม่ทันัก อุณหภูมิของระบบจึงต่ำ ดังนั้นในระบบที่มีค่า ε เป็นลบมาก ๆ ก็จะมีอุณหภูมิสูงกว่า ในระบบที่มีค่า ε เป็นลบน้อย ๆ

8.3 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบเมื่อค่า γ เปลี่ยนแปลง

แสดงผลการคำนวณเป็นกราฟลักษณะเช่นเดียวกับกราฟแสดงผลในหัวข้อ 8.2 เพียงแต่ เป็นการเปลี่ยนแปลงค่า γ

จากสมการ

$$\gamma = \frac{N_{A0}(-\Delta H_R)}{m_t C_p T_0} = \frac{W_{A0}(-\Delta H_R)}{MW_A C_p T_0} \quad (8.1)$$

จะพบว่าในปฏิกิริยาใด ๆ ในช่วงอุณหภูมิแคบ ๆ เช่น 100°C ค่า ΔH_R และ C_p จะมีค่าค่อนข้างคงที่ การเปลี่ยนแปลงค่า γ จึงเปรียบเหมือนกับการเปลี่ยนค่า $\frac{W_{A0}}{m_t C_p T_0}$ และเนื่องจากค่า มวลโมเลกุลของสารใด ๆ เป็นค่าคงที่ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงค่า γ ก็คือการเปลี่ยนแปลงค่าอัตรา ส่วนของสัดส่วนโมลของ A ต่ออุณหภูมิที่เวลาเริ่มต้นนั่นเอง

ลักษณะการใช้ประโยชน์จากกราฟนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ข้อ คือ

8.3.1 ในกรณีที่ทราบอุณหภูมิเริ่มต้นที่เหมาะสมสมจากกราฟของหัวข้อ 8.2 แล้ว จะทำให้ทราบค่าสัดส่วนโมลที่เหมาะสม ที่จะไม่ก่อให้เกิดช่วงอุณหภูมิที่ไม่ปลอดภัยต่อเครื่องปฏิกรณ์

8.3.2 ในกรณีที่มีการกำหนดสัดส่วนโมล A เอาไว้แล้ว จะสามารถใช้กราฟนี้หาค่าอุณหภูมิเริ่มต้นที่เหมาะสม ที่จะไม่ก่อให้เกิดช่วงอุณหภูมิที่ไม่ปลอดภัยต่อเครื่องปฏิกรณ์

จากกราฟ 7.8 7.10 และ 7.12 จะสังเกตได้ว่า ที่เวลาเดียวกัน อุณหภูมิของระบบที่มีค่า γ มากกว่า จะสูงกว่าระบบที่มีค่า γ ต่ำกว่า เนื่องจากยิ่งค่าสัดส่วนโมลมาก จะยิ่งทำให้

โอกาสการเกิดปริมาณสารตั้งต้นตกค้างจากการทำปฏิกิริยามาก จะยิ่งทำให้อุณหภูมิของระบบมีความไม่เสถียรมาก โอกาสการเกิด runaway สูง

8.4 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ เมื่อค่า α เปลี่ยนแปลง

แสดงผลเป็นกราฟลักษณะเช่นเดียวกับกราฟ 8.2 เพียงแต่เป็นการเปลี่ยนแปลงค่า α จากสมการ

$$\alpha = \frac{qA_k}{m_t C_p T_0 k_0 C_{A0}^{n-1}} \quad (6.38)$$

ในปฏิกิริยาใด ๆ ค่า C_p, k_0 และ n เป็นค่าคงที่ ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงค่า α ก็คือการเปลี่ยนแปลงค่า qA_k ซึ่งจุดประสงค์หลักเบื้องต้นของกราฟนี้จะต่างจากกราฟอื่น ๆ ที่กล่าวมา คือ การนำกราฟนี้ใช้ประโยชน์ในการช่วยออกแบบเครื่องมือที่ใช้ถ่ายเทความร้อนออกจากระบบ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิด runaway

ดังนั้น ในกรณีนี้ ผู้ใช้จะต้องกำหนดค่ามวลรวม อุณหภูมิเริ่มต้น และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น A ที่แน่นอน ก่อนจะทำการดำเนินปฏิกิริยา เพื่อให้สามารถคำนวณค่า qA_k ที่เหมาะสมได้ ซึ่งค่านี้จะนำมาใช้ในการคำนวณจุดที่เหมาะสม (optimum) ระหว่าง q กับ A_k ที่จะทำให้เกิดค่าใช้จ่ายน้อยที่สุด

