



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ อเสถียรภาพทางความร้อนของปฏิกรณ์เบตนิงในสภาวะที่มีการเสื่อมสภาพของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย ผศ.ดร. อรรถศักดิ์ จารีย์

26 พฤศจิกายน พ.ศ. 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ อเสถียรภาพทางความร้อนของปฏิกรณ์เบตนิ่งในสภาวะที่มีการเสื่อมสภาพของ
ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผู้วิจัย

นายอรรถศักดิ์ จารีย์

สังกัด

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

สารบัญ	2
บทคัดย่อ/Abstract	3
Executive summary	5
เนื้อหางานวิจัย	8
ผลที่ได้จากโครงการ (Output)	21
ภาคผนวก	22
ภาคผนวกที่ 1 On the dynamical instability of packed-bed reactors in the presence of catalyst deactivation <i>Com.Chem.Eng.</i> 32 2005, 2897-2902. (impact factor = 1.238)	23

บทคัดย่อ

ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเป็นอุปกรณ์ที่นิยมใช้กันแพร่หลายในอุตสาหกรรมเคมี โดยส่วนมากถูกออกแบบมาเพื่อการใช้งานในสภาวะคงตัว หากแต่ในการใช้งานจริงมักมีการเบี่ยงเบนไปจากสภาวะดังกล่าวอันเนื่องมาจากสิ่งรบกวน หรืออาจเป็นสภาวะที่หลีกเลี่ยงมิได้ เช่น การเริ่มใช้หรือการหยุดใช้ปฏิกรณ์ เป็นต้น งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของปฏิกรณ์เบดนิ่งที่มีปฏิกิริยาคายความร้อนและมีการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการศึกษาผลกระทบที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์อันเนื่องมาจากการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบฉับพลันและการเชื่อมสภาพแบบช้า และศึกษาการกำหนดของคลื่นความร้อนด้วยการรบกวนอุณหภูมิที่ทางเข้า

พบว่าการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนทำให้เกิดจุดร้อนภายในปฏิกรณ์ ถ้ามีการเชื่อมสภาพเร็วเกินไปจะส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์การนี้ นอกจากนี้การเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้ปฏิกรณ์ตอบสนองต่อการรบกวนอุณหภูมิที่ทางเข้าด้วยแอมพลิจูดที่สูงขึ้นแต่ไม่มีผลต่อความถี่ธรรมชาติ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ทำนายความถี่ธรรมชาติของระบบ คือ

$$\text{Resonance frequency} = 1.415\gamma^{-0.133} Le^{-0.986} Pe_1^{-0.126} Pe_2^{0.513} Da^{0.23} b^{-0.298}$$

Abstract

Packed-bed reactors are widely used in chemical industry. Most of them are designed for steady-state operation. However, deviations from such conditions are often realized in practice because of disturbances or the inevitable transient such as startup or shutdown of reactor. This work focuses on the thermal behavior of packed-bed reactor operating exothermic reaction with the presence of catalyst deactivation. Mathematical modeling was used to study the effect of catalyst deactivation rate on the transient temperature in the reactor and resonance behavior due to input temperature perturbations. It was found that deactivation of catalyst can cause moving hot spot in the reactor. Fast deactivation, however, suppresses this phenomenon. Under forced input temperature perturbations, the amplification of temperature inside the reactor grows due to the catalyst deactivation. Finally, the proposed model for estimating the resonance frequency of packed-bed reactor is

$$\text{Resonance frequency} = 1.415 \gamma^{-0.133} Le^{-0.986} Pe_1^{-0.126} Pe_2^{0.513} Da^{0.23} b^{-0.298}$$

Project Code : MRG4780047

(รหัสโครงการ)

Project Title : อเสถียรภาพทางความร้อนของปฏิกรณ์เบดนิ่งในสภาวะที่มีการเสื่อมสภาพของ
(ชื่อโครงการ) ตัวเร่งปฏิกิริยา

(Thermal instability of packed-bed reactor in the presence of catalyst
deactivation)

Investigator : ผศ.ดร. อรรถศักดิ์ จารีย์

(ชื่อนักวิจัย) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

นักวิจัยที่ปรึกษา: ศ.ดร. จำรัส ลิ้มตระกูล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

E-mail Address : fengasj@ku.ac.th

Project Period : 2 ปี

(ระยะเวลาโครงการ)

Keywords : Differential flow, thermal instability, packed-bed reactor, catalyst

(คำหลัก) deactivation

ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

ปฏิกรณ์แบบอัดแน่น (packed bed reactor หรือ PBR) เป็นอุปกรณ์ซึ่งถูกใช้อย่างแพร่หลายทั้งในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี ตัวอย่างเช่น hydrogenation of paraffin, partial oxidation of methyl cyclohexane, oxidation of carbon monoxide ปฏิกรณ์เหล่านี้มีพลวัตพฤติกรรมที่ค่อนข้างซับซ้อนและยังไม่มีที่เข้าใจอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตาม ความเข้าใจเกี่ยวกับอเสถียรภาพและพลวัตพฤติกรรมในเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่นยังคงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป ปรากฏการณ์ที่น่าสนใจเหล่านี้ได้แก่ wrong-way behavior (Crider and Foss, 1966), differential-flow instability (Yakhnin *et al*, 1995), chaotic behavior, traveling waves, bifurcation behavior (Jensen and Ray, 1982) การทำความเข้าใจในปรากฏการณ์เหล่านี้เป็นสิ่งจำเป็นในการพัฒนาระบบการควบคุมเครื่องปฏิกรณ์ (Jaree *et al*, 2001)

มีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรม การตอบสนองของปฏิกรณ์แบบอัดแน่น เมื่อมีการรบกวนจากปัจจัยภายนอก เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้น หรืออัตราการไหลของสารป้อน พฤติกรรมทางความร้อนของปฏิกรณ์ชนิดนี้มักถูกอธิบายด้วยทฤษฎี (DIFI) อันเป็นผลมาจาก ความแตกต่างทางความเร็วของคลื่นความร้อนและความเร็วของคลื่นของโมเลกุล (Rovinsky *et al*, 1992) โดยความเร็วของคลื่นโมเลกุลจะเท่ากับความเร็วของอัตราการไหลของสารป้อนที่เข้า แต่ความเร็วของคลื่นความร้อนจะช้ากว่าเพราะถูกตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับความร้อนเอาไว้ ผลลัพธ์ โดยตรงอย่างหนึ่งคือการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ (Yakhnin *et al*, 1998) และจากความเข้าใจ นั้นจะนำไปสู่การพัฒนาเพื่อที่จะหลีกเลี่ยงสถานการณ์ดังกล่าวได้อีกด้วย (Jaree *et al*, 2001)

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะเกิดขึ้นภายในปฏิกรณ์ อัตราการเสื่อมสภาพมีหลายกลไกและขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ความเข้มข้นของสาร อุณหภูมิ เป็นต้น เนื่องจากเป็นที่ทราบดีว่า DIFI สามารถทำให้เกิดปรากฏการณ์ทางความร้อนขึ้นภายใน ปฏิกรณ์ ซึ่งย่อมส่งผลต่ออัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งประเด็น ไปที่พฤติกรรมทางความร้อนของปฏิกรณ์แบบอัดแน่น ในขณะที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยา และ DIFI เกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน เพื่อทำความเข้าใจกับปรากฏการณ์และพัฒนาวิธีการใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพให้ดียิ่งขึ้นรวมทั้งวิธีการป้องกันไม่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีการเสื่อม ภาพเร็วเกินไป

วัตถุประสงค์

ศึกษาผลกระทบที่มีต่อพฤติกรรมทางความร้อนภายในของปฏิกรณ์เบตนิ่งที่มีการ เสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

สรุปผลการดำเนินการของโครงการ

จากการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา อันได้แก่ ค่า พลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) และ Da_D (Damkohler number) พบว่า ผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

ค่าพลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) และ Da_D สูงจะมีการ เสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่ากรณีที่มีค่าต่ำ และจุดที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยาสูงสุดจะอยู่ในบริเวณกลางๆ ที่ทำปฏิกิริยา ยกเว้นในกรณีที่มีค่าพลังงานกระตุ้นของการ เสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) ต่ำๆ จุดที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ที่บริเวณ ช่วงต้นของเครื่องปฏิกรณ์ และในกรณีที่มีค่าพลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา (γ_D) เท่ากับ 0 จุดที่เสื่อมสภาพจะเริ่มนับตั้งแต่ที่ทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์และเป็นจุดที่มีการเสื่อมประสิทธิภาพความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา อาจส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์คลื่นก่อนการสิ้นสุดของปฏิกิริยา (Pre-extinction wave) หรือการพุ่งขึ้นของอุณหภูมิ (การพุ่งขึ้นของอุณหภูมิต้องมากกว่า 5% ของอุณหภูมิสูงสุดที่สภาวะคงตัว ก่อนมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่าสัมบูรณ์ของสัดส่วนการเกิดปฏิกิริยาหลักกับอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าสัดส่วนของอัตราการเกิดปฏิกิริยาหลักกับอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 500 ขึ้นไปและไม่เกินประมาณ 20000 จะเกิดปรากฏการณ์พุ่งขึ้นของอุณหภูมิ

การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีส่วนเสริมให้ปรากฏการณ์การแกว่งของอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มากยิ่งขึ้น อันเนื่องมาจากสาเหตุการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้บริเวณของการเกิดปฏิกิริยานั้นยืดออกไปทางท้ายเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้เกิดความไม่สมดุลของความเร็วของคลื่นโมเลกุลกับความเร็วของคลื่นความร้อน ซึ่งนำไปสู่การขยายตัวของอุณหภูมิที่กวัดแกว่งภายในปฏิกรณ์

จากการศึกษาพบว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ได้จากการทดลองเพื่อคำนวณค่าความถี่ธรรมชาติ (Resonance frequency) ขึ้นอยู่กับตัวแปรทั้งหมด 6 ค่า ได้แก่ γ , Le, Pe_1 , Pe_2 , Da, และ b โดยมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$\text{Resonance frequency} = 1.415\gamma^{-0.133}Le^{-0.986}Pe_1^{-0.126}Pe_2^{0.513}Da^{0.230}b^{-0.298}$$

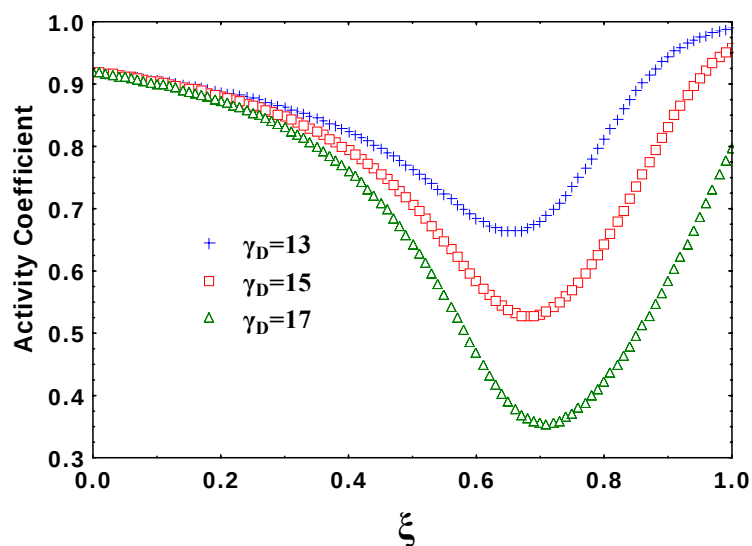
1) เนื้อหางานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลกระทบที่มีต่อพฤติกรรมทางความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจุ่มและแบบปกติ ด้วยการใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ pseudo-homogeneous ปฏิกริยาอันดับ 1 และเป็นปฏิกริยาคายความร้อน อันมีตัวแปรที่สำคัญ ได้แก่ Pe_1 , Pe_2 , γ , Da , b , Le , Da_D และ γ_D โดยการเริ่มการจำลองที่ยังไม่มีการเชื่อมสภาพเพื่อให้ระบบเข้าสู่สภาวะคงตัว ทั้งนี้ความเข้มข้นของสารป้อนที่ปลายทางออกของปฏิกรณ์ต้องเป็นศูนย์เพื่อหลีกเลี่ยงกรณี parametric sensitivity กระทั่งเห็นว่าระบบเข้าสู่สภาวะดังกล่าวจึงเริ่มให้มีการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ และความเข้มข้นของสารตั้งต้น ศึกษาปรากฏการณ์ฟุ้งขึ้นของอุณหภูมิ ศึกษาปรากฏการณ์การกำหนดด้วยกระบวนการควบอุณหภูมิของสารป้อนที่ทางเข้าด้วยความถี่ต่างๆ เมื่อมีการเชื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและหาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ในการทำนายค่าความถี่ธรรมชาติของระบบ

