

The uniformity of the gas concentration is now concerned. Fig. 7 shows plots of the percentage difference ε_c as functions of time for different pulse numbers. A solid circle on each curve corresponds to the peak time of the exit flow. It is shown that ε_c is large when time is small, and is almost constant when time is larger than $1.5 \tau_p$. Those curves show that the deviation from the uniformity is large when the pulse number is small. In other words, the concentration distribution is more uniform when the conversion is lower. When the pulse numbers are 1500 and 2000, ε_c 's are significantly smaller than 10 percent at large time. However, when time is small, ε_c 's are very large. According to this result, uniform gas concentration distribution can not be obtained throughout the pulse duration in practical domain of TAP experiments.

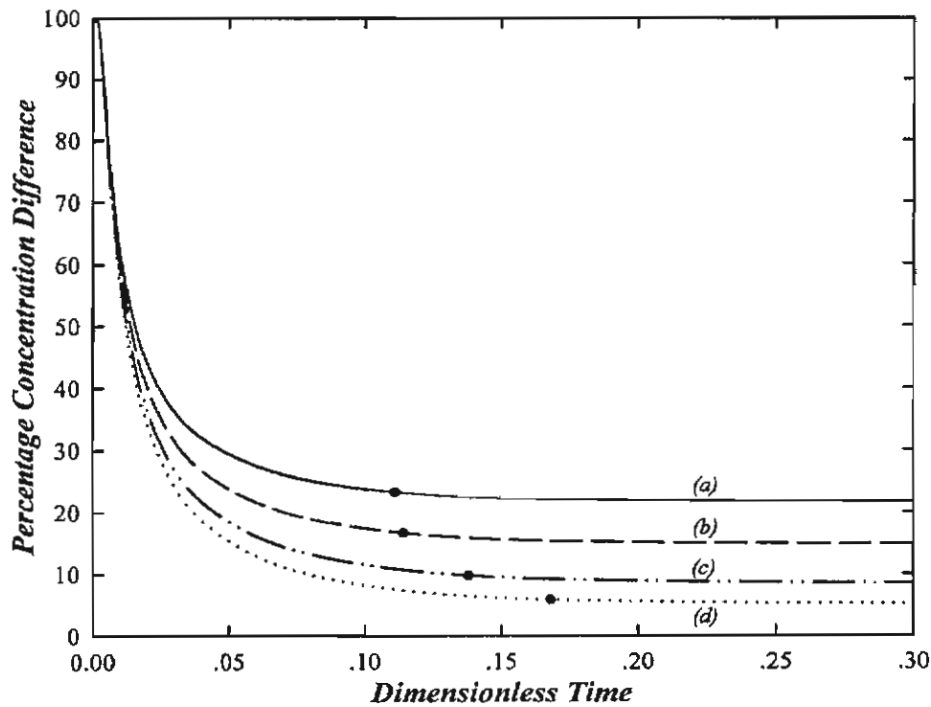


Fig. 7. Percentage difference of gas concentrations at the inlet and outlet of the catalyst zone as a function of time for pulse number 1 (a), 500 (b), 1000(c), and 2000(d); The solid circle on each curve corresponds to the peak time of the exit flow.

7.2 Analysis of surface concentration distribution and insignificant change of the catalyst during one pulse

In this section, the characteristics of the surface concentration distribution will be analyzed and the insignificant change of the catalyst during one pulse will be confirmed. Fig. 8 shows the fraction surface coverages of occupied sites at the inlet and outlet of the catalyst zone after each pulse as functions of the pulse numbers. It is shown that the catalyst is saturated when the pulse number is approximately 2000. Besides, the fractional surface coverage at the inlet of the catalyst zone is higher than the fractional surface coverage at the outlet. This is due the fact that the catalyst zone at the inlet is exposed to a higher gas concentration. The slope of the curves that represent the changes of the fractional surface coverage with respect to the pulse number indicates that the fractional surface coverages between two consecutive pulses are not significantly different.

According to mass balance, the disappearance of the gas is equal to the accumulation of the adsorbed gas, and we can write

$$X_n = (\theta_{A,avg,n}^{\infty} - \theta_{A,avg,n-1}^{\infty}) N_{cat} \quad (26)$$

where X_n is the conversion of the gas at pulse number n , $\theta_{A,avg,n}^{\infty}$ and $\theta_{A,avg,n-1}^{\infty}$ are the averages of θ_A at the end of the n^{th} and $(n-1)^{\text{th}}$ pulses. The quantity $\theta_{A,avg}$ in Eq. 26 can be calculated from the profile of θ_A at the end of the pulse.

Since the fractional coverage of the occupied sites is zero when starting the experiment with the fresh catalyst, the conversion of pulse number 1 is the largest during the course of the multipulse experiment. Therefore $\theta_{A,avg,n}^{\infty} - \theta_{A,avg,n-1}^{\infty}$ is largest when the pulse number is 1. In this first simulation case, the catalyst number is 1000, and the conversion of the first pulse is 0.89, the quantity $\theta_{A,avg,n}^{\infty} - \theta_{A,avg,n-1}^{\infty}$ when $n=1$ is 0.00089. Obviously, during the first pulse the catalyst is fixed and the first pulse is the state-defining experiment. Since the conversions of the following pulses decrease with the pulse number, the quantity $\theta_{A,avg,n}^{\infty} - \theta_{A,avg,n-1}^{\infty}$ decreases with the pulse number. Consequently, the insignificant change of the catalyst in pulse number 1 guarantee the insignificant change of the catalyst during each pulse throughout the multipulse experiment.

It is noted that when the catalyst is not significantly change during one pulse, or the catalyst state between two consecutive pulses are approximately the same, then the concentration profiles at any fixed time are approximately the same in those pulses. This is confirmed by Fig. 6 that shows the very small change of the conversion with respect to the pulse number.

Fig. 8 shows that the difference between the occupied fractional coverages at the inlet and outlet, $\Delta\theta_A$, starts from zero at the first pulse and become zero when the catalyst is all saturated at pulse number of approximately 2000. The quantity $\Delta\theta_A$ is plot in Fig. 9 as a function of pulse number. The curve of $\Delta\theta_A$ vs pulse number therefore has a maximum ($\Delta\theta_{A,max}$). This result shows that during a multipulse

experiment the catalyst is most non-uniform (indicating by $\Delta\theta_{A,max}$) at some time during the train of pulses. However, the quantity $\Delta\theta_{A,max}$ in this case is 0.08, which is small, and we can consider that the catalyst is uniform during this multipulse experiment.