8.5 ผลการคำนวณอุณหภูมิของระบบ เมื่อค่า β เปลี่ยนแปลง

จากนิยามของ

$$\beta = \frac{UA_k}{m_t C_p k_0 C_{A0}^{n-1}} \quad (6.44)$$

นิยามของค่า β คล้ายกับ α ต่างกันเพียงเปลี่ยนค่า q เป็นค่า U เท่านั้น แต่ลักษณะของเครื่องถ่ายเทความร้อนที่ใช้ในกรณีนี้จะแตกต่างจากกรณี 8.4 เพราะค่าพลังงานความร้อนที่ถ่ายเทจะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิของระบบ เพราะฉะนั้นจุดประสงค์หลักเบื้องต้นของกราฟนี้ก็ คือ การ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประยุกต์เพื่อช่วยออกแบบเครื่องมือถ่ายเทพลังงานความร้อนเหล่านี้ โดยจะเป็นตัวกำหนดค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่เหมาะสม ทำให้เลือกวัสดุที่เหมาะสมมาใช้งานได้ นอกจากนี้กราฟนี้ยังเป็นตัวแสดงความสัมพันธ์เพื่อใช้ในการหาค่าขอบเขตของกราฟการเกิดปรากฏการณ์ PAO ด้วย

จากกราฟ 7.10 จะพบว่าที่เวลาเดียวกัน อุณหภูมิของระบบที่มีค่า β เป็นลบสูงกว่า จะมีต่ำกว่าระบบที่มีค่า β เป็นลบต่ำกว่า เนื่องจากค่า β ที่เป็นลบสูงกว่าแสดงถึงการถ่ายเทความร้อนออกจากระบบได้ดีกว่า

8.6 ผลการคำนวณ PAO region

หลักการของการสร้างกราฟนี้ได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 7 จากกราฟจะทำให้ผู้ใช้สามารถทราบสถานะการปฏิบัติงานที่ปลอดภัยได้ โดยไม่ต้องใช้หัวข้อ 8.5



รายการอ้างอิง

1. P.N. Shattatt. Handbook of Batch Process Design. 1st ed. Blackie Academic & Professional of Chapman & Hall. 1997.
2. สมชาย ไอลสุวรรณ. จลนพลศาสตร์วิศวกรรมเคมี. โรงพิมพ์ไฉทอง. 2532.
3. A. Benuzzi, J.M. Zaldivar. Safety of Chemical Batch Reactions and Storage Tanks. Kluwer Academic Publishers. 1991.
4. Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff. Chemical Reactor Analysis and Design. 2nd ed. John Wiley & Sons. 1990.
5. Hua Wu, Massimo Morbidelli, Arind Varma. Pseudo-Adiabatic Operation and Runaway in Tubular Reactors. AIChE Journal Volume 44 No.5 May 1998. 1157.
6. Carl L. Yaws. Chemical Properties Handbook. McGraw-Hill. 1999.
7. Steven C. Chapra, Raymond P. Canale. Numerical Methods for Engineering. 3rd ed. McGraw Hill. 1998.
8. Ervin Kreyszig. Advanced Engineering Mathematics. 8th ed. John Wiley & Sons. 1999.
9. Arthur A. Frost, Ralph G Pearson. Kinetics And Mechanism. John Wiley & Sons, Inc. 1961.
10. Howard F. Rase. Chemical Reactor Design for Process Plants. John Wiley & Sons Inc. 1977.
11. H. SCOTT Fogler. Elements of Chemical Reaction Engineering. 2nd ed. Prentice Hall International Series. 1992.
12. J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 5th ed. McGraw Hill Internationals. 1996.
13. K.G. Denbigh, J.C.R Turner. Chemical Reactor Theory. 2nd ed. University Printing House. Cambridge. 1972.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

14. Octave Levenspiel. Chemical Reaction Engineering. 3rd ed. John Wiley & Sons. 1999.
15. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , Volume 10 Ethanolamines and Propanolamines to Fibers , 4. Synthetic Organic. 5th edition. VCH verlagsgesellschaft mbH , D-6940 weinheim (Federal Republic of Germany). 1987.
16. กนก กุศลมาลย์นุกูล, ไกรวุฒิ มั่นเสถียรสิน. คู่มือการเขียนโปรแกรม delphi 4. พิมพ์ครั้งที่ 2. Success Media Company.,Ltd.
17. นุกูล กระจาย. การเขียนโปรแกรมแบบวิซวลด้วย Delphi4. ซีเอ็ดดูเคชั่น จำกัด (มหาชน). 2542.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การแก้ปัญหาระบบสมการเชิงอนุพันธ์โดยวิธีเชิงตัวเลข