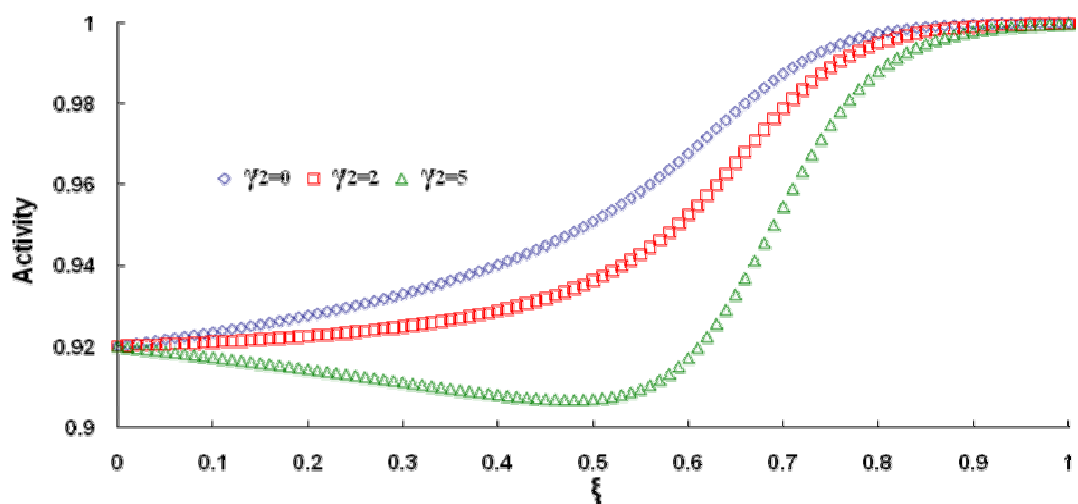
ผลการทดลอง

ในส่วนแรกของการจำลองการทำงานของปฏิกรณ์แบบอัดแน่น เป็นการศึกษาผลของปัจจัยสำหรับการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละส่วนตามความยาวของปฏิกรณ์ โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ pseudo-homogeneous ปฏิกริยาอันดับ 1 และเป็นปฏิกริยาคายความร้อน เริ่มด้วยการพิจารณาค่าพลังงานกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา กำหนดค่าในแบบจำลอง $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$ และ $Da_D = 4 \times 10^{-6}$ ให้มีค่าคงที่ แล้วทำการเปลี่ยนค่าพลังงานกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $\gamma_D = 13, 15$ และ 17 โดยปฏิกริยายังไม่มีการเชื่อมสภาพตั้งแต่เริ่มต้น เพื่อให้ระบบเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นไร้หน่วยก่อนทางออกต้องลดลงเท่ากับ 0 จนกระทั่งเวลาไร้หน่วย 0 จึงได้ให้มีการเริ่มเชื่อมสภาพ แล้วนำค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไร้หน่วย ณ เวลาไร้หน่วย 20000 มาแสดงความสัมพันธ์กับระยะแกนไร้หน่วย แสดงในรูปที่ 1 จะเห็นว่ากราฟทั้ง 3 เส้นมีลักษณะโค้งที่ไม่เท่ากัน โดยเส้นกราฟที่มีค่าพลังงานกระตุ้นของการเชื่อมสภาพมากที่สุดจะมีการโค้งมากที่สุด ทั้งนี้กราฟทั้ง 3 เส้นมีลักษณะร่วมกัน คือมีการเชื่อมสภาพมากที่สุด อยู่ประมาณช่วง 0.7 ของระยะแกนไร้หน่วย ซึ่งบริเวณนั้นคือบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ และเมื่อพลังงานกระตุ้นของการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) ค่ามากขึ้นมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อมสภาพเร็วขึ้น โดยจุดที่เชื่อมสภาพมากที่สุด ค่อนข้างไปทางข้างท้ายของเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่น เพราะพลังงานกระตุ้นของปฏิกริยา

มีค่ามากทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว และปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งพลังงานความร้อนที่คายออกมาจะยิ่งไปกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วยิ่งขึ้น ทำให้สัมประสิทธิ์ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว



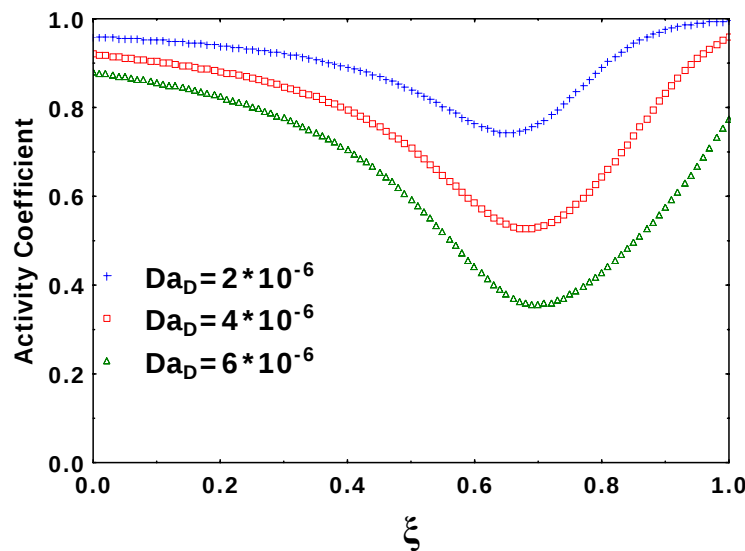
รูปที่ 1 ค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ได้รับผลกระทบจาก พลังงานการกระตุ้นของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) ที่เปลี่ยนที่เปลี่ยนไปตามแนวกั้น ไปโดยที่ค่าคงที่ $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$, $Da_D = 4 \cdot 10^{-6}$



รูปที่ 2 ค่า activity coefficient ที่ได้รับผลกระทบจาก activation energy of deactivation (γ_2) ที่เปลี่ยนไปโดยที่ค่า $Da_2 = 4 \cdot 10^{-6}$

กราฟทั้ง 3 เส้นที่ได้มีลักษณะคล้ายกัน จุดที่มีค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวต่ำสุดอยู่ที่ด้านหน้าของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งจะแตกต่างกับในกรณีของรูปที่ 1 หากค่าพลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพมีค่าน้อย จุดที่มีการเสื่อมสภาพมากที่สุดจะไปอยู่ทางด้านหน้าของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีที่พลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_2) มีค่าเป็นศูนย์ทำให้อัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงอย่างเดียว ถ้าค่าพลังงานกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_2) มีค่าลดลงจะทำให้จุดที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดจะอยู่ใกล้ทางเข้ามากยิ่งขึ้นดังรูปที่ 2 เป็นผลเนื่องมาจากการขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงอย่างเดียว ซึ่งที่ทางเข้ามีความเข้มข้นมากและน้อยลงเมื่อถูกใช้ไปในปฏิกิริยา

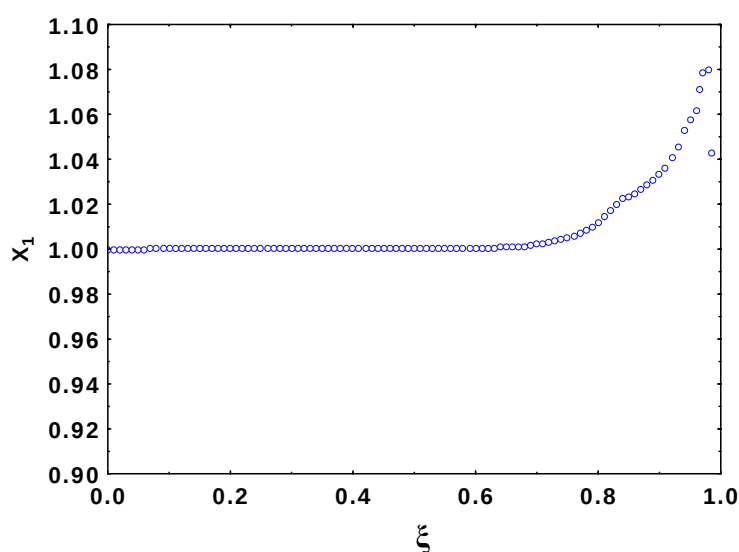
Da_D (Damkohler number) สำหรับการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ก็เป็นปัจจัยอีกตัวที่มีผลต่ออัตราการเสื่อมสภาพโดยตรง จึงได้ออกแบบการทดลองโดยกำหนดค่าในแบบจำลอง $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$ และ $\gamma_D=15$ ให้มีค่าคงที่ แล้วทำการเปลี่ยนค่า $Da_D = 2 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$ และ $6 \cdot 10^{-6}$ โดยปฏิกิริยายังไม่มีการเสื่อมสภาพตั้งแต่เริ่มต้นเพื่อให้ระบบเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นในหน่วยก่อนทางออกต้องลดลงเท่ากับ 0 จนกระทั่งเวลาไร้หน่วย 0 จึงได้ให้มีการเริ่มเสื่อมสภาพ แล้วนำค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไร้หน่วย ณ เวลา 10000 มาแสดงความสัมพันธ์กับระยะแกนไร้หน่วย ดังแสดงรูปที่ 3



รูปที่ 3 ค่าพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาหลักที่ได้รับผลกระทบจาก Da_D ที่เปลี่ยนไปโดยที่ค่า $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$ และค่าพลังงานการกระตุ้นของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) = 15

จากรูปที่ 3 กราฟทั้ง 3 มีลักษณะคล้ายกัน มีลักษณะตรงกลางมีเสื่อมมากที่สุด โดยมีส่วนที่โค้งมากที่สุด อยู่ประมาณ 0.7 ของเครื่องปฏิกรณ์ และกราฟทั้งสามเส้น ไม่มีส่วนทับกันเลย และกราฟเส้นที่มีค่า Da_D มากที่สุดจะอยู่ล่างสุดหรือมีค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยน้อยสุด ซึ่งแสดงว่า Da_D เป็นอีกปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ Da_D มากขึ้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นและปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ความร้อนที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไปกระตุ้นก็ให้เกิดปฏิกิริยาได้มากยิ่งขึ้น ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเร็วกว่า ปฏิกิริยาที่มีค่า Da_D

จากผลการทดลองที่ผ่านมา จะเห็นได้ว่าบางเงื่อนไขใหม่การพุ่งขึ้นของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว จึงได้ออกแบบการทดลองเพื่อจะหาสาเหตุของปรากฏการณ์นี้ โดยใช้โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ pseudo-homogeneous ปฏิกิริยาอันดับ 1 และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน กำหนดค่าในแบบจำลอง $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$, $Da_D=18$ และ $\gamma_D=5.5$ ให้มีค่าคงที่ ในตอนแรกๆที่เริ่มการทดลองยังไม่มีอาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา รอจนกว่าระบบเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นไ้หน่วยก่อนทางออกต้องลดลงเท่ากับ 0 เวลาไ้หน่วยที่ 0 เริ่มมีอาการเสื่อมสภาพจนกระทั่งเวลาไ้หน่วย 300 นำข้อมูลที่ได้มาวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นไ้หน่วย (X_1) กับระยะตามแนวแกนไ้หน่วย (ξ)