The simulation results of the gas and surface concentration distribution in the catalyst zone indicate that the previously proposed idea of uniformity of the gas concentration in the thin catalyst zone is not valid, and, in fact, the importance of the thin-zone TAP reactor model is the uniformity of the surface concentration during the multipulse experiment.

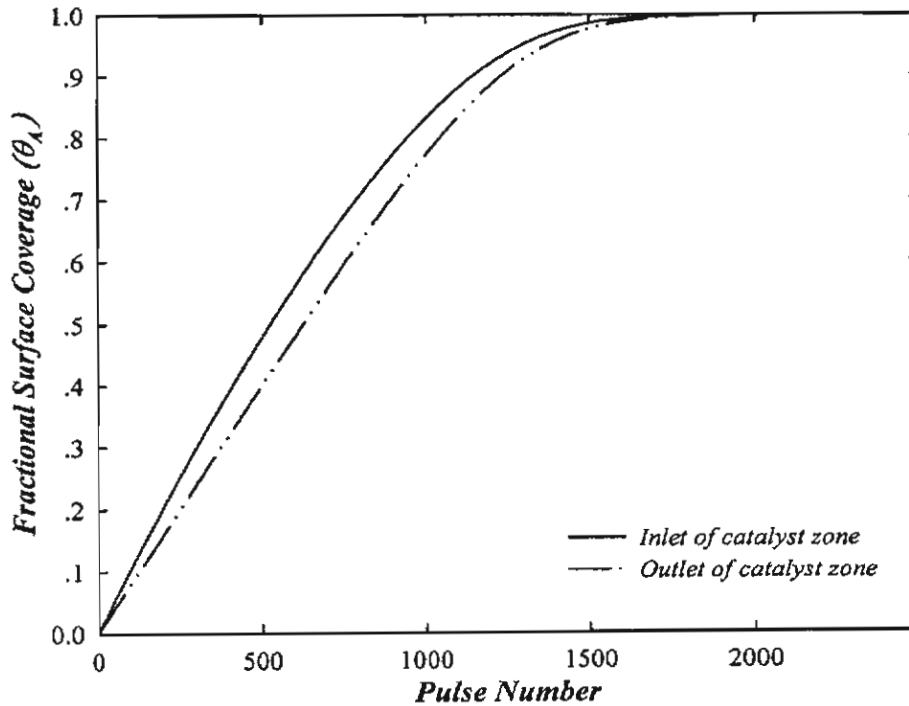


Fig. 8. Fractional surface converages of occupied sites at the inlet and outlet of the catalyst zone during the multipulse experiment of the first simulation case.

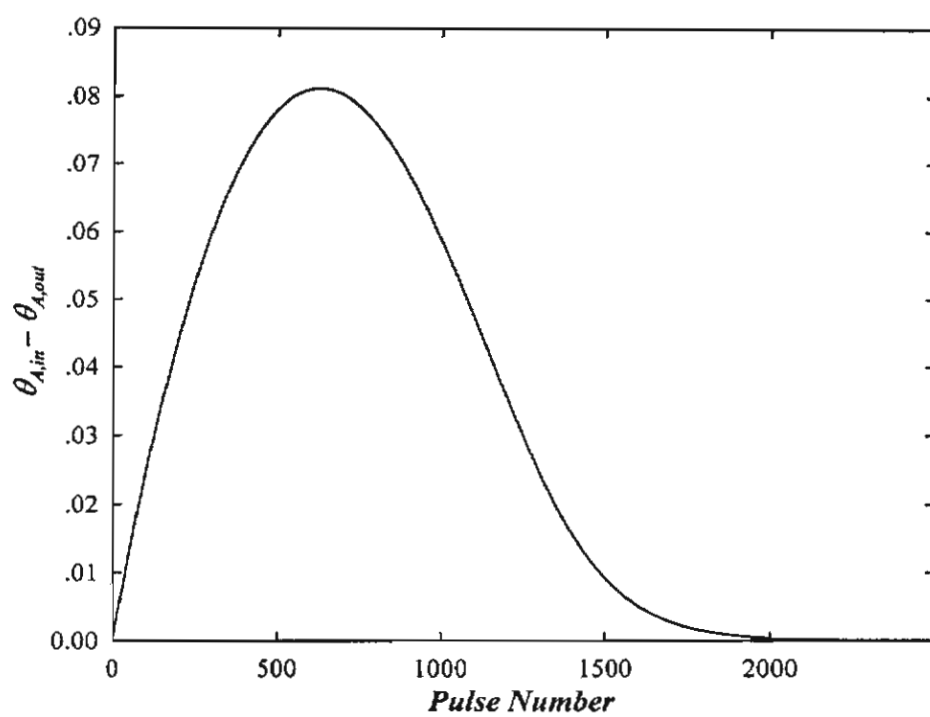


Fig. 9. The difference of the fractional surface coverages of the occupied sites at the inlet and outlet of the catalyst zone in the first simulation case.

7.3 Effect of the catalyst number

The simulation of the first case is repeated by changing the catalyst number from 1000 to 100. It is found that the characteristics are the same except that the pulse number that saturate the catalyst is decreased by a factor of the ratio of the two catalyst numbers which is 10 in this case. All figures in the case of the pulse number of 1000 are therefore good for the case of the pulse number of 100 when the pulse numbers in those figures are divided by 10. Consequently, the magnitude of $\Delta\theta_{A,max}$ is also 0.08. It is noted that this proportion correspondence is also true of all other cases in our study. However, this proportion correspondence is valid when the catalyst number is not too small, and the catalyst number of 100 is sufficiently large. The catalyst number of less than 100 is not typically in our TAP experiments.

According to Eq. 26, when conversion of the first pulse is 0.89 and the catalyst number is 100, then the change in the fractional coverage of the occupied sites in the first pulse is 0.0089, which is still small. We can then consider the change of the catalyst during each pulse of the multipulse experiment is insignificant. Actually, since the conversion never exceeds unity, the change in the fractional coverage of the occupied sites in the first pulse can never exceeds the small number of 0.01 when the catalyst number is 100. And, since each of the following pulse will have this change smaller than the first pulse, we can conclude that when the catalyst number is 100 or larger in all irreversible adsorption cases, each pulse in the multipulse experiment is considered a state defining experiment.