1. The 4th order of Runge-Kutta Method [7]

พิจารณาระบบสมการ

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y, z)$$

$$\frac{dz}{dx} = g(x, y, z)$$

เงื่อนไขเริ่มต้น $y(x_0) = y_0$ และ $z(x_0) = z_0$ จะสามารถหาคำตอบของสมการโดยอาศัย

The 4th order Runge-Kutta ได้ดังนี้

$$y_n = y_{n-1} + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

$$z_n = z_{n-1} + \frac{1}{6}(m_1 + 2m_2 + 2m_3 + m_4)$$

$$\text{เมื่อ } k_1 = \Delta x \cdot f(x_{n-1}, y_{n-1}, z_{n-1})$$

$$k_2 = \Delta x \cdot f\left(x_{n-1} + \frac{1}{2}\Delta x, y_{n-1} + \frac{1}{2}k_1, z_{n-1} + \frac{1}{2}m_1\right)$$

$$k_3 = \Delta x \cdot f\left(x_{n-1} + \frac{1}{2}\Delta x, y_{n-1} + \frac{1}{2}k_2, z_{n-1} + \frac{1}{2}m_2\right)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$k_3 = \Delta x \cdot f(x_{n-1} + \Delta x, y_{n-1} + k_2, z_{n-1} + m_2)$$

$$m_1 = \Delta x \cdot g(x_{n-1}, y_{n-1}, z_{n-1})$$

$$m_2 = \Delta x \cdot g(x_{n-1} + \frac{1}{2} \Delta x, y_{n-1} + \frac{1}{2} k_1, z_{n-1} + \frac{1}{2} m_1)$$

$$m_3 = \Delta x \cdot g(x_{n-1} + \frac{1}{2} \Delta x, y_{n-1} + \frac{1}{2} k_2, z_{n-1} + \frac{1}{2} m_2)$$

$$m_4 = \Delta x \cdot g(x_{n-1} + \Delta x, y_{n-1} + k_3, z_{n-1} + m_3)$$

เมื่อ Δx คือ การแบ่งช่วงของค่า τ ในสมการเชิงอนุพันธ์ เพื่อให้การคำนวณมีความถูกต้อง

$f(x, y, z)$ คือ สมการความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระและตัวแปรตามของสมการเชิงอนุพันธ์สมการแรก ซึ่งในที่นี้คือสมการความสัมพันธ์ระหว่าง τ กับ x_1 และ Γ ของสมการเชิงอนุพันธ์ $\frac{dx_1}{d\tau}$

$g(x, y, z)$ คือ สมการความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระและตัวแปรตามของสมการเชิงอนุพันธ์สมการที่ 2 ซึ่งในที่นี้คือ สมการความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร τ กับ x_1 และ Γ ของสมการ $\frac{d\Gamma}{d\tau}$

2. Runge-Kutta-Fehlberg Method(RKF) [8]

พิจารณาระบบสมการ

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y, z)$$

$$\frac{dz}{dx} = g(x, y, z)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อกำหนดเงื่อนไขเริ่มต้น $y(x_0) = y_0$ และ $z(x_0) = z_0$ จะสามารถหาคำตอบของสมการโดยอาศัย RKF ได้ดังนี้

$$y_n = y_{n-1} + \gamma_1 k_1 + \gamma_2 k_2 + \dots + \gamma_6 k_6$$

$$z_n = z_{n-1} + \gamma_1 m_1 + \gamma_2 m_2 + \dots + \gamma_6 m_6$$

เมื่อ $\gamma = [\gamma_1 \dots \gamma_6]$

$$\gamma = \begin{bmatrix} 16 & 0 & 6656 & 28561 & -9 & 2 \\ 36 & 0 & 12825 & 56430 & 50 & 55 \end{bmatrix}$$

และ $k_1 = \Delta x \cdot f(x_{n-1}, y_{n-1}, z_{n-1})$

$$k_2 = \Delta x \cdot f\left(x_{n-1} + \frac{1}{4} \Delta x, y_{n-1} + \frac{1}{4} k_1, z_{n-1} + \frac{1}{4} m_1\right)$$

$$k_3 = \Delta x \cdot f\left(x_{n-1} + \frac{3}{8} \Delta x, y_{n-1} + \frac{3}{32} k_1 + \frac{9}{32} k_2, z_{n-1} + \frac{3}{32} m_1 + \frac{9}{32} m_2\right)$$

$$k_4 = \Delta x \cdot f\left(x_{n-1} + \frac{12}{13} \Delta x, y_{n-1} + \frac{1932}{2197} k_1 - \frac{7200}{2197} k_2 + \frac{7296}{2197} k_3,$$

$$z_{n-1} + \frac{1932}{2197} m_1 - \frac{7200}{2197} m_2 + \frac{7296}{2197} m_3\right)$$