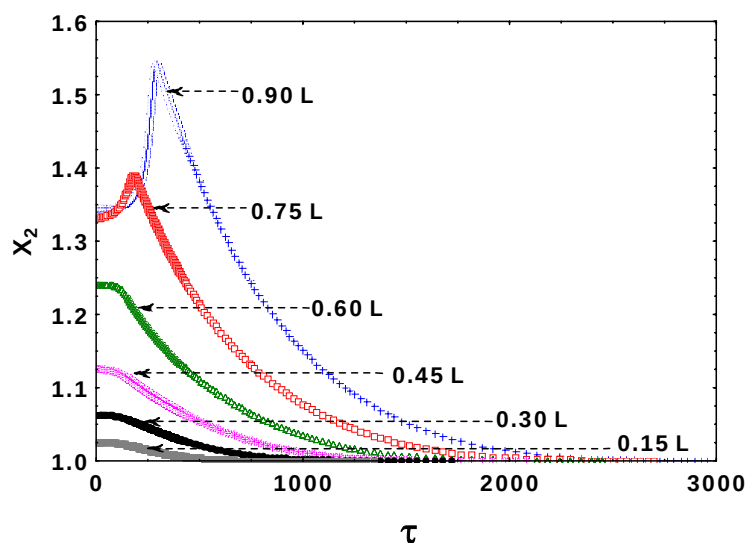
รูปที่ 4 ความเข้มข้นของสารภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ($Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$ $\gamma_D=5.5$ และ $Da_D=18$)

กราฟที่ได้จะมีค่าความเข้มข้นไ้หน่วย เท่ากับ 1 จนเข้าสู่ช่วงท้ายของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเกินกว่า 1 ซึ่งค่าที่มากที่สุดจากกราฟคือ 1.08 โดยประมาณ การเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการพุ่งขึ้นอย่างรวดเร็วของอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์แบบอัด

แน่น ทั้งนี้เนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดคลื่นของความเข้มข้นที่เคลื่อนที่ผ่านปฏิกรณ์ด้วยความเร็วสูง

จากรูปที่ 4 จะสังเกตได้ว่า ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่าเกิน 1 เป็นผลเนื่องมาจาก ที่ในช่วงตอนต้นของเครื่องปฏิกรณ์ ได้มีสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เสื่อมลงอย่างรวดเร็วและจากอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ ที่แตกต่างกันตามระยะในแนวก้นของปฏิกรณ์ ทำให้อัตราการใช้ไปของสารตั้งต้นต่างกัน สารตั้งต้นที่จากเดิมจะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาทางเคมีได้ไหลผ่านไปยังช่วงหลังของเครื่องปฏิกรณ์ จึงทำให้ปริมาณของสารตั้งต้นในช่วงถัดไปมีค่ามากขึ้น ดังรูปและด้วยเหตุผลนี้ มีผลทำให้มีการพุ่งขึ้นสูงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว

อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นสิ่งที่ควรคำนึงถึง เพื่อไม่ให้เกิดอันตรายที่อาจจะเกิดขึ้นได้ จึงได้มีการศึกษาอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ตำแหน่งต่างๆ ในตอนแรกที่เริ่มการทดลองยังไม่มี การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา รอจนกว่าระบบเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นไว้หน่วยก่อนทางออกต้องลดลงเท่ากับ 0 เวลาไว้หน่วยที่ 0 เริ่มมีการเสื่อมสภาพ นำข้อมูลที่ได้มาวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิไว้หน่วย (X_2) กับเวลาไว้หน่วย (τ)

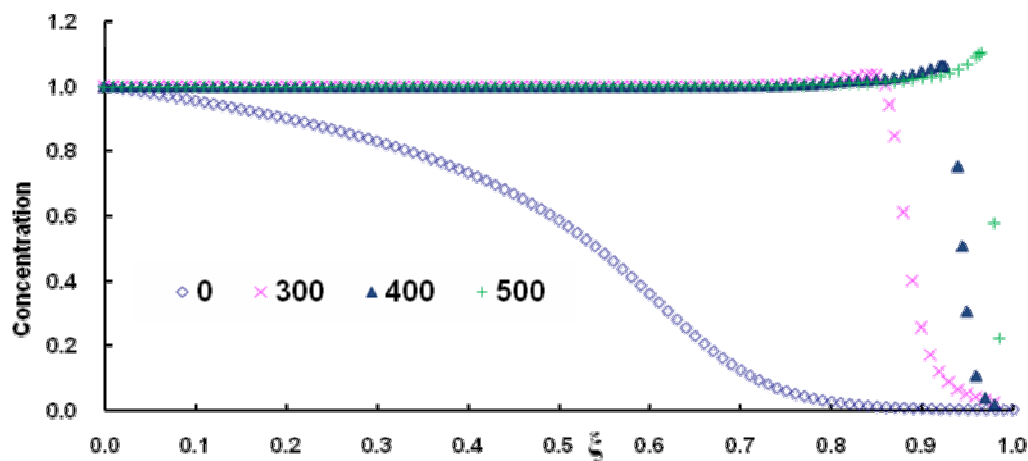


รูปที่ 5 รูปนี้เป็นโครงร่างของอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่าง ๆ ภายในปฏิกรณ์ ($Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$, $\gamma_D=4$ และ $Da_D=0.004$)

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไว้หน่วยภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ตำแหน่งต่างๆ โดยจากรูปที่ 5 ตอนต้นปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะคงตัวและเริ่มมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาไว้หน่วย 0 ในรูปข้างบนมีกราฟทั้งหมด 6 เส้น โดยแต่ละเส้นแสดงโครงร่างอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆ สังเกตที่ตำแหน่ง 0.15L, 0.30L, 0.45L และ 0.60L มีค่าอุณหภูมิไว้หน่วยสูงสุด ไม่เกิน 1.35 ซึ่งแสดงว่า

ปฏิกิริยายังเกิดได้ไม่สมบูรณ์โดยปกติค่าอุณหภูมิไร้หน่วยของระบบจะสูงสุดเท่ากับ 1 รวมกับค่า b แต่ในตำแหน่งที่ 0.75L และ 0.90L มีค่าสูงกว่าค่าอุณหภูมิไร้หน่วยสูงสุด โดยมีค่า 1.4 กับ 1.55 ตามลำดับ เนื่องมาจากมีการเสียดสีของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็วไปด้วย ส่งผลให้ความเข้มข้นที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับทางออก ไหลไปยังตำแหน่งถัดไปในเครื่องปฏิกรณ์ส่งผลทำให้ค่าความเข้มข้นไร้หน่วยมีค่าเกิน 1 เมื่อความเข้มข้นที่มากขึ้นไหลไปยังช่วงท้ายของปฏิกรณ์ ซึ่งบริเวณนั้นตัวเร่งปฏิกิริยายังมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา แล้วเกิดปฏิกิริยาได้รุนแรงกว่าปกติที่มีความเข้มข้นไร้หน่วยเท่ากับ 1 และปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ความร้อนที่ปฏิกิริยาคายออกมาส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้รุนแรงยิ่งขึ้น

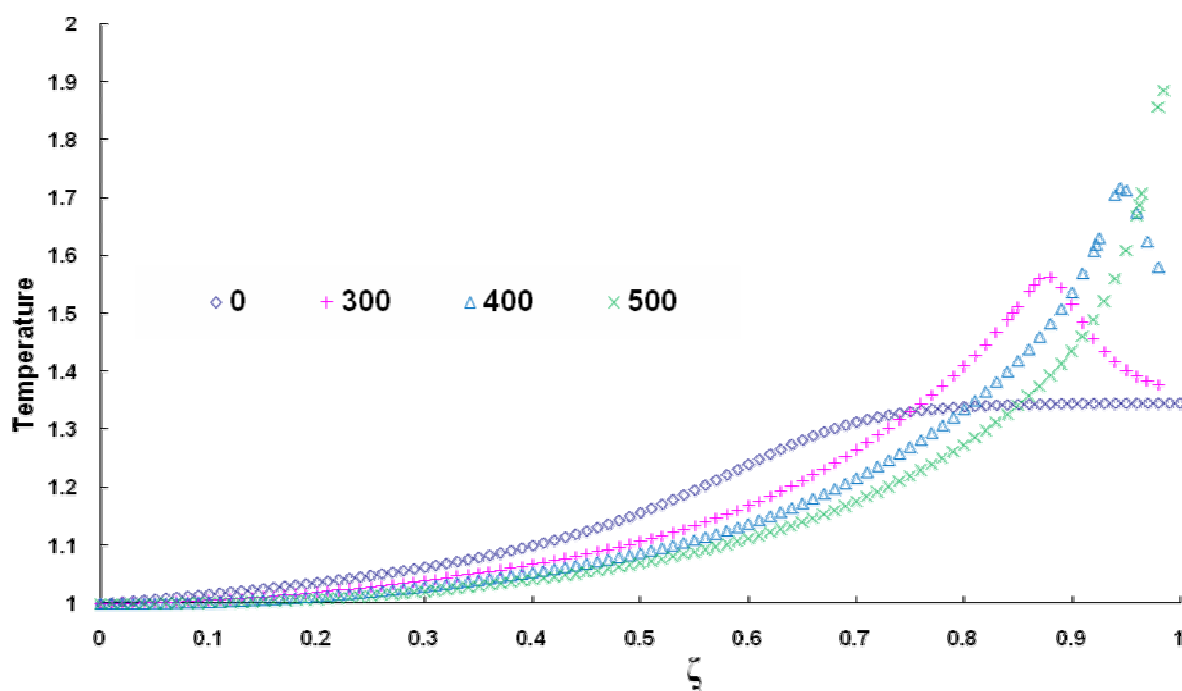
หลังจากศึกษาผลของความเข้มข้นและอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆ แต่เป็นที่ ณ เวลาเดียวกันหมด ซึ่งต้องการจะศึกษาเพิ่มเติมจึงได้ออกแบบการทดลองเพิ่ม เพื่อศึกษาโครงสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและอุณหภูมิ ที่เวลาต่างกัน กับระยะตามแนวแกนของเครื่องปฏิกรณ์ กำหนดค่าในแบบจำลอง $Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $Le=2000$, $Da_0=0.004$ และ $\gamma_D=5$ ให้มีค่าคงที่ ในตอนแรกที่เริ่มการทดลองยังไม่มีมีการเสียดสีของตัวเร่งปฏิกิริยา รอจนกว่าระบบเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นไร้หน่วยก่อนทางออกต้องลดลงเท่ากับ 0 เวลาไร้หน่วยที่ 0 เริ่มมีการเสียดสีจนกระทั่งเวลาไร้หน่วย 300, 400 และ 500 นำข้อมูลที่ได้มาวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นไร้หน่วย (X_1) กับระยะตามแนวแกนไร้หน่วย (ξ) และความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิไร้หน่วย (X_2) กับระยะตามแนวแกนไร้หน่วย (ξ)



รูปที่ 6 ความเข้มข้นที่ตำแหน่งต่าง ๆ ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่น ($\gamma=15$, $Da=0.4$, $b=0.35$, $\gamma_D=5$ และ $Da_0=0.004$ และเริ่มมีสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ $\tau=0$)

รูปที่ 6 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นภายในปฏิกรณ์ตามระยะแนวแกนของปฏิกรณ์ที่เวลาต่าง ๆ หลังจากทีระบบเริ่มมีการเสียดสีของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว จะมีลักษณะคล้ายกัน ทั้ง 3 ช่วงเวลา (300, 400, 500) มีความเข้มข้นไร้หน่วยเท่ากับขาเข้า คือ 1