7.4 Results from all simulated cases and correspondence between $\Delta\theta_{A,max}$ and ε_ψ

For all cases in this simulation study, the results show the same qualitative characteristics of both the gas and surface concentrations as the first case discussed above. As for the gas concentration distribution, there is not a case in which we can have uniform concentration within the catalyst zone throughout a pulse duration.

The important result in this study is the characteristic of the surface concentration distribution. When examining all the cases, we found that the degree of uniformity/non-uniformity of the fractional surface coverage is related to the percentage deviation from the thin-zone reactor model, ε_ψ , of the first pulse.

From the numerical simulation, it is found that different cases in which the first pulses have different conversions and α 's but same ε_ψ 's have approximately the same $\Delta\theta_{A,max}$. For example, in the cases whose the first pulses have the same deviations of 5, 10, and 20 percent, the magnitudes of $\Delta\theta_{A,max}$ are 0.07, 0.14, and 0.28 respectively. We can write a simple expression that relates $\Delta\theta_{A,max}$ to ε_ψ as

$$\Delta\theta_{A,max} = 0.014 (\varepsilon_\psi) \quad (27)$$

Eq. 27 is good in the region of ε_ψ up to 20 percent, the upper magnitude of ε_ψ in this study. Eq. 27 shows that the surface concentration is more uniformly distributed when we have a smaller deviation in the first pulse. The correspondence between the magnitude of ε_ψ of 10 percent in the first pulse and the magnitude of $\Delta\theta_{A,max}$ of 14

percent, which is considerable small, indicates that we can consider the surface concentration to be uniform throughout the multipulse experiment when the deviation from the thin-zone reactor model in the first pulse is 10 percent.

7.5 Validity of the thin-zone reactor model for a multipulse experiment

In a multipulse experiment, we usually determine the kinetic parameter from each pulse during the course of the experiment. In this irreversible adsorption case, the kinetic parameter that is determined from the experimental response is k_{app} or ψ of each pulse. In this irreversible adsorption case, ψ decreases with the pulse number due the decrease of the fractional coverage of the free sites. The apparent rate constant, k_{app} , in this case is defined as $\frac{k_a a_s s_v (1 - \varepsilon_{cat})}{\varepsilon_{cat}} (1 - \theta_A)$ and the previous definition is the special case when $(1 - \theta_A)$ is approximately zero, which is true for the first several pulses. If θ_A is not uniformly distributed throughout the catalyst zone, then k_{app} is not constant with respect to the axial coordinate.

Letting $\theta_{A,avg}$ be the average of θ_A in the catalyst zone, we can write

$$k_{app,avg,n} = k_{app,o} (1 - \theta_{A,avg,n}) \quad (28)$$

where subscript n refers to pulse number n and subscript o refers to the original state of the catalyst (fresh catalyst). With similar subscripts, we can write

$$\psi_{avg,n} = \psi_o (1 - \theta_{A,avg,n}) \quad (29)$$

The term $\theta_{A,avg,n}$ is the average of the fractional coverage of occupied sites of the n^{th} pulse. This average term refers to two quantities, i.e., 1) the average from the profile of θ_A in the catalyst zone, and 2) the average that is calculated using Eq. (29) when $\psi_{avg,n}$ has been predetermined from the conversion. These two average quantities are equal if θ_A is uniformly distributed in the catalyst zone. In our simulation cases, there is no significant difference between these two average quantities. Therefore, we can concern the validity of the thin-zone reactor model in a multipulse experiment based on only ψ calculated from the conversion in each pulse.

In order to determine whether the thin-zone reactor model for a multipulse experiment is valid, we compare the magnitudes of ψ calculated from the conversion using Eq. (8) (Three-zone reactor model) and Eq. (13) (Thin-zone reactor model) for every pulse during the experiment. The validity is indicated by the small magnitude of ε_ψ for every pulse. Table 1 shows the comparison of ψ 's from the two models in our first simulation case at different pulse numbers. It is shown that the absolute value of ε_ψ is equal to 5.5% at the first pulse and decreases to 1.8% at the 2000th pulse. This is due to the decrease in the conversion

The decrease of the absolute value of ε_ψ with the pulse number is the characteristic for all the simulation cases. This fact agrees with what illustrated in Fig 1

and 2, i.e., Fig. 1 shows a lower deviation from the thin-zone reactor model for a lower conversion, and Fig. 2 shows a lower deviation for a lower value of ψ when α is fixed. The magnitude of ε_ψ in Table 1 is very close to that read from Fig. 1 or Fig. 2 because the distribution of θ_A is close to uniform distribution. As a result, we can conclude that the validity of the thin-zone reactor model for the first pulse guarantees the validity for all following pulses in the multipulse experiment.

Table 1 Comparison of ψ 's calculated from the thin- and three-zone reactor models in the first simulated case at different pulse numbers.

Pulse number	conversion	ψ_{TZ}	ψ_{3Z}	ε_ψ (%)
1	0.8902	0.7479	0.7064	-5.5
500	0.8174	0.5556	0.5338	-3.9
1000	0.6086	0.3274	0.3193	-2.5
1500	0.1250	0.0993	0.0975	-1.8
2000	0.0039	0.0164	0.0161	-1.8

8. Conclusion

The thin-zone TAP reactor model has been investigated. The validity of the thin-zone reactor model based on the expression for the conversion for a single pulse experiment has been quantitatively characterized. The idea of obtaining uniform distribution of the gas concentration in the thin catalyst zone in TAP experiments has been shown to be invalid. In the case of the multipulse experiment, it is shown that the validity of the thin-zone reactor model for the first pulse guarantees the validity of the model for every pulse throughout the experiment. Besides, if the thin-zone reactor model is applied satisfactorily to the first pulse, the distribution of the surface concentration of the adsorbed species in the catalyst zone can be considered uniform throughout the multipulse experiment. The analysis of the thin-zone TAP reactor model in this study indicates that the feature of the thin-zone reactor is the uniformity of the surface concentration during a multipulse experiment.