$$k_5 = \Delta x \cdot f\left(x_{n-1} + \Delta x, y_{n-1} + \frac{439}{216} k_1 - 8k_2 + \frac{3680}{513} k_3 - \frac{845}{4104} k_4,$$

$$z_{n-1} + \frac{439}{216} m_1 - 8m_2 + \frac{3680}{513} m_3 - \frac{845}{4104} m_4\right)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$k_6 = \Delta x \cdot f(x_{n-1} + \frac{1}{2}\Delta x, y_{n-1} - \frac{8}{27}k_1 + 2k_2 - \frac{3544}{2565}k_3 + \frac{1859}{4104}k_4 - \frac{11}{40}k_5, z_{n-1} - \frac{8}{27}m_1 + 2m_2 - \frac{3544}{2565}m_3 + \frac{1859}{4104}m_4 - \frac{11}{40}m_5)$$

$$m_1 = \Delta x \cdot g(x_{n-1}, y_{n-1}, z_{n-1})$$

$$m_2 = \Delta x \cdot g(x_{n-1} + \frac{1}{4}\Delta x, y_{n-1} + \frac{1}{4}k_1, z_{n-1} + \frac{1}{4}m_1)$$

$$m_3 = \Delta x \cdot g(x_{n-1} + \frac{3}{8}\Delta x, y_{n-1} + \frac{3}{32}k_1 + \frac{9}{32}k_2, z_{n-1} + \frac{3}{32}m_1 + \frac{9}{32}m_2)$$

$$m_4 = \Delta x \cdot g(x_{n-1} + \frac{12}{13}\Delta x, y_{n-1} + \frac{1932}{2197}k_1 - \frac{7200}{2197}k_2 + \frac{7296}{2197}k_3, z_{n-1} + \frac{1932}{2197}m_1 - \frac{7200}{2197}m_2 + \frac{7296}{2197}m_3)$$

$$m_5 = \Delta x \cdot g(x_{n-1} + \Delta x, y_{n-1} + \frac{439}{216}k_1 - 8k_2 + \frac{3680}{513}k_3 - \frac{845}{4104}k_4, z_{n-1} + \frac{439}{216}m_1 - 8m_2 + \frac{3680}{513}m_3 - \frac{845}{4104}m_4)$$

$$m_6 = \Delta x \cdot g(x_{n-1} + \frac{1}{2}\Delta x, y_{n-1} - \frac{8}{27}k_1 + 2k_2 - \frac{3544}{2565}k_3 + \frac{1859}{4104}k_4 - \frac{11}{40}k_5, z_{n-1} - \frac{8}{27}m_1 + 2m_2 - \frac{3544}{2565}m_3 + \frac{1859}{4104}m_4 - \frac{11}{40}m_5)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ Δx คือ การแบ่งช่วงของค่า τ ในสมการเชิงอนุพันธ์ เพื่อให้การคำนวณมีความถูกต้อง

$f(x, y, z)$ คือ สมการความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระและตัวแปรตามของสมการเชิงอนุพันธ์สมการแรก ซึ่งในที่นี้คือสมการความสัมพันธ์ระหว่าง τ กับ x_1 และ Γ ของสมการเชิงอนุพันธ์ $\frac{dx_1}{d\tau}$

$g(x, y, z)$ คือ สมการความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระและตัวแปรตามของสมการเชิงอนุพันธ์สมการที่ 2 ซึ่งในที่นี้คือ สมการความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร τ กับ x_2 และ Γ ของสมการ $\frac{d\Gamma}{d\tau}$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ความจุความร้อนของก๊าซและของเหลว

ตารางที่ 1 ความจุความร้อนของก๊าซ [6]

$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$ (C_p - joule/(mol K), T - K)