จนกระทั่งที่ปลายเครื่องปฏิกรณ์ (0.8-1 ของระยะความยาวไร้หน่วย) จะมีค่ามากกว่า 1 ส่วน
 กราฟที่เวลา 0 กราฟจะเป็นโครงร่างโพไฟล์ปกติของความเข้มข้นไร้หน่วยในเครื่องปฏิกรณ์
 กล่าวคือค่าความเข้มข้นไร้หน่วยมีค่าลดลงเรื่อยๆ จนกระทั่งเป็น 0 ก่อนออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จะ
 เห็นได้ว่าเส้นกราฟที่แสดงด้วยสัญลักษณ์รูปสี่เหลี่ยมเป็นกราฟที่แสดงถึง ปริมาณความเข้มข้น
 ของสารเมื่อเทียบกับที่ทางเข้า และในเวลาหลังจากที่มีสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาได้เข้ามา (τ
 = 300) เส้นกราฟที่แสดงด้วยสัญลักษณ์รูปกากบาท จะเห็นได้ว่าจากเดิมที่มีการใช้ไปของสารตั้ง
 ต้น ในช่วงกลางเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดแน่น แต่เมื่อมีสารพิษเข้ามาทำให้ปฏิกิริยาที่เคยเกิดได้เป็น
 ไม่เกิดหรือไม่สามารถเกิดได้เท่าเดิม จึงเป็นผลทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นยังคงมีค่าเท่ากับ 1
 จนถึงช่วง 0.8 ระยะไร้หน่วยตามแนวแกนของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่ง ณ ตำแหน่งนี้ในเวลานี้ยังไม่ได้รับ
 ผลกระทบสารพิษ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงอยู่ จึงมีการลดลงอย่างรวดเร็วของ สาร
 ตั้งต้น อันเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาทางเคมีและในเวลาต่อมา จุดนี้ก็ไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้
 เท่าเดิม จึงส่งผลให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ไหลไปยังตำแหน่งถัดไปในเครื่องปฏิกรณ์ และ
 เกิดปรากฏการณ์เดียวกับ ที่เวลาก่อนหน้านี้และต่อไปเรื่อย ๆ ไปจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาหมด
 ประสิทธิภาพทั่วทั้งเครื่องปฏิกรณ์

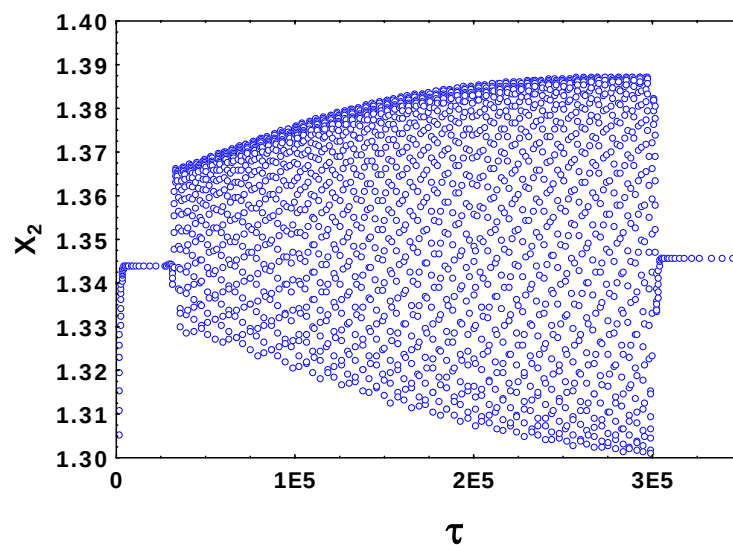


รูปที่ 7 โครงร่างอุณหภูมิที่เวลาต่าง ๆ จากกราฟเงื่อนไข ($\gamma = 15$, $Da = 0.4$, $b = 0.35$ $\gamma_D = 5$, $Da_D = 0.004$ และเริ่มมีสารที่เป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ $\tau = 0$)

จากรูปที่ 7 กราฟที่เวลาไร้หน่วยเท่ากับ 0 ค่าความเข้มข้นไร้หน่วยภายในเครื่องปฏิกรณ์
 จะค่อยๆ ลดลงเรื่อยๆ เมื่อระยะทางลึกเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์จนกระทั่งเหลือ 0 ที่ตำแหน่ง

ประมาณ 0.7 ของระยะไร้หน่วยตามแนวแกน ค่าอุณหภูมิขณะนี้จะอยู่ที่ประมาณ 1 บวกกับค่า b หรือ 1.35 ซึ่งเป็นอุณหภูมิสูงสุดของระบบตอนยังไม่มี การเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา อีก 3 กราฟที่เวลาต่อมา จะมีค่าอุณหภูมิไร้หน่วยหน่วยกว่ากราฟที่ยังไม่มี การเชื่อมสภาพในช่วงแรก (0-0.7) หลังจากช่วงแรกกราฟทั้ง 3 เส้นจะมีค่าอุณหภูมิไร้หน่วยมากกว่า อุณหภูมิสูงสุดของระบบ ก่อนที่จะมีการเชื่อมสภาพ แต่กราฟทั้ง 3 เวลาจะมีช่วงสูงสุดและค่าสูงสุดที่แตกต่างกัน และจากรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าจุดสูงสุดของอุณหภูมิเปลี่ยนไปตามเวลาที่มากขึ้น อันเนื่องมาจากประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วงแรกนั้นเสื่อมประสิทธิภาพไปหมดแล้วจึงเป็นผลทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นถ่ายเทมายังช่วงถัดไปในเครื่องปฏิกรณ์และทำให้เกิดการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจึงส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีในช่วงถัดไปที่ยังไม่มี การเชื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาและสูงขึ้นไปตามลำดับจนตัวเร่งปฏิกิริยาหมดประสิทธิภาพทั่วเครื่องปฏิกรณ์

ในความเป็นจริงเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้งานไม่สามารถควบคุมอุณหภูมิของสารป้อนให้คงที่ตลอดไป ซึ่งผลกระทบของการถูกรบกวนของอุณหภูมิของสารป้อนที่ทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์นั้น เป็นสิ่งที่มีความสำคัญ ไม่น้อยไปกว่าปัจจัยอื่นๆ ที่ก่อให้เกิดอุบัติเหตุหรือสร้างความเสียหายให้กับอุปกรณ์ต่างๆ หรือผู้ใช้อุปกรณ์นั้น จึงได้ออกแบบการทดลองเพื่อศึกษาผลกระทบเมื่อสารป้อนมีอุณหภูมิแกว่งขึ้น-ลง และพฤติกรรมของอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ว่ามีลักษณะอย่างไร ในตอนแรกที่เริ่มการทดลองยังไม่มี การเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา รอจนกว่าระบบเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นไร้หน่วยก่อนทางออกต้องลดลงเท่ากับ 0 เวลาไร้หน่วยที่ 30000 เริ่มมีการเชื่อมสภาพ พร้อมกับการรบกวนอุณหภูมิ แอมพลิจูด 0.01 ด้วยความถี่ 0.0016 จากนั้นนำค่าอุณหภูมิสูงสุด ณ เวลาต่างๆ มาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิไร้หน่วย (X_2) กับเวลาไร้หน่วย (τ)

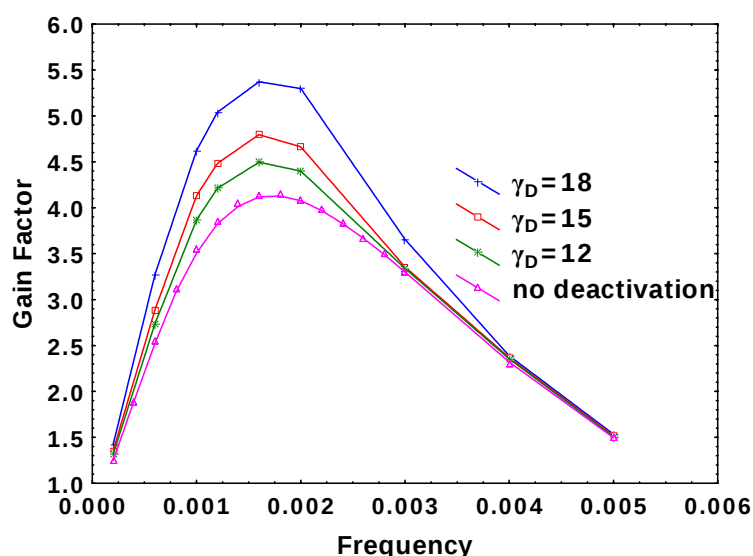


รูปที่ 8 อุณหภูมิสูงสุดที่เวลาต่าง ๆ ภายในเครื่องปฏิกรณ์ ($Pe_1=300$, $Pe_2=40$, $\gamma=15$, $Da=0.7$, $b=0.35$, $Le=2000$, $Da_D = 4 \times 10^{-7}$, $\gamma_D = 18$, แอมพลิจูด = 0.01 และความถี่ = 0.0016)

ลักษณะของกราฟค่าอุณหภูมิไรร้อยสูงสุดเริ่มจาก 0 แล้วมีค่ามากขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลที่ค่าหนึ่ง จนกระทั่งที่เวลา 30000 กราฟก็เริ่มมีการแกว่งขึ้นลง หลังจากนั้นแอมพลิจูดในของอุณหภูมิไรร้อยสูงสุดมีค่ามากขึ้นเรื่อยๆ จนเริ่มจะเข้าสู่แอมพลิจูดคงที่ หากปฏิกรณ์ถูกรบกวนด้วยอุณหภูมิขาเข้าของสารป้อนในขณะเดียวกันที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาปรากฏการณ์กำทอนที่เกิดขึ้นจะได้รับผลกระทบจากอัตราการเสื่อมสภาพนี้ด้วย จะเห็นว่าอุณหภูมิสูงสุดภายในปฏิกรณ์มีการแกว่งขึ้นลงด้วยแอมพลิจูดที่สูงขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป เป็นผลเนื่องมาจากระยะจากปลายทางเข้าของปฏิกรณ์ถึงตำแหน่งที่มีอุณหภูมิสูงสุดมีการเคลื่อนย้ายห่างออกไปสู่ปลายทางออกของปฏิกรณ์ จึงทำให้ปรากฏการณ์ DFI มีความรุนแรงมากขึ้น เพราะคลื่นความร้อนและมวลสารสามารถแยกจากกันได้มากขึ้น

จากการศึกษาอุณหภูมิสูงสุดภายในเครื่องปฏิกรณ์เมื่อมีการรบกวน พบว่าความถี่ต่างกันทำให้อุณหภูมิสูงสุดมีค่าต่างกันไป ทั้งๆ ที่แอมพลิจูดที่รบกวนเริ่มต้นเท่ากัน จากเหตุการณ์นี้อธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์กำทอน เนื่องมาจากมีความถี่จึงทำให้เกิดคลื่นขึ้นมามากมาย คลื่นและคลื่นมีคุณสมบัติในการเสริมและหักล้างกัน จากเหตุการณ์ที่ผ่านมาบางความถี่ที่ให้ค่าอุณหภูมิสูงขึ้นมาก จึงเป็นเหตุสำคัญที่ทำให้ต้องตระหนัก ถึงความสำคัญของค่าความถี่ของระบบที่ถูกรบกวน โดยพิจารณาจากดัชนี gain factor ซึ่งนำมาใช้ในการบ่งชี้ถึงความแตกต่าง โดยที่ gain factor มีนิยามดังนี้

$$\text{Gain Factor} = \frac{(T_{\text{max,transient}} - T_{\text{max,initial steady state}})}{\text{step size of the inlet temperature}}$$