Notation

- a_s Surface concentration of the active sites (mol/cm² of catalyst)
- A Cross sectional area of the bed (cm²)
- C_A Concentration of gas A (mol/cm³)
- C_s Concentration of the unoccupied active sites (mol/cm² of catalyst)
- C_{As} Concentration of adspecies A (mol/cm² of catalyst)

$\bar{C}_A$	Dimensionless concentration of gas A, defined by $\bar{C}_A = \frac{C_A}{N_{pA} / V_{void}}$
$\bar{C}_{A,in}$	the dimensionless gas concentration at the inlet of the catalyst zone
$\bar{C}_{A,out}$	the dimensionless gas concentration at the outlet of the catalyst zone
D_{cat}	Effective Knudsen diffusivity of gas A in the catalyst zone
D_{in}	Effective Knudsen diffusivity of gas A in the inert particle zones
F_A	Exit flow of gas A (mol/s)
$\bar{F}_A$	Dimensionless exit flow of gas A defined by Eq. (22)
k_a	Adsorption rate constant (cm ³ of gas/mol-s)
$\bar{k}_a$	Dimensionless apparent adsorption rate constant defined by $\bar{k}_a = k_{app} \frac{\epsilon_b L^2}{D_{eA}}$
k_{app}	Apparent adsorption rate constant, defined by $k_{app} = \frac{a_s S_v (1 - \epsilon_{cat}) k_a}{\epsilon_{cat}} (1 - \theta_A)$ (s ⁻¹); for the case in which $\theta_A \rightarrow 0$, we write $k_{app} = \frac{a_s S_v (1 - \epsilon_{cat}) k_a}{\epsilon_{cat}}$
$k_{app,o}$	k_{app} at the original state of the catalyst (fresh catalyst)
$k_{app,avg,n}$	The average of k_{app} at the n th pulse
l_{cat}	Length of the catalyst zone
l_3	Length of the third (inert) zone
L	Reactor length (cm)
n	Pulse number
N_{cat}	Catalyst number, the ratio of the number of active sites and number of molecules of gas A in the inlet pulse
N_{pA}	Number of moles of the reactant gas A in the inlet pulse (mol)
S_v	Surface area of catalyst per volume of catalyst (cm ⁻¹)
t	Time (s)
V_{void}	Void volume of the reactor
X	Conversion of the reactant gas
X_n	Conversion of the reactant gas at pulse number n
z	Axial coordinate of the reactor (cm)
α	The reactor parameter, defined by Eq. (10)
δ	delta function
ϵ_c	the percentage concentration difference defined by Eq. (24)
ϵ_{cat}	Fractional voidage of the catalyst bed
ϵ_{in}	Fractional voidage of the inert particle bed
ϵ_ψ	the percentage difference defined by Eq. (14)
θ_A	Fractional surface coverage of adspecies A
$\theta_{A,avg,n}$	The average of the fractional coverage of adspecies A of the n th pulse.
$\theta_{A,avg,n}^\infty$	The average of θ_A at the end of pulse number n
$\theta_{A,n-1}(z)$	Fractional surface coverage of adspecies A after (n-1) pulses ($\theta_{A,0}(z) = 0$)

$\theta_{A,in}$	Fractional surface coverage of adspecies A at the inlet of the catalyst zone
$\theta_{A,out}$	Fractional surface coverage of adspecies A at the outlet of the catalyst zone
$\theta_{free,in}$	Fractional surface coverage of free sites at the inlet of the catalyst zone
$\theta_{free,out}$	Fractional surface coverage of free sites at the outlet of the catalyst zone
τ	Dimensionless time defined by $\tau = \frac{tD_{cat}}{\varepsilon_b L^2}$
ξ	Dimensionless axial coordinate defined by $\xi = \frac{z}{L}$
ψ	The dimensionless parameter defined by Eq. (9)
ψ_o	ψ at the original state of the catalyst (fresh catalyst)
$\psi_{avg,n}$	The average of ψ at the n^{th} pulse
ψ_{TZ}	ψ calculated from the thin-zone reactor model for a fixed conversion
ψ_{3Z}	ψ calculated from the three-zone reactor model for a fixed conversion
$\Delta\theta_A$	difference of the fractional surface coverages at the inlet and outlet of the catalyst zone, defined by Eq. 25
$\Delta\theta_{A,max}$	Maximum of $\Delta\theta_A$ in the multipulse experiment

References

- Constales, D., Yablonsky, G.S., Marin, G.B., & Gleaves, J.T. (2001). Multi-zone TAP-reactors theory and application. I. The Global Transfer Matrix Equation. *Chemical Engineering Science*, 56: 133-149.
- Gleaves, J.T., Ebner, J.R., and Kuechler, T.C. 1988. Temporal Analysis of Products (TAP) –A Unique Catalyst Evaluation System with Submillisecond Time Resolution, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30: 49-116.
- Gleaves, J.T., Yablonskii, G.S., Phanawadee, P., and Schuurman, Y. 1997. TAP-2: An Interrogative Kinetics Approach, *Applied Catalysis A: General*, 160: 55-88.
- Gleaves, J.T., Yablonsky, G.S., Shekhtman, S.O., and Phanawadee, P. 2000. Interrogative Kinetic Characterization of Active Catalyst Sites Using TAP Pulse Response Experiment, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130: 335-340.
- Petzold, L.R. 1983. Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations, *Siam J. Sci. Stat. Comput.*, 4: 136-148
- Shekhtman, S.O., Yablonsky, G.S., Chen, S., & Gleaves, J.T. (1999). Thin-zone TAP reactor – theory and application. *Chemical Engineering Science*, 54: 4371-4378.
- Zou, B., Dudukovic, M.P., and Mills, P.L. 1993. Modeling of Evacuated Pulse Micro-Reactors. *Chemical Engineering Science*, 48: 2345-2355.

ผลงานเผยแพร่ (Output)

การประชุมนานาชาติ

Phanawadee, P., Shekhtman, S.O., Jarungmanorom, C., and Gleaves, J.T.,
Modelling and Simulation of Chemical Processes in Multi-Pulse TAP-
Experiment, Proceedings of 16th IMACS World Congress on Scientific
Computational, Modelling and Applied Mathematics, Lausanne, Switzerland,
August 21-25, 2000.

การประชุมระดับภูมิภาค

Phanawadee, P., Shekhtman, S. O., Jarungmanorom, C., Yablonsky, G.S., and
Gleaves, J.T., The Theoretical Studies of Multi-Pulse TAP-Experiment in
Heterogeneous Catalysis: Irreversible Adsorption Case, Proceedings of the
Regional Symposium on Chemical Engineering 1999, Songkhla, Thailand,
November 22-24, 1999.