FORMULA	NAME	A	B	C	D	E	TMIN	TMAX
Ag	SILVER	20.794	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	298	6000
AgCl	SILVER CHLORIDE	32.931	1.3917E-02	-1.6486E-05	5.4479E-09	-1.5693E-12	298	2000
AgI	SILVER IODIDE	35.710	5.3212E-03	-6.3035E-06	3.2301E-09	-6.0004E-13	298	2000
Al	ALUMINUM	21.636	-1.3303E-03	7.3647E-07	-1.7803E-10	1.6481E-14	298	6000
AlB3H12	ALUMINUM BOROHYDRIDE							
AlBr3	ALUMINUM BROMIDE	39.535	2.0117E-01	-3.2271E-04	2.2542E-07	-5.7081E-11	100	1500
AlCl3	ALUMINUM CHLORIDE	34.535	2.0117E-01	-3.2271E-04	2.2542E-07	-5.7081E-11	100	1500
AlF3	ALUMINUM FLUORIDE	48.884	4.9935E-02	-2.4534E-05	4.8689E-09	-3.3559E-13	200	6000
AlI3	ALUMINUM IODIDE	69.896	2.1051E-02	-1.0811E-05	2.2023E-09	-1.5440E-13	200	6000
Al2O3	ALUMINUM OXIDE							
Al2S3O12	ALUMINUM SULFATE							
Ar	ARGON	20.786	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	100	1500
As	ARSENIC	20.720	5.2598E-05	9.7228E-08	-1.9217E-11	1.3200E-15	298	6000
AsBr3	ARSENIC TRIBROMIDE	68.784	5.9075E-02	-6.9453E-05	3.5616E-08	-6.6261E-12	298	2000
AsCl3	ARSENIC TRICHLORIDE	63.784	5.9075E-02	-6.9453E-05	3.5616E-08	-6.6261E-12	298	2000
AsF3	ARSENIC TRIFLUORIDE	39.648	1.2752E-01	-1.4842E-04	7.6110E-08	-1.4160E-11	298	2000
AsF5	ARSENIC PENTAFLUORIDE	74.312	1.2752E-01	-1.4842E-04	7.6110E-08	-1.4160E-11	298	2000
AsH3	ARSINE	31.578	2.2579E-04	1.2295E-04	-1.3416E-07	4.1378E-11	80	1500
AsI3	ARSENIC TRIIODIDE	76.357	2.1205E-02	-2.5214E-05	1.2920E-08	-2.4001E-12	298	2000
As2O3	ARSENIC TRIOXIDE							
At	ASTATINE							
Au	GOLD	20.956	-1.3652E-03	1.6529E-06	-3.2668E-10	2.2440E-14	298	6000
B	BORON	20.811	-4.4781E-05	3.5076E-08	-1.4447E-11	2.2709E-15	200	6000
BBr3	BORON TRIBROMIDE	28.762	1.4855E-01	-2.0938E-04	1.3632E-07	-3.3271E-11	298	1500
BCl3	BORON TRICHLORIDE	24.444	1.9076E-01	-2.6142E-04	1.6457E-07	-3.8875E-11	100	1500
BF3	BORON TRIFLUORIDE	22.487	1.1814E-01	-8.7099E-05	2.2344E-08	1.2182E-13	100	1500
BH2CO	BORINE CARBONYL	-2.568	1.7067E-01	-6.8997E-05	1.2108E-08	-7.6892E-13	298	1500
BH3O3	BORIC ACID	33.718	1.1026E-01	1.1706E-05	-6.4763E-06	2.3670E-11	100	1500
B2D6	DEUTERODIBORANE	21.184	1.7067E-01	-6.8997E-05	1.2108E-08	-7.6892E-13	100	6000
B2H5Br	DIBORANE HYDROBROMIDE	31.932	1.7067E-01	-6.8997E-05	1.2108E-08	-7.6892E-13	100	6000
B2H6	DIBORANE	19.984	1.7067E-01	-6.8997E-05	1.2108E-08	-7.6892E-13	100	6000
B3N3H6	BORINE TRIAMINE	-38.941	6.0750E-01	-5.9547E-04	3.0827E-07	-6.4789E-11	298	1500