รูปที่ 9 Resonance curves สำหรับ γ_D ต่าง ๆ

การทดลองนี้เพื่อหาความสัมพันธ์ของค่าพลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (γ_D) กับความถี่ จากรูปเส้นกราฟทั้งหมดมีลักษณะคล้ายระฆังคว่ำแต่จุดสูงสุดของยอดไม่เปลี่ยน โดยกราฟที่มีค่า γ_D สูงสุดมีแอมพลิจูดของโค้งมากที่สุด และลดลงตามค่า γ_D น้อยสุดเป็นระบบที่ไม่มีการเสื่อมสภาพหรือ $\gamma_D = 0$ จากการทดลองเมื่อมีการเพิ่มค่า γ_D หรือมีการเสื่อมสภาพเร็วขึ้นเป็นผลทำให้มีการขยายตัวความสูงของคลื่นที่רבกวมากขึ้น เป็นผลมาจากค่า γ_D สูงทำให้มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็วทำให้ช่วงการเกิดปฏิกิริยา (reaction zone) มีการขยายตัวทำให้เกิดปรากฏการณ์ DIFI ได้ง่ายและเมื่อความถี่น้อย ๆ เสมือนมีการเปลี่ยนแปลงช้า ๆ แต่ถ้ามีความถี่สูงเสมือนเปลี่ยนแปลงขึ้น-ลงเร็วมากจนเสมือนไม่มีการเปลี่ยนแปลงคล้ายกับกรณีที่มีความถี่น้อย

จากการศึกษาปรากฏการณ์กำหนดของปฏิกรณ์แบบอัดแน่นในช่วงความถี่ 0.0004-0.0050 ในขณะที่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมกัน พบว่ากรณีที่เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วจะทำให้การขยายของปรากฏการณ์กำหนดมีมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 9 แต่หากความถี่ของการรบกวนอุณหภูมิต่างเข้าของสารป้อนแตกต่างจากความถี่ธรรมชาติของระบบมาก การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลค่อนข้างน้อยต่อปรากฏการณ์กำหนด

การคำนวณหาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อทำนายค่าความถี่ธรรมชาติของปฏิกรณ์

ผลของการทดลองทั้งหมดบ่งบอกถึงความสำคัญของเรื่องความถี่ที่ควรใส่ใจ เพื่อเป็นการป้องกันไม่ให้เกิดความเสียหายต่ออุปกรณ์และผู้ใช้อุปกรณ์ เนื่องจากความถี่นั้นสามารถก่อให้เกิดการพุ่งขึ้นอย่างรวดเร็วของอุณหภูมิได้มาก จากปรากฏการณ์กำหนด จึงเป็นเหตุที่ทำให้ต้องทราบค่าความถี่ธรรมชาติของระบบนั้นๆ เพื่อหลีกเลี่ยงการดำเนินการที่สภาวะนั้น อย่างไรก็ตามการดีจากประสบการณ์ในการที่จะหาค่าความถี่ธรรมชาติของระบบจะต้องทดลองมากมายและเสียเวลามากเวลาไปใช้ในงานจริงและไม่สะดวกในการที่จะหาค่า น่าจะเป็นดีถ้ามีแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่สามารถทำนายค่าความถี่ธรรมชาติ โดยไม่ต้องทดลองหลายๆ ครั้ง

จากการศึกษาพบว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ได้จากการทดลองเพื่อคำนวณค่าความถี่ธรรมชาติ (Resonance frequency) ขึ้นอยู่กับตัวแปรทั้งหมด 6 ค่า ได้แก่ γ , Le, Pe₁, Pe₂, Da, และ b

ตารางที่ 1 ช่วงของค่าในตัวแปรต่าง ๆ

gamma	9 ถึง 25
Le	500 ถึง 5000
Pe1	200 ถึง 700
Pe2	40 ถึง 150
Da	0.2 ถึง 0.7
b	0.3 ถึง 0.5

นำค่าตัวแปรสุ่มไปดำเนินการทดลอง โดยที่ทุกเงื่อนไขต้องทำการทดลองที่ความถี่ 0.0005-0.0050 โดยเพิ่มทีละ 0.0005 (ทั้งหมด 30 เงื่อนไข เงื่อนไขละ 10 ความถี่ รวม 300 การทดลอง) ใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ Pseudo-homogeneous ปฏิริยาอันดับ 1 และเป็นปฏิริยาคายความร้อน จะได้ผลการทดลองนำมาหาค่า gain factor และสามารถหาค่าความถี่ธรรมชาติ โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะอยู่ในรูปแบบของ Power law

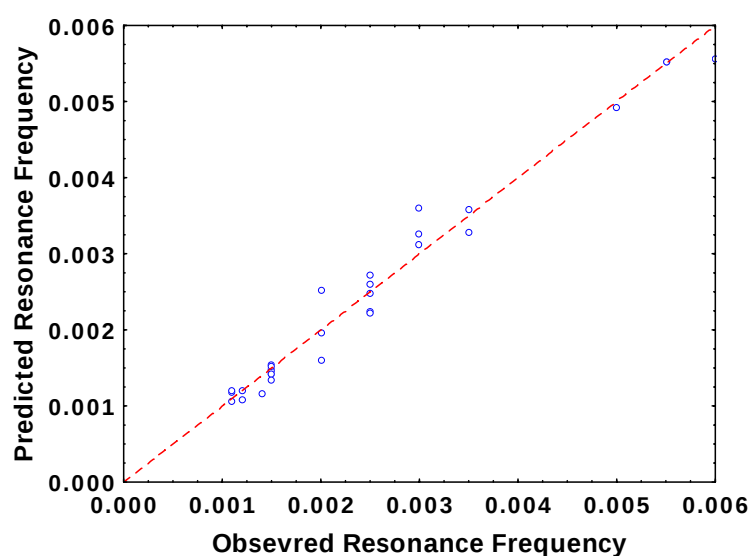
$$\text{Resonance frequency} = a\gamma^b Le^c Pe_1^d Pe_2^e Da^f b^g$$

ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์ต่าง ๆ ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

Parameter	Value
a	1.415
b	-0.133
c	-0.986
d	-0.126
e	0.513
f	0.230
g	-0.298

เมื่อนำค่าคาบเวลาที่หาได้จากการทดลองกับคาบที่ได้จากการแบบจำลองมาวาดกราฟจะได้กราฟแสดงดังรูป 10

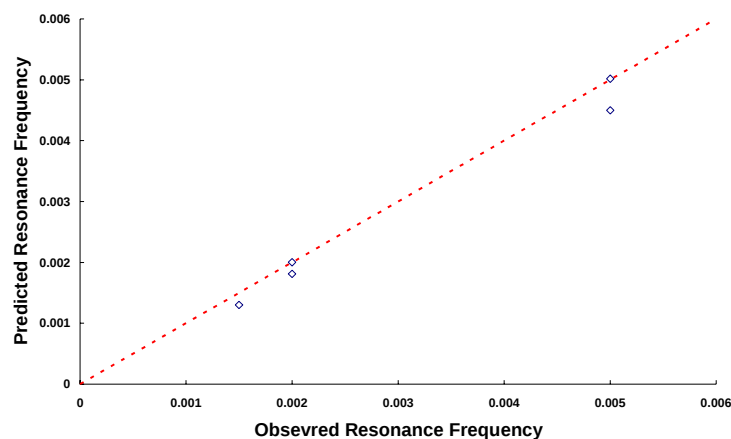


รูปที่ 10 ค่าความถี่ที่ได้จากการทดลองและค่าความถี่ที่ได้จากแบบจำลอง

รูปที่ 10 เป็นรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถี่ที่ได้จากการทดลองกับค่าความถี่ที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

$$\text{Resonance frequency} = 1.415\gamma^{-0.133} Le^{-0.986} Pe_1^{-0.0126} Pe_2^{0.513} Da^{0.230} b^{-0.298}$$

รูปที่ได้จะมีการกระจายของจุด อยู่บนเส้น 1 ต่อ 1 พอดี กัน จึงตัดสินใจนำแบบจำลองไปใช้ในการตรวจสอบแบบจำลองนี้ โดยการทดลองเพื่อทดสอบค่าความถี่ที่ได้จากการทดลองและค่าความถี่ที่ได้จากแบบจำลอง เป็นจำนวน 5 การทดลอง



รูปที่ 11 ค่าความถี่ที่ได้จากการทดลองและค่าความถี่ที่ได้จากการคำนวณแบบจำลองของตัวอย่างที่นำมาตรวจสอบ

รูปที่ 11 เป็นรูปความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถี่ที่ได้จากการทดลองเพื่อตรวจสอบความแม่นยำของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่หามาได้กับค่าความถี่ที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่หาออกมา ผลที่ได้จุดกระจายตัวอยู่รอบๆ เส้น 1 ต่อ 1 ซึ่งผลเป็นที่น่าพอใจ

การพุ่งขึ้นของอุณหภูมิ (over shoot temperature)

ปรากฏการณ์ที่สำคัญอีกปรากฏการณ์หนึ่งคือการพุ่งขึ้นของอุณหภูมิ (over shoot temperature) โดยบางการทดลองหรือเงื่อนไขจะเกิดปรากฏการณ์นี้ จากการทดลองที่ผ่านมาพบว่า การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์พุ่งขึ้นของอุณหภูมิ (อุณหภูมิพุ่งขึ้นนิยามว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นมากกว่าร้อยละ 5 ของอุณหภูมิสูงสุดที่สภาวะสมดุล) กล่าวคือ เมื่อมีการเสื่อมสภาพอย่างช้าๆ จะไม่เกิดเหตุการณ์นี้ แต่ถ้ามีการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว ก็จะทำให้เกิดปรากฏการณ์นี้ขึ้นได้ เนื่องจากกลไกของโมเลกุลความเข้มข้นที่ยังไม่ได้ถูกใช้ไปอันเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้เสื่อมสภาพไป จึงได้เคลื่อนตัวไปยังตำแหน่งถัดเข้า

ไปข้างในและเมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นมากกว่าทางเข้า (ความเข้มข้นไว้หน่วยมากกว่า 1) ก็ก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงส่งผลให้อุณหภูมิ ณ จุดนั้นพุ่งขึ้นอย่างรวดเร็ว อย่างไรก็ตามการเสื่อมสภาพเร็วมากๆ (อย่างเช่นกรณีที่สารป้อนเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยา) ก็จะไม่เกิดการพุ่งขึ้นของอุณหภูมิ เพราะว่าสารป้อนเมื่อกระทบกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วแม้ว่าคลื่นโมเลกุลของสารป้อนจะไหลถัดเข้าไปภายในเครื่องปฏิกรณ์ ก็เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเช่นกัน อย่างไรก็ตามไม่สามารถบอกเกณฑ์ที่แน่นอนด้วยค่าใดค่าหนึ่งจากอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ จึงได้พยายามค้นหาเงื่อนไขในการเกิดปรากฏการณ์นี้ด้วยการทดลองโดยออกแบบการทดลองสุมค่า γ_1 (9-25), γ_2 (5.5-25), Da_1 (0.2-0.7) และ Da_0 (10^{-3} - 10^{-8}) กำหนดค่าคงที่ $Le = 2000$, $b = 0.35$, $Pe_1 = 300$, $Pe_2 = 40$ เป็นจำนวน 70 ตัวอย่างและสรุปได้ว่าเกณฑ์ในการเกิดขึ้นอยู่กับสัดส่วนของ อัตราการเกิดปฏิกิริยาหลักกับอัตราการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเป็นดัชนีบ่งชี้การเกิดปรากฏการณ์นี้ได้ โดยสามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง ช่วงแรกมีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร็วมาก (สัดส่วนต่ำกว่า 500) ช่วงถัดมา ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพไม่เร็วหรือไม่ช้าจนเกินไป (สัดส่วนประมาณ 500-20000) และในช่วงสุดท้าย (สัดส่วนมากกว่า 20000) มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช้ามาก