วารสารในประเทศ

ผิงผาย พรรณวดี ชูเกียรติ จรุงมนโรมย์ Sergiy O. Shekhtman, Gregory S.
Yablonsky, John T. Gleaves. 2544. การหาจำนวนแอกทีฟไซด์ของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาโดยการทดลองแบบหลายพัลส์. วิศวกรรมสาร มก. ฉบับที่ 43
หน้า 85 – 93.

ภาคผนวก ก

Phanawadee, P., Shekhtman, S.O., Jarungmanorom, C., and Gleaves, J.T.,
Modelling and Simulation of Chemical Processes in Multi-Pulse TAP-Experiment,
Proceedings of 16th IMACS World Congress on Scientific Computational,
Modelling and Applied Mathematics,
Lausanne, Switzerland,
August 21-25, 2000.

Modelling and Simulation of Chemical Processes in Multi-Pulse TAP Experiment

P. Phanawadee* S.O. Shekhtman† C. Jarungmanorom‡ J.T. Gleaves§

Abstract

In TAP Experiment, interpretation of TAP transient response data is crucial and requires theoretical development. In this paper, we develop a method for estimation of the number of active sites of the catalyst sample from the zeroth moment of the exit flow of a reactant gas for the irreversible adsorption case. An approximate analytical expression for the change in the zeroth moment of the gas exit flow with respect to the pulse number is presented. The validity of the expression is investigated by comparing with the numerical simulation results. Results obtained from numerical calculations are shown to be in good agreement with the approximate solution in a wide domain of parameters, i.e., the adsorption rate constant and the catalyst number.

Key words: TAP, Temporal Analysis of Products, Irreversible adsorption.

AMS subject classifications: 65M06, 41A58.

1 Introduction

The TAP (Temporal Analysis of Products) reactor system [1, 2] has been recognized as a powerful tool for heterogeneous kinetic studies. The experiment is performed by injecting a narrow gas pulse into an evacuated microreactor containing a solid catalyst sample. At the reactor exit, the gas molecules are monitored as a function of time with a quadrupole mass spectrometer (QMS) and produce a transient response at the spectrometer detector. The intensity of the transient response is proportional to the exit flow of the corresponding gas. The size and shape of the response consequently depend on the transport and kinetic characteristics of the system. An important task in performing this type of experiment is the interpretation of experimental responses. Currently, most theoretical TAP studies have been focused on interpretation of single pulse. They involve determination of analytical solutions to the equations that make up mathematical models [1, 2, 3, 4, 5, 6]. The solutions can then be used to analyze the characteristics of TAP transient response curves. A number of important theoretical results can also be obtained from simulation study [2, 7] and they can be used for primary interpretation of the experimental responses.

TAP experiments usually involve monitoring the gradual changes in the size and shape of sequential experimental responses during a number of pulses. Those changes associate with changes in reactant conversion and product production rates. The changes can also associated with changes in the catalyst. This experimental mode, the multi-pulse TAP experiment, can provide useful information on the nature of the catalytic system. Development of multi-pulse TAP theory will greatly utilize this type of transient experiments. In this paper, we focus on determination of the number of active sites of the catalyst. An approximate analytical solution for estimation of the number of active sites of the catalyst sample from the change in zeroth moment of the exit flow of the reactant gas for irreversible

*Dpt. Chemical Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

†Dpt. Chemical Engineering, Washington University, Campus Box 1198, St. Louis, Missouri 63130, USA

‡Dpt. Chemical Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

§Dpt. Chemical Engineering, Washington University, Campus Box 1198, St. Louis, Missouri 63130, USA

adsorption case is presented and compared with the numerical solutions. The differences of the calculation results obtained from the approximate expression and from the numerical simulation are quantitatively characterized and the domain of parameters in which the approximate expression works satisfactorily is reported.

2 Irreversible Adsorption Model

The multi-pulse TAP model studied in this work is the typical irreversible adsorption model. The process of titration is analogous to this process. From the mathematical point of view, these processes are identical. When the adsorption rate is first order in gas concentration and surface concentration, the mass balance for gas A and adsorbed species A in an isothermal TAP reactor uniformly packed with non-porous catalyst can be described by

$$(1) \quad \varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - S_v(1 - \varepsilon_b)k_a C_A C_S$$

$$(2) \quad \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = k_a C_A C_S$$

The concentration of the unoccupied active sites, C_S , and concentration of adspecies A on the catalyst surface, C_{AS} , are related to fractional surface coverage by

$$(3) \quad C_S = a_s(1 - \theta_A)$$

$$(4) \quad C_{AS} = a_s \theta_A$$

Substituting equations (3) and (4) into equations (1) and (2) gives

$$(5) \quad \varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - a_s S_v(1 - \varepsilon_b)k_a C_A(1 - \theta_A)$$

$$(6) \quad \frac{\partial \theta_A}{\partial t} = k_a C_A(1 - \theta_A)$$

Initial and boundary conditions are as followed:

Initial condition:

$$(7) \quad t = 0, \quad C_A = 0$$

$$(8) \quad t = 0, \quad \theta_A(z) = \theta_{A,m-1}(z)$$

Boundary conditions:

$$(9) \quad z = 0, \quad -D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} = \delta(t) \frac{N_{pA}}{A}$$

$$(10) \quad z = L, \quad C_A = 0$$

Equation (9) indicates that the inlet flux of gas A can be represented by a delta function placed at $t = 0^+$. Equation (8) indicates that the fractional surface coverage after $(m-1)^{th}$ pulse is the initial condition for m^{th} pulse and $\theta_{A,0}(z) = 0$. Equations (5) to (10) can be expressed in terms of the following dimensionless parameters:

Dimensionless axial coordinate:

$$(11) \quad \xi = \frac{z}{L}$$

Dimensionless concentration:

$$(12) \quad \bar{C}_A = \frac{C_A}{N_{pA}/\varepsilon_b AL}$$

The dimensionless concentration is a pulse-intensity-normalized gas concentration.