B4H10	TETRABORANE	-66.873	5.6949E-01	-3.3162E-04	5.6690E-08	7.8563E-12	298	1500
B5H9	PENTABORANE	-48.121	5.6949E-01	-3.3162E-04	5.6690E-08	7.8563E-12	298	1500
B5H11	TETRAHYDRO-PENTABORANE	-47.121	5.6949E-01	-3.3162E-04	5.6690E-08	7.8563E-12	298	1500
B10H14	DECABORANE							
Ba	BARIIUM	22.141	-3.5147E-04	1.3612E-06	-2.6903E-10	1.8490E-14	298	6000
Be	BERYLLIUM	20.492	1.2418E-03	-1.1098E-06	3.0261E-10	-1.7385E-14	200	6000
BeB2H6	BERYLLIUM BOROHYDRIDE							
BeBr2	BERYLLIUM BROMIDE	49.193	1.9295E-02	-9.5080E-06	1.8903E-09	-1.3044E-13	200	6000
BeCl2	BERYLLIUM CHLORIDE	44.579	2.5358E-02	-1.2328E-05	2.4319E-09	-1.6699E-13	200	6000
BeF2	BERYLLIUM FLUORIDE	36.836	3.4492E-02	-1.6319E-05	3.1695E-09	-2.1551E-13	200	6000
BeI2	BERYLLIUM IODIDE	51.249	1.6602E-02	-8.2631E-06	1.6524E-09	-1.1446E-13	200	6000
Bi	BISMUTH	20.794	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	298	3000
BiBr3	BISMUTH TRIBROMIDE							
BiCl3	BISMUTH TRICHLORIDE	66.210	7.9478E-02	-1.5111E-04	1.3058E-07	-4.2429E-11	298	1000
BiF5	BROMINE PENTAFLUORIDE	27.183	3.9339E-01	-5.9604E-04	4.0800E-07	-1.0308E-10	298	1500
Br2	BROMINE	27.169	4.9172E-02	-8.5027E-05	6.2796E-08	-1.6556E-11	100	1500
C	CARBON	21.069	-7.9119E-04	5.0895E-07	-6.9132E-11	2.7021E-15	298	6000
CCl2O	PHOSGENE	20.747	1.7972E-01	-7.3242E-04	1.4224E-07	-3.3087E-11	100	1500
CF2O	CARBONYL FLUORIDE	23.640	8.9853E-02	-2.4575E-05	-2.8140E-08	1.4023E-11	100	1500
CH4N2O	UREA	24.855	1.4437E-01	3.8088E-05	-1.1007E-07	3.9161E-11	150	1500
CH4N2S	THIOUREA	21.530	2.2204E-01	-1.7193E-04	7.4203E-08	-1.3867E-11	273	1500
CNBr	CYANOGEN BROMIDE	31.562	7.7372E-02	-1.0251E-04	7.0456E-08	-1.8400E-11	298	1500
CNCl	CYANOGEN CHLORIDE	21.270	1.1915E-01	-1.6822E-04	1.1457E-07	-2.9210E-11	100	1500
CNF	CYANOGEN FLUORIDE	26.132	7.5092E-02	-8.3145E-05	4.9592E-08	-1.1885E-11	298	1500
CO	CARBON MONOXIDE	29.556	-6.5807E-03	2.0130E-05	-1.2227E-08	2.2617E-12	60	1500
CO2	CARBON DIOXIDE	20.913	9.2794E-02	-9.7014E-05	5.0943E-08	-1.0615E-11	100	1500
CO2s	CARBON DIOXIDE (SOLID)	21.912	9.2794E-02	-9.7014E-05	5.0943E-08	-1.0615E-11	100	1500
CS2	CARBON DISULFIDE	27.437	4.2315E-02	-1.9555E-05	3.9968E-09	-2.9872E-13	50	5000
CSeS	CARBON SELENIOSULFIDE	20.461	1.2299E-01	-1.6184E-04	1.0199E-07	-2.4444E-11	100	1500
CSeS	CARBON SELENIOSULFIDE	21.461	1.2299E-01	-1.6184E-04	1.0199E-07	-2.4444E-11	100	1500
C2N2	CYANOGEN	32.265	1.1687E-01	-1.4171E-04	9.2703E-08	-2.3760E-11	298	1500
C3S2	CARBON SUBSULFIDE							