ในกรณีที่สัดส่วนน้อยกว่า 500 จะไม่เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าว อันเนื่องมาจากคลื่นมวลสารของสารป้อน พอเคลื่อนที่ไปกระทบกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลงอย่างรวดเร็ว ทำให้ สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ คลื่นของสารตั้งต้นก็จะไหลไปในตำแหน่งถัดไปในเครื่องปฏิกรณ์ แต่ก็เกิดเหตุการณ์เหมือนเดิมคือตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ไม่รุนแรง อย่างไรก็ตามถ้ามากกว่า 500 ขึ้นไปและไม่เกินประมาณ 20000 จะเกิดการพุ่งขึ้นของอุณหภูมิ เนื่องจากสารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์จากการที่ตัวเร่งเสื่อมลงปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ ส่งผลให้สารป้อนไหลไปยังส่วนถัดไปในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งเป็นการทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในตำแหน่งถัดไปที่ติดกัน สูงขึ้นอย่างรวดเร็วและทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดอย่างรุนแรง ที่บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาเคมีมีอุณหภูมิสูงขึ้นหรือที่เรียกว่าปรากฏการณ์การพุ่งขึ้นของอุณหภูมิ อย่างไรก็ตามถ้าสัดส่วนมากกว่าประมาณ 20000 ก็จะไม่เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าว เพราะว่าสัดส่วนมากแสดงถึงอัตราการเสื่อมสภาพต่ำมากๆ ซึ่งแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมประสิทธิภาพช้ามากหรือเปรียบได้ว่าเกือบจะไม่เสื่อมสภาพ ซึ่งส่งผลทำให้สารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ ณ ที่บริเวณนั้น

ผลงานที่ได้จากโครงการ (Output)

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. Attasak Jaree, Boonlerd Boonsomlanjit, and Jumras Limtrakul, On the dynamical instability of packed-bed reactors in the presence of catalyst deactivation, *Com.Chem.Eng.* **32** 2008, p2897-2902. (impact factor = 1.238)

ภาคผนวก

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ภาคผนวกที่ 1

On the dynamical instability of packed-bed reactors in the presence of catalyst
deactivation

Com.Chem.Eng. 32 2005, 2897-2902. (impact factor = 1.238)



On the dynamical instability of packed-bed reactors in the presence of catalyst deactivation

Attasak Jaree^{a,*}, Boonlerd Boonsomlanjit^a, Jumras Limtrakul^b

^a Department of Chemical Engineering, Kasetsart University, 50 Paholyotin Road, Jatujak, Bangkok 10900, Thailand

^b Department of Chemistry, Kasetsart University, 50 Paholyotin Road, Jatujak, Bangkok 10900, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 September 2007

Received in revised form 11 February 2008

Accepted 17 February 2008

Available online 23 February 2008

Keywords:

Catalyst deactivation

Differential flow instability

Packed-bed reactor

Resonant amplification

Temperature excursion

ABSTRACT

Due to the thermal instability of the packed-bed reactor running an exothermic reaction, unsteady-state operation (for example a fluctuating inflow temperature) can result in a variety of thermal responses. These include the amplification of input temperature perturbations and high-temperature pre-extinction waves. Catalyst deactivation adds further dynamical features to these scenarios. We explore them numerically, using a first-order exothermic reaction and a pseudo-homogeneous (single phase) model of the PBR together with a first-order deactivation model of the catalyst. At low deactivation rate, moving hot spots are found, as well as a non-uniform activity profile of the catalyst. At high deactivation rate, however, high-temperature waves (so-called pre-extinction waves) are followed by the complete extinction of the reactor. The amplification of input temperature perturbations is generally enhanced by the presence of catalyst deactivation. Finally, a power-law model is derived numerically that predicts the resonance frequency for amplification as a function of operating parameters.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Packed-bed reactors (PBR) are widely used in chemical, petrochemical and petroleum industries and in pollution abatement, etc., where they are commonly designed for steady-state application. There are circumstances, however, where the reactor is subject to transient conditions, for instance to accidental upstream disturbances or to intended periodic operation to improve reactor performance (Silveston, 1990). PBRs running exothermic reactions are dynamically unstable in the sense that they tend to amplify transient perturbations of input temperature, rather than attenuating them. This dynamic, thermal instability (Menzinger, Yakhnin, Jaree, Silveston, & Hudgins, 2004; Yakhnin & Menzinger, 1995) results from the inherently different rates of matter and heat flow (the so-called differential flow) through the reactor bed, together with the positive thermal feedback inherent in exothermic reaction. The instability of the PBR, also called differential flow instability in a broader context (Menzinger & Rovinsky, 1995; Rovinsky & Menzinger, 1992), in which the differential flow unleashes the inherently explosive potential of exothermic processes, is quite general. It has been elaborated theoretically (Yakhnin & Menzinger, 1995; Yakhnin & Menzinger, 1998; Yakhnin

& Menzinger, 2004) and confirmed experimentally (Jaree et al., 2001; Jaree et al., 2003a; Jaree et al., 2003b; Menzinger et al., 2004).

The different rate of flow of heat and matter is a general characteristic of packed beds since heat gets absorbed by the high capacity packing and its rate of propagation (or flow) is thus slowed down relative to the more rapidly flowing reacting fluid. It is this differential flow that unleashes the inherent tendency (Menzinger & Rovinsky, 1995; Rovinsky & Menzinger, 1992) of exothermic reactions towards thermal runaway or explosion. As a result, PBRs tend to amplify, rather than attenuate, perturbations of inflow temperature. While the tendency to amplify temperature-transients is quite general in exothermic PBRs, the consequence of this dynamical instability often, but not always, turns out to be not very dramatic (Menzinger et al., 2004).

For instance, when a sudden drop of the input temperature is introduced to a steady-state operated PBR, the decrease in the rate of reactant consumption induces a concentration wave prior to the reaction zone. This wave travels with the mean speed of the flow stream while the thermal wave lags behind, because it gets “caught” in the packing due to the high thermal inertia of the latter. When the fast wave of reactant concentration thus overtakes the slow-moving hot spot, the resulting increased rate of reaction can cause large temperature excursions before the new steady-state is established (Yakhnin & Menzinger, 1998). This is generally known as “wrong-way behavior” (WWB), a phenomenon illustrated numerically by Crider and Foss (1966) using a simple pseudo-homogeneous

* Corresponding author. Tel.: +66 2 9428555x1229; fax: +66 2 5614621.

E-mail addresses: fengasj@ku.ac.th (A. Jaree), bboonlerd@hotmail.com (B. Boonsomlanjit), fscijrl@ku.ac.th (J. Limtrakul).

Nomenclature

a	catalyst activity coefficient
A	pre-exponential constant of the main reaction
A_D	pre-exponential constant of the deactivation reaction
b	dimensionless adiabatic temperature rise
C	concentration
C_0	inlet concentration
C_{pg}	heat capacity of gas
C_{ps}	heat capacity of solid
D_z	effective axial diffusivity
Da	Damkohler number of the main reaction
Da_D	Damkohler number of the deactivation reaction
E	activation energy
E_D	activation energy of deactivation
ΔH	heat of enthalpy
k	effective axial conductivity
l	reactor length
Le	dimensionless thermal inertia (Lewis number)
Pe_1	Peclet number for axial mass dispersion
Pe_2	Peclet number for axial heat dispersion
R	gas constant
t	time
T	temperature
T_0	inlet temperature
u	axial fluid flow velocity
x_1	dimensionless concentration
x_2	dimensionless temperature
z	axial position

Greek letters

γ	dimensionless activation energy
γ_D	dimensionless activation energy of deactivation
ε	void fraction
ξ	dimensionless axial position
ρ_g	density of gas phase
ρ_s	density of solid phase
τ	dimensionless time

(single phase), one-dimensional model. [Chen and Luss \(1989\)](#) studied the effect of inter-phase transport on the wrong-way behavior by comparing the two-phase model with the one-dimensional one-phase model. Both models predict the same magnitude of the transient temperature rise if there is a unique steady-state for all feed temperatures. A significant difference between the predictions from the two models occurs only when steady-state multiplicity exists. The high interstitial gas velocity increases the rate of inter-phase heat transfer and reduces the differences between the two models. Since the kinetic model studied here has a unique steady-state, its pseudo-homogeneous version suffices.

The dynamical instability of PBRs is a resonant phenomenon ([Yakhnin & Menzinger, 1998](#)). The gain factor, the ratio of the amplitudes of maximal temperature and inlet temperature variations, for such systems depends on the perturbation frequency. If the frequency is too high, the system is not affected because the consecutive peaks of perturbation are too close to each other and will be attenuated by thermal diffusion. On the other hand, if the frequency is too low, the system moves within the adiabatic temperature envelopes. At intermediate frequencies, maximal amplification or resonance occurs. This phenomenon was experimentally demonstrated by CO oxidation over Pt/Al₂O₃ in a near-adiabatic packed-bed reactor ([Jaree et al., 2003a](#)).

The effect of periodic inlet temperature perturbation on exothermic reactions carried out in packed-bed reactors can be viewed as a series of wrong-way temperature responses resulting from repetitive, transient increase and decrease in inlet temperature. When the inlet temperature is increased, the reaction rate rises at the front of the bed. As a result, less reactant enters the high-temperature region of the steady-state reactor. Consequently the maximum temperature of the bed drops because of the compound cooling effects of heat dispersion, of convection by the flow, and of reduced heat generation. Later, heat released by the reaction at the front of the bed, due to increased reactant concentration, propagates through the bed, resulting in a temperature increase when this heat reaches the reaction zone. If the inlet temperature is dropped at this moment, less reaction occurs at the front of the bed; and more reactant is available to enter the high-temperature region. Therefore, the maximum temperature shoots up, often above the adiabatic temperature rise, because of a combination of high reactant concentration and high temperature in the reaction zone. [Yakhnin and Menzinger \(1998\)](#) proposed that amplification of relatively small amplitude inlet perturbations can be explained through a differential flow mechanism. The periodic perturbation may raise the temperature fluctuation well beyond the steady-state adiabatic temperature envelopes. In this case, the reactor is always in an ignited state during the inlet temperature perturbations—in contrast to Onken's work where both extinction and ignition occurred ([Onken & Wicke, 1986](#)).

The thermal behavior of PBR during its transient operation is also affected by the deactivation of catalyst, which is inherent to most catalytic processes. Since the heat is released by the surface reaction, the rate at which the catalytic activity is lost is conceivably one of the factors contributing to the thermal instability of the system. There are four types of catalyst deactivation mechanisms, e.g. poisoning, sintering, vapor transport, and coking ([Butt & Petersen, 1988](#)). Mechanistic models have been proposed for some specific reaction system while a power-law model is generally applied in the analysis of catalytic activity. For irreversible deactivation, [Yakhnin and Menzinger \(1999\)](#) numerically investigated the effect on the thermal instability of PBR. This simulation study showed that a localized deactivation can entail a traveling thermal front with a much higher temperature compared to a catalyst bed with uniform activity. [Jaree et al. \(2003b\)](#) showed experimentally that the reversible self-poisoning of the Pt/Al₂O₃ catalyst by CO triggered a dramatic temperature excursion when the system changed from ignited state to a complete extinction. As successive layers of catalyst switch off, a pronounced concentration wave forms. Subsequent layers of catalyst are exposed to such waves as they become inactive. The resulting high amplitude, rapidly moving concentration and temperature wave is called "pre-extinction wave". The interaction of high concentration and high temperature in the reaction zone causes the dramatic pre-extinction wave to slowly propagate downstream.

Our objective is to establish the existence of thermal patterns in a packed-bed reactor associated with catalyst deactivation. This includes the effect of catalyst deactivation on the catalytic activity profile, pre-extinction waves, and resonant amplification of input temperature perturbation. In the last part of the paper we present a power-law model which allows one to predict the time scale (or perturbation frequency) at which the amplification is maximal and potentially most problematic.

2. Mathematical model

There are various mathematical models developed to describe phenomena in packed-bed reactors. In this study, a one-

dimensional pseudo-homogeneous model was used to simulate an adiabatic packed-bed reactor operating a first-order exothermic reaction. The mass and energy balances expressed in terms of dimensionless reaction parameters and variables were developed by Jensen and Ray (1982) as shown in Eqs. (1) and (2). A first-order deactivation model was applied in order to study the effect of catalyst deactivation on the thermal behavior.