Dimensionless time:

$$(13) \quad \tau = \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2}$$

The dimensionless apparent adsorption rate constant is defined as

$$(14) \quad \bar{k}_a = k'_a \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA}}$$

The apparent adsorption rate constant, $k'_a (s^{-1})$ is defined as

$$(15) \quad k'_a = \frac{a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_a}{\varepsilon_b}$$

The catalyst number:

$$(16) \quad \alpha = (1 - \varepsilon_b) AL \frac{a_s S_v}{N_{pA}}$$

The catalyst number is the ratio of the number of active sites and the number of gas molecules in the inlet pulse. The dimensionless form of equation (5) can then be written as

$$(17) \quad \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial \xi^2} - \bar{k}_a \bar{C}_A (1 - \theta_A)$$

Equation (6) can be written in dimensionless form as

$$(18) \quad \alpha \frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = \bar{k}_a \bar{C}_A (1 - \theta_A)$$

Initial and boundary conditions, equations (7) to (10), are written in dimensionless form as

Initial conditions:

$$(19) \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad \tau = 0, \quad \bar{C}_A = 0$$

$$(20) \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad \tau = 0, \quad \theta_A(\xi) = \theta_{A,m-1}(\xi)$$

Boundary conditions:

$$(21) \quad \xi = 0, \quad -\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \xi} = \delta(\tau)$$

$$(22) \quad \xi = 1, \quad \bar{C}_A = 0$$

Since the quantity that can be measured in a real experiment is the gas exit flow, the solution for the dimensionless exit flow of gas A is determined. The dimensionless exit flow of gas A, $\bar{F}_A$, is defined by

$$(23) \quad \bar{F}_A = F_A \frac{\varepsilon_b L^2}{N_{pA} D_{eA}}$$

$\bar{F}_A$ can be calculated by

$$(24) \quad \bar{F}_A = -\left. \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \xi} \right|_{\xi=1}$$

3 Results and Discussion

The zeroth moment of the dimensionless exit flow of gas A, (M_0), is described by

$$(25) \quad M_0 = \int_0^\infty \bar{F}_A d\tau$$

M_0 is therefore the area of the $\bar{F}_A$ -vs.- τ curve. It should be noted that the conversion or fraction of gas A that is irreversibly adsorbed for each pulse is equal to $(1 - M_0)$. Experimentally, M_0 can be calculated from the output response. The catalyst number can be determined by pulsing the reactant gas until the catalyst sample is saturated, and the catalyst number is equal to sum of the conversions of all the pulses. It would be useful to look for a simple method to estimate the catalyst number, and consequently the number of active sites when the number of molecules or moles of the gas in the inlet pulse is known, from the experimental output responses during first several pulses other

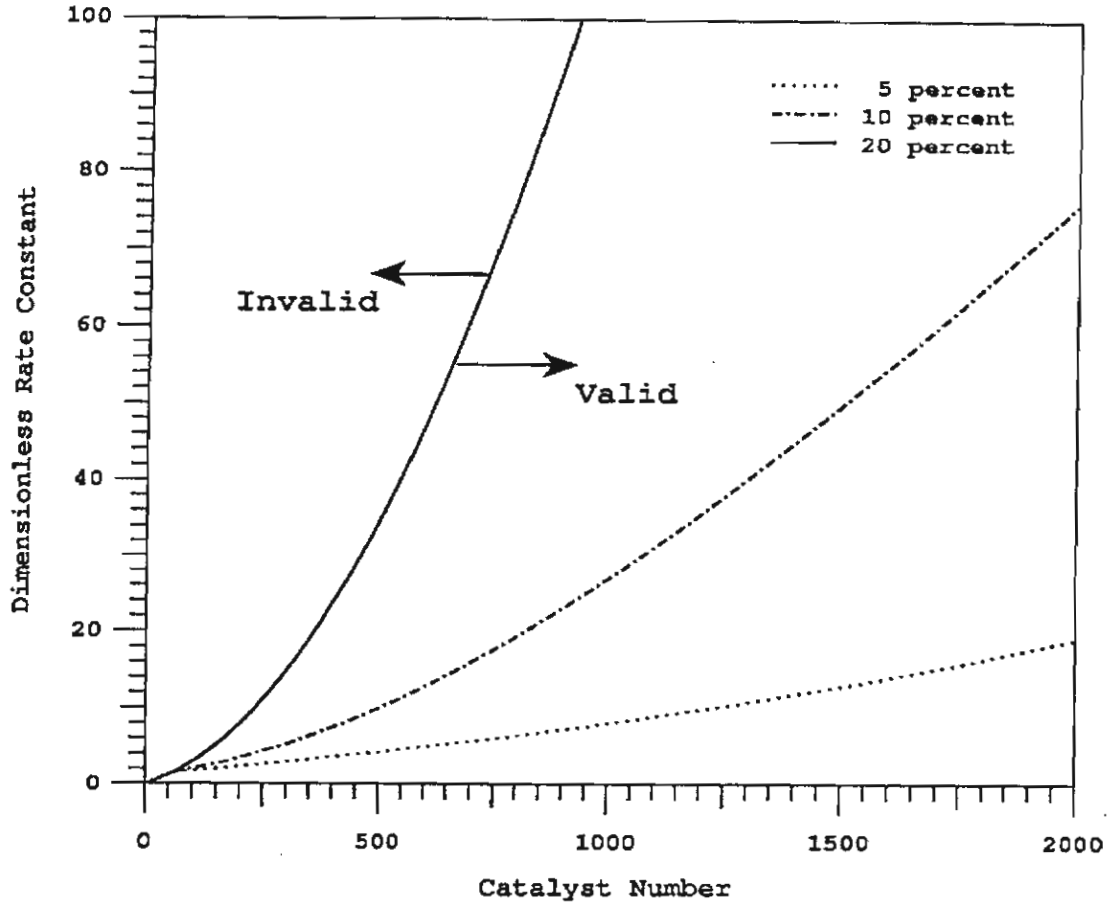


Figure 1: Validity of the approximate equation within the first twenty pulse; the region on the right of each curve represents the domain of dimensionless rate constant ($\bar{k}_a$) and catalyst number (α) in which the approximate equation is valid according to the specified percentage difference, and vice versa

than pulsing until the catalyst is saturated. For a typical TAP experiment, $\bar{k}_a$ can be determined from the response of the first pulse by the simple equation[8]

$$(26) \quad M_0 = \frac{1}{\cosh \sqrt{\bar{k}_a}}$$

that is based on the assumption that the occupied surface coverage is very small during the pulse and consequently $(1 - \theta_A)$ is closed to unity throughout the reactor. It has been expected that the decrease of the zeroth moment of the exit flow of gas A with respect to the pulse number would provide information of the catalyst number. This paper focuses on determination of the relation between dM_0/dm and the pulse number (m). An equation that relates dM_0/dm to the catalyst number is derived by the perturbation method and is given by

$$(27) \quad \frac{dM_0}{dm} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \frac{2\sqrt{\bar{k}_a} \tanh \sqrt{\bar{k}_a} (\cosh \sqrt{\bar{k}_a} - 1)}{3(\cosh \sqrt{\bar{k}_a})^2}$$