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 ความจุความร้อนของของเหลว [6]

FORMULA	NAME	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$				$(C_p - \text{joule/(mol K)}, T - K)$		
		A	B	C	D	TMIN	TMAX	$C_p @ 25\text{ C}$
C5H8O2	ALLYL ACETATE	114.963	5.2345E-01	-1.6371E-03	2.4946E-06	139	503	191.62
C5H8O2	ETHYL ACRYLATE	66.535	9.1312E-01	-2.7675E-03	3.5431E-06	203	498	186.67
C5H8O2	METHYL METHACRYLATE	42.365	1.0787E+00	-3.1551E-03	3.7759E-06	226	506	183.58
C5H8O2	VINYL PROPIONATE	64.575	8.7548E-01	-2.6832E-03	3.4751E-06	201	491	179.18
C5H8O3	2-HYDROXYETHYL ACRYLATE	112.540	7.7899E-01	-2.0092E-03	2.2917E-06	214	596	226.93
C5H8O3	LEVULINIC ACID	41.840	1.4153E+00	-3.1901E-03	2.8584E-06	309	651	---
C5H8O3	METHYL ACETOACETATE	127.150	5.1044E-01	-1.3794E-03	1.6579E-06	194	578	200.66
C5H8O4	GLUTARIC ACID	-10.226	1.7285E+00	-3.4237E-03	2.6321E-06	372	726	---
C5H9N	VALERONITRILE	100.491	6.2946E-01	-1.8110E-03	2.3635E-06	178	543	189.82
C5H9NO	n-BUTYL ISOCYANATE	24.141	1.1425E+00	-3.3850E-03	4.3837E-06	201	511	180.06
C5H9NO	N-METHYL-2-PYRROLIDONE	80.326	6.3684E-01	-1.4931E-03	1.5017E-06	250	652	177.27
C5H9NO4	L-GLUTAMIC ACID	---	---	---	---	---	---	---
C5H10	CYCLOPENTANE	49.998	5.3894E-01	-1.7696E-03	2.5053E-06	180	461	119.78
C5H10	2-METHYL-1-BUTENE	77.452	5.7879E-01	-2.1473E-03	3.6555E-06	137	419	156.02
C5H10	2-METHYL-2-BUTENE	74.305	5.8384E-01	-2.1386E-03	3.5676E-06	140	424	152.82
C5H10	3-METHYL-1-BUTENE	90.005	3.9777E-01	-1.5462E-03	2.9909E-06	106	405	150.42
C5H10	1-PENTENE	88.892	4.2198E-01	-1.5803E-03	2.9790E-06	109	418	153.18
C5H10	cis-2-PENTENE	80.445	4.9493E-01	-1.8139E-03	3.2037E-06	123	428	151.67
C5H10	trans-2-PENTENE	81.528	5.2108E-01	-1.9000E-03	3.2213E-06	134	428	153.37
C5H10Br2	2,3-DIBROMO-2-METHYLBUTANE	180.601	-1.7099E-01	4.3932E-04	---	---	---	---
C5H10Cl2	1,5-DICHLOROPENTANE	109.854	7.1412E-01	-1.8637E-03	2.1832E-06	201	597	214.96
C5H10O	METHYL ISOPROPYL KETONE	83.052	7.1419E-01	-2.1982E-03	2.9759E-06	182	498	179.46
C5H10O	2-PENTANONE	---	---	---	---	---	---	---
C5H10O	DIETHYL KETONE	26.231	1.2822E+00	-3.7449E-03	4.3816E-06	235	595	191.76
C5H10O	VALERALDEHYDE	97.499	6.5995E-01	-2.0343E-03	2.7292E-06	183	499	185.76
C5H10O2	n-BUTYL FORMATE	94.303	7.3040E-01	-2.2265E-03	2.9947E-06	182	503	193.52
C5H10O2	ETHYL PROPIONATE	70.920	9.7543E-01	-2.9871E-03	3.8823E-06	200	491	199.10
C5H10O2	ISOBUTYL FORMATE	104.038	-8.2157E-01	-2.5541E-03	3.4864E-06	178	496	214.35
C5H10O2	ISOPROPYL ACETATE	70.900	9.8618E-01	-3.0555E-03	3.9901E-06	201	484	199.07
C5H10O2	n-PROPYL ACETATE	91.591	7.8205E-01	-2.4341E-03	3.3267E-06	179	494	196.55
C5H10O2	METHYL n-BUTYRATE	90.092	8.6461E-01	-2.6506E-03	3.5164E-06	188	499	205.45
C5H10O2	2-METHYLBUTYRIC ACID	109.104	7.4411E-01	-1.9894E-03	2.3727E-06	201	579	217.09
C5H10O2	ISOVALERIC ACID	81.845	1.1114E+00	-2.9084E-03	3.1565E-06	245	571	238.34
C5H10O2	VALERIC ACID	79.976	8.8728E-01	-2.2798E-03	2.4715E-06	240	586	207.35
C5H10O2	TETRAHYDROFURFURYL ALCOHOL	115.140	5.1702E-01	-1.3875E-03	1.8517E-06	201	575	189.73
C5H10O2S	3-METHYL SULFOLANE	110.368	7.2683E-01	-1.4981E-03	1.3663E-06	275	735	230.11
C5H10O3	DIETHYL CARBONATE	56.855	1.1659E+00	-3.3274E-03	3.9006E-06	231	518	212.06