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

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

$$\delta_\tau a = -Da_D x_1 e^{(\gamma_D - (\gamma_D/x_2))} \quad (3)$$

$$x_1 = \frac{C}{C_0}, \quad x_2 = \frac{T}{T_0}, \quad \gamma = \frac{E}{RT_0}, \quad \gamma_D = \frac{E_D}{RT_0}, \quad b = \frac{-\Delta H \cdot C_0}{\rho_g C_{pg} T_0},$$

$$Le = \frac{\varepsilon \rho_g C_{pg} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{ps}}{\varepsilon \rho_g C_{pg}}, \quad Pe_1 = \frac{ul}{D_z}, \quad Pe_2 = \frac{\rho_g C_{pg} ul}{k},$$

$$\tau = \frac{tu}{\varepsilon l}, \quad \xi = \frac{z}{l}, \quad Da = \frac{l}{u} A e^{-(E/(RT_0))}, \quad Da_D = \frac{l}{u} A_D e^{-(E_D/(RT_0))}$$

where

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

$$\left(x_j - Pe_j^{-1} \frac{\partial x_j}{\partial \xi} \right) \Big|_{\xi=0} = x_{j0}, \quad \frac{\partial x_j}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = 0, \quad j = 1, 2$$

Initial conditions: $x_1, x_2 = 1$.

This system of partial differential equations was solved numerically using a software package (FlexPDE; PDE Solutions Inc.), based on a finite element method, to obtain the space-time dependence of dynamical variables for both steady-state and dynamic responses, due to inlet temperature perturbation and catalyst deactivation.

3. Results and discussion

The first part of the study is the simulations of a catalytic packed-bed reactor operating a first-order exothermic reaction in the presence of a first-order catalyst deactivation. Initially, the reactor is at steady-state without catalyst deactivation. Then the rate of catalyst deactivation is switched on, causing a slow transient. Fig. 1a shows that due to deactivation, the catalyst activity is not uniform throughout the reactor as generally perceived. The front section of the bed has a small degree of deactivation due to the thermal effect in the Arrhenius term in the rate of catalyst deactivation. The temperature increases along the reactor coordinate until it reaches the adiabatic temperature rise. This causes a rapid decline in catalytic activity in the reaction zone. After most of the reactant molecules are consumed, the deactivation rate decreases rapidly as indicated by the jump in catalyst activity near the exit-end of the reactor bed. The effect of deactivation energy (γ_D) was found to cause sensitivity in the reaction zone. Increasing γ_D speeds up the reaction which releases thermal energy and in turn accelerates the deactivation rate. Notice that the activity profiles are almost the same in the front section of the bed, while the thermal effect separates the three cases in the reaction zone towards the end of the reactor. Decreasing γ_D causes the zone of catalyst deactivation to shift forward to the front section of the reactor while the reaction zone is still further down in the catalyst bed as demonstrated in Fig. 1b. For the case of zero deactivation energy, the rate of catalyst deactivation depends solely on the reactant concentration. The rate of deactivation is fastest at the entrance to the catalyst bed where the concentration is highest. This suggests that locating the reaction zone and knowing the deactivation energy could potentially help

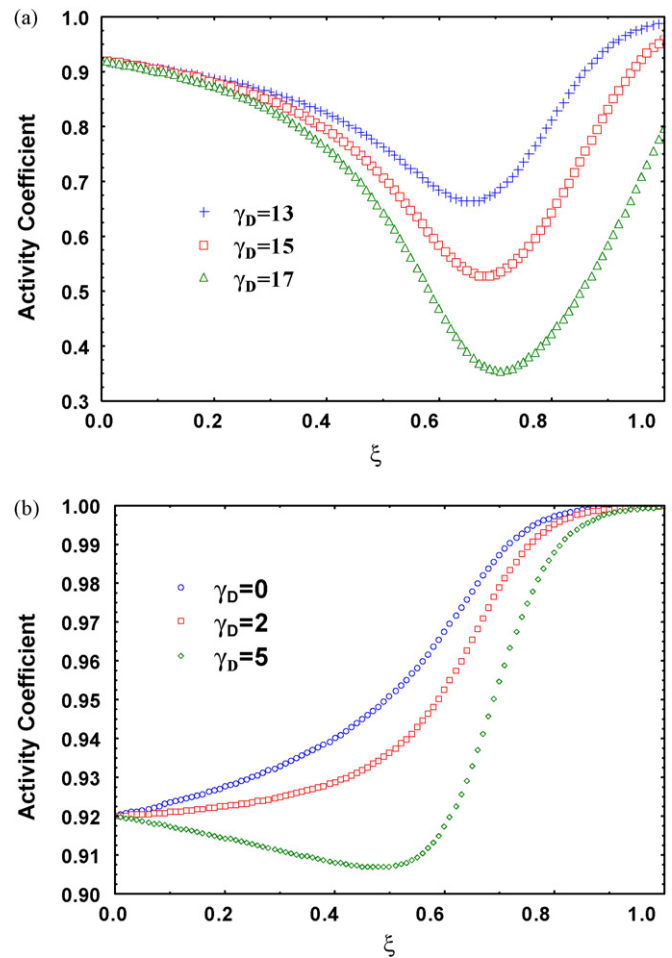


Fig. 1. Effect of deactivation energy (γ_D) on the catalytic activity profile ($Da_D = 4 \times 10^{-6}$, $Pe_1 = 300$, $Pe_2 = 40$, $Le = 2000$, $Da = 0.4$, $b = 0.35$, $\gamma = 15$, and $\tau = 50,000$).

reduce the cost of refilling catalyst significantly. Other conditions were also simulated and gave similar results.

The effect of the dimensionless deactivation rate constant, the Damkohler number (Da_D), is demonstrated in Fig. 2. Again, deactivation is switched on after the steady-state has established itself. Higher Da_D causes the catalyst to deactivate faster. However, the zone of catalyst deactivation still coincides with the reaction zone

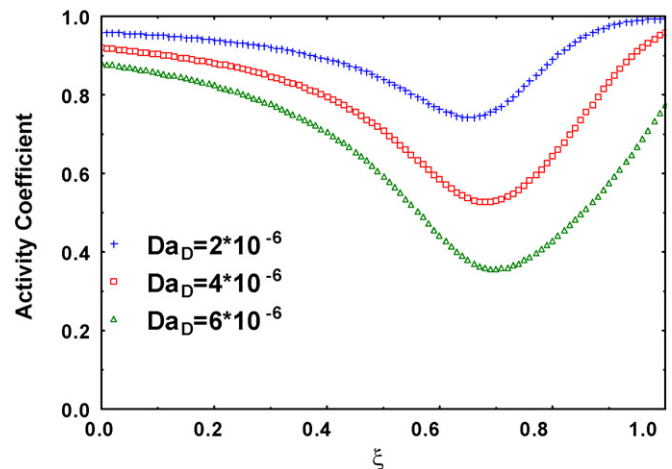


Fig. 2. Effect of Da_D on the catalytic activity profile ($Pe_1 = 300$, $Pe_2 = 40$, $Le = 2000$, $Da = 0.4$, $b = 0.35$, $\gamma = 15$, $\gamma_D = 15$, and $\tau = 50,000$).

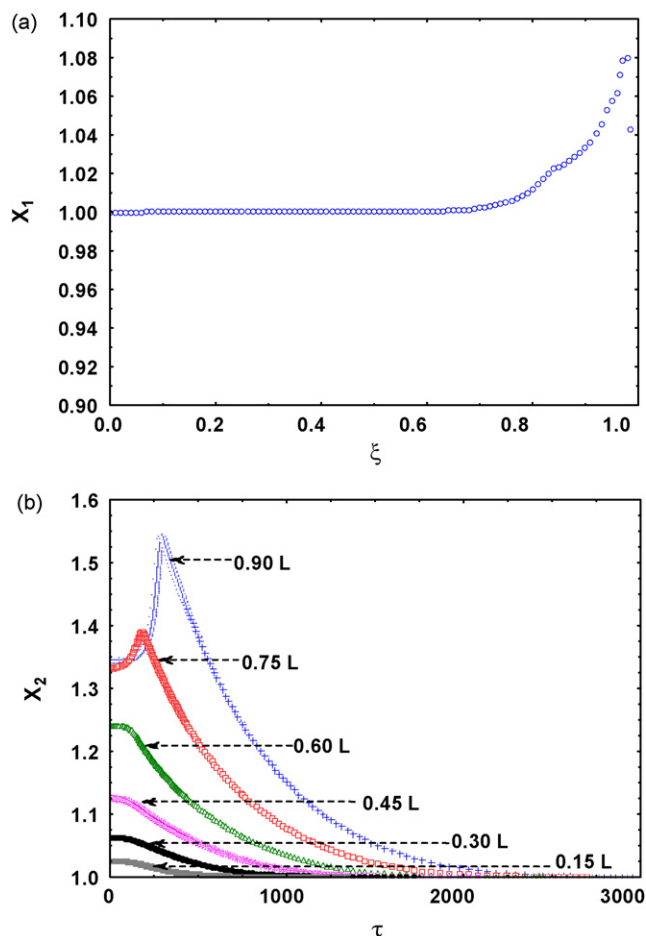


Fig. 3. (a) Concentration profile ($Pe_1 = 300$, $Pe_2 = 40$, $Le = 2000$, $Da = 0.4$, $b = 0.35$, $\gamma = 15$, $\gamma_D = 5.5$, $Da_D = 0.004$, and $\tau = 30,300$). (b) History plot of temperature at different axial positions ($Pe_1 = 300$, $Pe_2 = 40$, $Le = 2000$, $Da = 0.4$, $b = 0.35$, $\gamma = 15$, $\gamma_D = 4$, and $Da_D = 0.004$).

at the same axial position. The activity profile along the entire reactor coordinate is shifted downward in proportion to the increase in the Damkohler number.

To study the effect of relative rates of main reaction and catalyst deactivation on the temperature excursion behavior, 80 cases of simulation (all have complete conversion prior to the start of catalyst deactivation) were performed by randomly varying γ (9–25), γ_D (5.5–25), Da (0.2–0.7), and Da_D (10^{-3} to 10^{-8}). Results (Figs. 3 and 4) were analyzed by focusing on the rates of catalyst deactivation and of the main reaction at the location of the steady-state maximum temperature, where it is believed to be the starting point of the temperature overshoot, right after the deactivation is switched on. Slow catalyst deactivation, relative to the main reaction (e.g. $|f/\delta_\tau a|_{at \xi(\max \text{ temp})} \geq 20,000$), results in the dislocation of the reaction front slowly propagating downstream without causing local temperature excursion ($(X_{2, \text{transient, max}} - X_{2, \text{ss, max}})/X_{2, \text{ss, max}} \leq 0.05$). On the other hand, relatively faster deactivation (e.g. $500 < |f/\delta_\tau a|_{at \xi(\max \text{ temp})} < 20,000$) decreases the rate of reaction in the zone adjacent to the reaction zone generating high local concentration. The induced concentration wave travels through the reactor bed at high velocity (the average gas velocity) entering subsequent part of the bed and the hot spot region. The result is the transient temperature overshoot. However, the phenomenon is suppressed by the very fast rate of catalyst deactivation (e.g. $|f/\delta_\tau a|_{at \xi(\max \text{ temp})} \leq 500$).

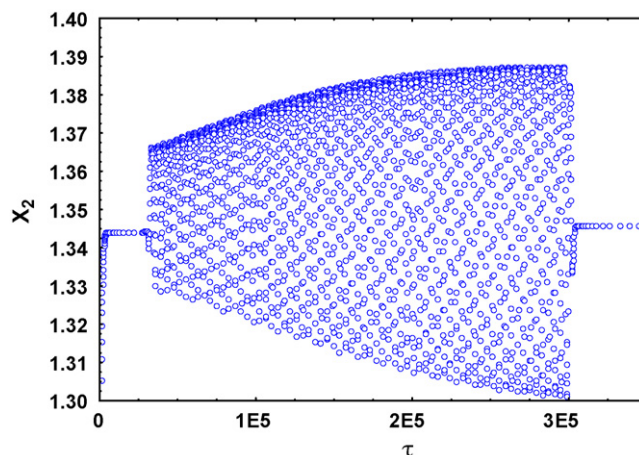


Fig. 4. Maximum temperature during inlet temperature perturbation ($Da = 0.7$, $Da_D = 4 \times 10^{-7}$, $\gamma_D = 18$, frequency = 0.0016, $Pe_1 = 300$, $Pe_2 = 40$, $Le = 2000$, $b = 0.35$, and $\gamma = 15$).