Equation (27) can be used to estimate the catalyst number from the change in the zeroth moment with respect to pulse number during the first several pulses in multi-pulse TAP experiment. However, since it was derived by the perturbation method, it is good for large catalyst number (or small $1/\alpha$). Equation (27) was therefore investigated by comparing with the numerical simulation results in order to determine the domain of α in which equation (27) works satisfactorily. It was found that the percentage differences between dM_0/dm calculated by equation (27) and dM_0/dm from numerical simulation increases with $\bar{k}_a$ and pulse number (m).

Figure 1 shows three curves for three percentage differences. Each curve divides the domain of k_a and α into two regions; the region on the right of each curve represents the domain of $\bar{k}_a$ and α in which equation (27) agrees with

the numerical simulation results within the percentage difference specified for each curve, and vice versa. Figure 1 is good for m up to 20. The value of $\bar{k}_a$ equal to 100 corresponds to conversion of 99.99 percent. In typical multi-pulse TAP experiment, α is not larger than 2000.

4 Conclusion

An approximate expression for the change in the zeroth moment of the gas exit flow with respect to the pulse number for irreversible adsorption case in a multi-pulse TAP experiment is presented. The validity of the expression is analyzed by comparing with the numerical simulation results. The expression is shown to be valid in a wide domain of the adsorption rate constant and the catalyst number. This simple expression is useful for estimation of the catalyst number, and, consequently, active sites of the catalyst sample when the number of moles of the reactant gas in the inlet pulse is known.

5 Acknowledgment

We are grateful to the Thailand Research Fund and the Kasetsart University Research and Development Institute for their financial support. We also acknowledge Prof. Gregory S. Yablonsky for many fruitful discussions.

6 Nomenclature

a_s	Surface concentration of the active sites (mol/cm ² of catalyst)
A	Cross sectional area of the bed (cm ²)
C_A	Concentration of gas A (mol/cm ³)
C_S	Concentration of the unoccupied active site (mol/cm ² of catalyst)
C_{AS}	Concentration of adspecies A (mol/cm ² of catalyst)
$\bar{C}_A$	Dimensionless concentration, defined by equation (12)
D_{eA}	Effective Knudsen diffusivity of gas A
F_A	Exit flow of gas A (mol/s)
$\bar{F}_A$	Dimensionless exit flow of gas A defined by equation (23)
k_a	Adsorption rate constant (cm ³ of gas/mol-s)
$\bar{k}_a$	Dimensionless apparent adsorption rate constant, defined by equation (14)
k'_a	Apparent adsorption rate constant defined by equation (15) (s ⁻¹)
L	Reactor length (cm)
m	Pulse number
M_0	Zeroth moment of the dimensionless exit flow of gas A defined by equation (25)
N_{pA}	Number of moles of the reactant gas A in the inlet pulse (mol)
S_v	Surface area of catalyst per volume of catalyst (cm ⁻¹)
t	Time (s)
z	Axial coordinate of the reactor (cm)
α	Catalyst number, the ratio of the number of active sites and number of gas molecules in the inlet pulse
$\delta(t)$	Delta function placed at $t = 0^+$
ε_b	Fractional voidage of the bed
θ_A	Fractional surface coverage of adspecies A
$\theta_{A,m-1}(z)$	Fractional surface coverage of adspecies A after $(m - 1)$ pulse ($\theta_{A,0}(z) = 0$)
τ	Dimensionless time defined by equation (13)
ξ	Dimensionless axial coordinate, defined by equation (11)

References

- [1] J.T. Gleaves, J.R. Ebner, and T.C. Kuechler, *Temporal Analysis of Products (TAP) - a unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution*, Catal. Rev. Sci. Eng., 30 (1988), pp. 49-116.
- [2] J.T. Gleaves, G.S. Yablonskii, P. Phanawadee, and Y. Schuurman, *TAP-2: an interrogative kinetics approach*, Applied Catalysis A: General, 160 (1997), pp. 55-88.

- [3] J.P. Huinink, J.H.B.J. Hoebink, and G.B. Marin, *Pulse experiment over catalyst beds: a window of measurable reaction rate coefficient*, Can. J. Chem. Eng., 74 (1996), pp. 580–585.
- [4] G.S. Yablonskii, I.N. Katz, P. Phanawadee, and J.T. Gleaves, *Symmetrical cylindrical model for TAP pulse response experiments and validity of the one-dimensional model*, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997), pp. 3149–3153.
- [5] G.S. Yablonskii, S.O. Shekhtman, S. Chen, and J.T. Gleaves, *Moment based analysis of transient response catalytic studies (TAP experiment)*, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998), pp. 2193–2202.
- [6] P. Phanawadee, G.S. Yablonsky, P. Preechasanongkit, and K. Somapa, *A new correlation for determination of the effective Knudsen diffusivity of a gas in a TAP reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999), pp. 2877–2878.
- [7] M. Rothaemel, and M. Baerns, *Modeling and simulation of transient adsorption and reaction in vacuum using the Temporal Analysis of Products reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996), pp. 1556–1565.
- [8] G.D. Svoboda, *Fundamental transport-kinetic models for interpretation of TAP reactor transient response data with application to reactive systems*, Doctoral Dissertation, Washington University, 1993.