C5H10O3	ETHYL LACTATE	-46.239	2.1823E+00	-5.9832E-03	6.8683E-06	248	529	254.59
C5H10S	THIACYCLOHEXANE	194.412	-2.4478E-01	5.9183E-04	---	---	---	---
C5H10S	CYCLOPENTANETHIOL	143.203	-7.2569E-02	3.8499E-04	---	---	---	---
C5H11Br	1-BROMOPENTANE	143.414	-1.1807E-01	4.7786E-04	---	---	---	---
C5H11Cl	1-CHLOROPENTANE	99.232	6.3409E-01	-1.9117E-03	2.6022E-06	175	511	187.32
C5H11Cl	1-CHLORO-3-METHYLBUTANE	127.911	-1.1249E-01	4.9476E-04	---	---	---	---
C5H11Cl	1,2-CHLORO-2-METHYLBUTANE	129.368	-1.4760E-01	5.3859E-04	---	---	---	---
C5H11N	N-METHYLPYRROLIDINE	73.463	6.1054E-01	-1.8779E-03	2.5390E-06	201	389	133.24
C5H11N	PIPERIDINE	11.977	1.2812E+00	-3.4750E-03	3.7200E-06	264	535	183.64
C5H11NO	tert-BUTYLFORMAMIDE	20.664	1.2624E+00	-2.9890E-03	2.8635E-06	290	623	206.52
C5H12	ISOPENTANE	91.474	4.4852E-01	-1.6859E-03	3.1342E-06	114	414	158.40
C5H12	NEOPENTANE	186.315	3.2441E+00	-1.0910E-02	1.3429E-05	258	390	167.00
C5H12	n-PENTANE	80.641	6.2195E-01	-2.2682E-03	3.7423E-06	144	423	163.64
C5H12O	2,2-DIMETHYL-1-PROPANOL	-280.652	3.8455E+00	-1.0176E-02	9.8371E-06	328	495	---
C5H12O	tert-PENTYL ALCOHOL	239.683	-2.5343E-01	5.6873E-04	---	---	---	---
C5H12O	1,2-METHYL-1-BUTANOL	109.861	8.8256E-01	-2.6422E-03	3.3415E-06	201	509	226.68
C5H12O	2-METHYL-2-BUTANOL	-38.513	2.2919E+00	-6.5955E-03	7.2865E-06	265	491	251.62
C5H12O	3-METHYL-1-BUTANOL	95.590	4.8032E-01	-1.4387E-03	2.0386E-06	157	522	164.90
C5H12O	3-METHYL-2-BUTANOL	85.419	6.6417E-01	-2.5362E-03	3.2100E-06	201	517	202.52
C5H12O	1-PENTANOL	105.748	7.4623E-01	-2.1694E-03	2.7315E-06	197	528	207.78
C5H12O	2-PENTANOL	93.720	1.1370E+00	-3.4497E-03	4.4456E-06	205	492	252.51
C5H12O	3-PENTANOL	87.761	1.2602E+00	-3.8391E-03	4.5160E-06	205	492	252.51
C5H12O	METHYL sec-BUTYL ETHER	49.275	1.1582E+00	-3.8163E-03	5.1616E-06	201	448	192.16
C5H12O	METHYL tert-BUTYL ETHER	83.744	7.6602E-01	-2.6132E-03	3.9171E-06	166	447	183.66
C5H12O	METHYL ISOBUTYL ETHER	49.834	1.1435E+00	-3.7712E-03	5.1067E-06	201	447	190.88
C5H12O	ETHYL PROPYL ETHER	102.864	7.0110E-01	-2.4095E-03	3.8232E-06	147	450	199.04
C5H12O2	ETHYLENE GLYCOL MONOISOPROPYL ETHER	99.514	7.2678E-01	-2.1371E-03	2.8033E-06	184	524	200.52
C5H12O2	NEOPENTYL GLYCOL	-509.205	5.1325E+00	-1.1404E-02	9.1520E-06	401	579	---
C5H12O2	1,5-PENTANEDIOL	67.470	1.0846E+00	-2.6842E-03	2.7543E-06	258	606	225.24
C5H12O3	2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL	138.608	9.8731E-01	-2.6928E-03	3.2679E-06	198	567	280.22
C5H12O4	PENTAERYTHRITOL	---	---	---	---	---	---	---
C5H12S	n-PENTYL MERCAPTAN	-1429.747	9.5192E+00	-1.6680E-02	1.0341E-05	535	702	---
C5H12S	tert-BUTYL-METHYL-SULFIDE	84.716	7.5979E-01	-2.1472E-03	2.8835E-06	199	526	201.53
C5H12S	ETHYL-PROPYL-SULFIDE	187.240	-1.4780E-01	6.3060E-04	---	---	---	---
C5H12S	2-METHYL-2-BUTANETHIOL	180.319	-1.2105E-01	5.9709E-04	---	---	---	---
C5H13N	n-PENTYLAMINE	165.372	-1.2006E-01	5.5546E-04	---	---	---	---
C5H13NO2	METHYL DIETHANOLAMINE	60.963	1.1533E+00	-3.4539E-03	4.2115E-06	219	500	206.44
C6C6	HEXACHLOROBENZENE	105.151	1.3564E+00	-3.3459E-03	3.4589E-06	253	610	303.80
C6F6	HEXAFLUOROBENZENE	-743.411	5.4844E+00	-9.6238E-03	6.0919E-06	503	743	---
C6H3Cl2NO2	1,2-DICHLORO-4-NITROBENZENE	-138.486	2.9233E+00	-8.5664E-03	9.3787E-06	279	465	220.17