Fig. 3a is a snapshot of a concentration profile along the reactor taken when the moving reaction front is close to the exit of the bed. It shows the local concentration developed due to fast catalyst deactivation. Most of the catalyst becomes inactive in a very short time leaving the reactant un-reacted in the front part of the reactor. In some parts of the reactor, the local concentration is even greater than unity. This is a typical response when the reactor bed is quenched by adjusting inlet conditions. It can also be viewed as another version of WWB. Fig. 3b shows transient temperature change at different axial positions along the reactor during fast catalyst deactivation. The system is initially at steady-state and the deactivation is switched on at time zero. In the pre-reaction zone temperatures decrease because less reactant molecules are converted to product and heat due to the catalyst deactivation and the wave of un-reacted molecules is pushed downstream. When the concentration wave arrives at the reaction front, the auto-catalytic nature of the main reaction takes on and releases additional heat of reaction. This effect can be considered as chain reactions; therefore, the resulting traveling thermal wave can be at significantly higher temperatures than that of the adiabatic value. Subsequently the reactor is in the state of complete extinction upon the passage of both thermal and concentration waves, as indicated in Fig. 3b by the temperature of the entire catalyst bed equaling the inlet temperature ($\tau > 2500$).

Previous results suggest that transient phenomenon due to catalyst deactivation may lead to high temperature rise inside the reactor (Yakhnin and Menzinger, 1999). Another set of simulations was performed here to further investigate the thermal behavior of a packed-bed reactor in the presence of both dynamical inflow perturbations (which reveal its dynamic instability) and of catalyst deactivation. Once the steady-state is established, the deactivation is started together with the periodic inlet temperature perturbation using a sinusoidal pattern with amplitude of 0.01. A typical response of such simulation is illustrated in Fig. 4. The steady-state maximum temperature is 1.345. At the onset of inlet temperature oscillations, the maximum temperature excursion due to differential flow instability is around 0.02. The input oscillations continue until $\tau = 300,000$, at which point the inlet temperature oscillations are terminated. During this period, one observes a steady growth of amplitude of oscillatory reactor response. As mentioned previously, in general, the highest degree of deactivation occurs right in the reaction zone. As the catalyst deactivation proceeds at a slow pace, the reaction zone is stretched towards the exit-end of the reactor. This allows the concentration and thermal

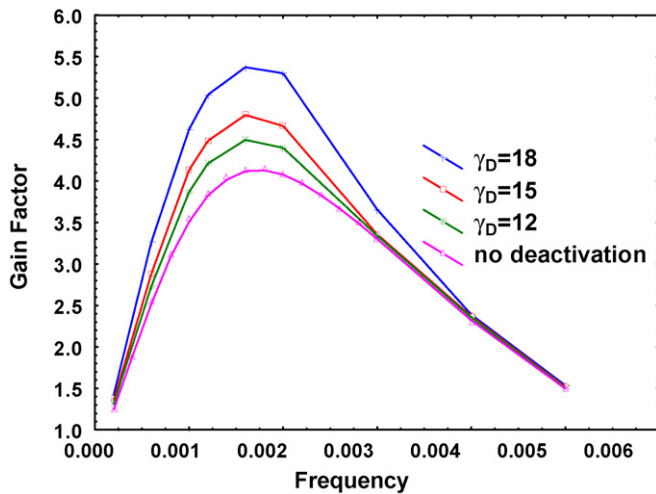


Fig. 5. Resonance curve ($Pe_1 = 300$, $Pe_2 = 40$, $Le = 2000$, $Da = 0.4$, $b = 0.35$, and $\gamma = 15$).

waves to separate to a greater extent. The result is higher temperature excursion compared to that of the case without catalyst deactivation.

The effect of catalyst deactivation (Figs. 1 and 2) on the resonant behavior of the periodically modulated PBR is shown in Fig. 5. By varying the frequency of inlet temperature perturbation in the range of 0.0004–0.005, a resonance curve can be constructed by computing the gain factor from the amplitude of oscillation of the maximum temperature in the reactor:

$$\text{gain factor} = \frac{T_{\max, \text{transient}} - T_{\max, \text{steady state}}}{\text{step size of the inlet temperature}} \quad (4)$$

It was found that increasing the degree of deactivation (by raising the values of γ_D) significantly enhances the degree of resonant amplification of inlet temperature oscillation, due to the mechanism previously explained, especially in the frequency range from 0.001 to 0.0025. However, the resonance frequency remains approximately the same for all cases. At frequencies too high or too low, the gain factor is small. Therefore, it is possible to avoid such great amplification effect if the resonance frequency can be predicted.

In the remainder of the paper we investigate the dependence of the resonant frequency on the operating parameters of the PBR. In the pseudo-homogeneous model of a PBR described above, the governing parameters are Le , γ , Pe_1 , Pe_2 , Da , and b . These parameters not only affect the steady-state behavior of the system, but also its dynamic response. Therefore, all of these parameters are included in the study to formulate the model prediction for the resonance frequency. Table 1 shows the range of these parameters that are often used in the literature. A correlation for predicting the resonance frequency in the form of a power-law model for all parameters is assumed as follows:

$$\text{resonance frequency} = a\gamma^b Le^c Pe_1^d Pe_2^e Da^f b^g \quad (5)$$

Table 1
Parameters and ranges for model prediction

Parameter	Range
γ	9–25
Le	500–5000
Pe_1	200–700
Pe_2	40–150
Da	0.2–0.7
b	0.3–0.5

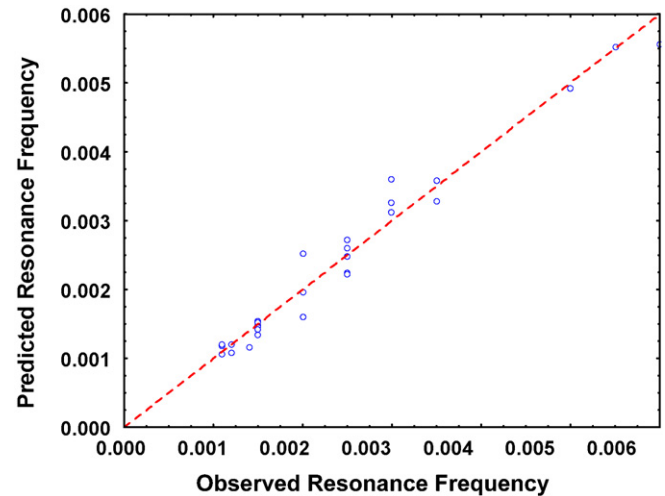


Fig. 6. Prediction of the resonance frequency.

Table 2

Parameters obtained from the regression analysis

Parameter	Value
a	1.415
b	−0.133
c	−0.986
d	−0.126
e	0.513
f	0.23
g	−0.298

All control parameters were randomly selected to produce different sets of systems, for which the dynamical response to input temperature perturbations was then calculated. The resonance frequency for each set of parameters was determined by following the aforementioned procedure. Non-linear regression was applied to 30 sets of data in order to determine the constants in the proposed model. The constants obtained from regression analysis are as follows: $a = 1.415$, $b = -0.133$, $c = -0.986$, $d = -0.126$, $e = 0.513$, $f = 0.230$, and $g = -0.298$. Fig. 6 shows the comparison between the observed resonance frequencies and those predicted by the model. The small degree of scatter around the dotted line indicates that the model is able to predict the resonance frequency reasonably well. The parameters obtained from the regression analysis are shown in Table 2. Then the model was tested with another five sets of data (parameters and resonance frequency) that were randomly generated. The test result was quite satisfactory.

4. Conclusions

Catalyst deactivation is a common phenomenon that occurs in packed-bed reactors. It affects the dynamic thermal response of the reactor to time-dependent modulation of the inflow temperature, depending on the rate of catalyst deactivation. Slow deactivation causes a drift of the reaction front toward the exit. On the other hand, fast deactivation induces a traveling concentration wave and a pronounced, transient temperature rise. Together with the inlet temperature perturbation, the interaction of local hot spot and concentration wave results in high-temperature excursion. However, the resonance frequency is virtually unaffected by catalyst deactivation. Finally, a prediction model for the resonance frequency is presented.

Acknowledgements

The authors express their thanks to Professors Michael Menzinger and Peter Silveston for comments and suggestions. Financial support from the Thailand Research Fund is acknowledged.

References

- Butt, J. B., & Petersen, E. E. (1988). *Activation, deactivation and poisoning of catalysts*. New York: Academic Press.
- Chen, Y. C., & Luss, D. (1989). Wrong-way behavior of packed-bed reactors: Influence of interphase transport. *AIChE Journal*, 35, 1148–1156.
- Crider, J. E., & Foss, A. S. (1966). Computational studies of transients in packed tubular chemical reactors. *AIChE Journal*, 12, 514–522.
- Jaree, A., Budman, H., Hudgins, R., Silveston, P., Yakhnin, V., & Menzinger, M. (2001). Temperature excursions in packed bed reactors with an axial variation of catalyst activity. *Catalysis Today*, 69, 137–146.
- Jaree, A., Hudgins, R. R., Budman, H., Silveston, P. L., Yakhnin, V., & Menzinger, M. (2003a). Application of inlet temperature disturbances in a packed-bed reactor for CO oxidation over Pt/Al₂O₃. *Chemical Engineering Science*, 58, 833–839.
- Jaree, A., Hudgins, R. R., Budman, H., Silveston, P. L., Yakhnin, V., & Menzinger, M. (2003b). Hysteresis and extinction waves in catalytic CO oxidation caused by perturbations of reactant concentration in a packed-bed reactor. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 42, 1662–1673.
- Jensen, K. F., & Ray, W. H. (1982). The bifurcation behavior of tubular reactors. *Chemical Engineering Science*, 37, 199–222.
- Menzinger, M., & Rovinsky, A. (1995). The differential flow instabilities. In R. Kapral & K. Showalter (Eds.), *Chemical waves and patterns*. Kluwer Publications.
- Menzinger, M., Yakhnin, V., Jaree, A., Silveston, P. L., & Hudgins, R. R. (2004). Dynamic responses of packed bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 59, 4011–4022.
- Onken, H. U., & Wicke, E. (1986). Statistical fluctuations of temperature and conversion at the catalytic CO oxidation in an adiabatic packed bed reactor. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry*, 90, 976–981.
- Rovinsky, A., & Menzinger, M. (1992). Chemical instability induced by a differential flow (Part 1: Theory). *Physical Review Letters*, 69, 1193–1196.
- Silveston, P. L. (1990). Catalytic processes under unsteady state conditions. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, 350.
- Yakhnin, V., & Menzinger, M. (1995). Convective instability induced by differential transport in the tubular packed-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 50, 2853–2859.
- Yakhnin, V. Z., & Menzinger, M. (1998). Moving hot spots and resonance in adiabatic packed-bed reactors. *AIChE Journal*, 44(5), 1222–1225.
- Yakhnin, V. Z., & Menzinger, M. (2004). High-temperature transients in catalytic fixed-bed reactors. *Reviews of Chemical Engineering*, 20(3–4), 175–224.
- Yakhnin, V. Z., & Menzinger, M. (2008). Estimating spectral properties of the thermal instability in packed-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 63, 1480–1489.
- Yakhnin, V. Z., & Menzinger, M. (1999). Deactivation avalanches through the interaction of locally deactivated catalyst with travelling hot spots. In *Proceedings of the eighth international symposium on catalyst deactivation*.