ภาคผนวก ข

**Phanawadee, P., Shekhtman, S. O., Jarungmanorom, C.,
Yablonsky, G.S., and Gleaves, J.T.,**

**The Theoretical Studies of Multi-Pulse TAP-Experiment
in Heterogeneous Catalysis: Irreversible Adsorption Case,
Proceedings of the Regional Symposium on Chemical Engineering 1999,
Songkhla, Thailand, November 22-24, 1999.**

The Theoretical Studies of Multi-Pulse TAP-Experiment in Heterogeneous Catalysis: Irreversible Adsorption Case

Phungphai Phanawadee¹, Sergiy O. Shekhtman², Chukiat Jarungmanorom¹,
Gregory S. Yablonsky², and John T. Gleaves²

¹Dpt. Chemical Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

²Dpt. Chemical Engineering, Washington University, Campus Box 1198,
St. Louis, Missouri 63130, USA

Abstract

The goal of the research is to develop effective methods from theoretical results for performing multi-pulse TAP experiments. In this paper we focus on the determination of the number of active sites of the catalyst sample from the zeroth moment of the exit flow of a reactant gas for the irreversible adsorption case. Using the perturbation method, the analytical expression for the change in the zeroth moment of the gas exit flow with respect to the pulse number was obtained. The approximate expression allows estimation of the number of active sites from multi-pulse TAP-data. The validity of the expression is investigated by comparing with the computer simulation results. Results obtained from computer calculations are shown to be in good agreement with analytical results in a wide domain of parameters, i.e., the adsorption rate constant and the catalyst number.

Key words: TAP, Temporal Analysis of Products, irreversible adsorption

Introduction

A transient response technique that has been increasingly used in heterogeneous kinetic studies is the TAP (Temporal Analysis of Products) reactor system (Gleaves et al. 1988; Gleaves et al. 1997). The experiment is performed by injecting a narrow gas pulse into an evacuated microreactor containing a solid catalyst sample. Gas molecules travel through the reactor contacting the catalyst sample, and eventually exit the reactor. At the exit, the gas molecules are monitored as a function of time with a quadrupole mass spectrometer (QMS) and produce a transient response at the spectrometer detector. The intensity of the transient response is proportional to the exit flow of the corresponding gas. The size and shape of the response consequently depend on the transport and kinetic characteristics of the system. Since the output response is a function of time, only one individual gas is monitored by fixing QMS mass number during a pulse. If different gas species are monitored during a train of pulses, the QMS mass number is changed after the data collection interval for each pulse is completed.

TAP pulse response experiments involve injecting very small amounts of gas per pulse providing two important features, i.e., 1) the pressure rise in the microreactor during a pulse is small and consequently the gas molecules travel through the reactor by Knudsen diffusion, providing a simple transport model, and 2) the number of reactant gas molecules in a pulse is very small relative to the amount of active sites or active substances on the surface of the catalyst sample, and, as a result, the catalyst's composition and structure remain unchanged during a pulse or during a small number of pulses, and the extracted kinetic information consequently corresponds to fixed catalyst structure and composition.

An important task in performing this type of experiment is the interpretation of experimental responses. Currently, most theoretical TAP studies have been focused on interpretation of single pulse. They involve determination of analytical solutions to the equations that make up TAP models (Gleaves et al. 1988; Huinink et al. 1996; Gleaves et al. 1997; Yablonskii et al. 1998; Phanawadee et al. 1999). The solutions can then be used to analyze the characteristics of TAP transient response curves in detail. A number of important theoretical results can also be obtained from simulation study (Rothaemel and Baerns 1996; Gleaves et al. 1997) and they can be used for primary interpretation of the experimental responses.

TAP experiments usually involve monitoring the gradual changes in the size and shape of sequential experimental responses during a number of pulses. Those changes associate with changes in reactant conversion and product production rates. The changes can also associated with changes in the catalyst. This experimental mode, the multi-pulse TAP experiment, can provide useful information on the nature of the catalytic system. Development of multi-pulse TAP theory will greatly utilize this type of transient experiments.

The goal of theoretical studies of TAP multi-pulse experiment is to develop effective methods for performing multi-pulse experiments and interpreting experimental data from theoretical results. In this paper we focus on determination of the number of active sites of the catalyst. An approximate analytical solution for estimation of the number of active sites of the catalyst sample from the change in zeroth moment of the exit flow of the reactant gas for irreversible adsorption case is presented and compared with computer simulation results. The differences of the analytical and numerical results are quantitatively characterized and the domain of parameters in which the approximate equation works satisfactorily is present.

Irreversible Adsorption Model

The multi-pulse TAP model studied in this work is the typical irreversible adsorption model. The process of titration is analogous to this process. From the mathematical point of view, these processes are identical. When the adsorption rate is first order in gas concentration and surface concentration, the mass balance for gas A and adsorbed species A in an isothermal TAP reactor uniformly packed with non-porous catalyst can be described by

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - S_v(1 - \varepsilon_b)k_a C_A C_s \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{As}}{\partial t} = k_a C_A C_s \quad (2)$$

The concentration of the unoccupied active sites, C_s , and concentration of adspecies A on the catalyst surface, C_{As} , are related to fractional surface coverage by

$$C_s = a_s(1 - \theta_A) \quad (3)$$

$$C_{As} = a_s \theta_A \quad (4)$$

Substituting equations 3 and 4 into equations 1 and 2 gives

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_a C_A (1 - \theta_A) \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial t} = k_a C_A (1 - \theta_A) \quad (6)$$

Initial and boundary conditions are as followed:

$$\text{Initial conditions: } t = 0, \quad C_A = 0 \quad (7)$$

$$t = 0, \quad \theta_A(z) = \theta_{A,m-1}(z) \quad (8)$$

$$\text{Boundary conditions: } z = 0, \quad -D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} = \delta(t) \frac{N_{pA}}{A} \quad (9)$$

$$z = L, \quad C_A = 0 \quad (10)$$

Equation 9 indicates that the inlet flux of gas A can be represented by a delta function placed at $t = 0^+$. Equation 8 indicates that the fractional surface coverage after (m-1)-th pulse is the initial condition for m-th pulse and $\theta_{A,0}(z) = 0$. Equations 5 to 10 can be expressed in terms of the following dimensionless parameters:

$$\text{Dimensionless axial coordinate: } \xi = \frac{z}{L} \quad (11)$$

$$\text{Dimensionless concentration: } \bar{C}_A = \frac{C_A}{N_{pA}/V_{void}} = \frac{C_A}{N_{pA}/\varepsilon_b AL} \quad (12)$$

The dimensionless concentration is a pulse-intensity-normalized gas concentration.

$$\text{Dimensionless time: } \tau = \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2} \quad (13)$$

The dimensionless apparent adsorption rate constant is defined as

$$\bar{k}_a = k'_a \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA}} \quad (14)$$

The apparent adsorption rate constant, $k'_a (s^{-1})$ is defined as

$$k'_a = \frac{a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_a}{\varepsilon_b} \quad (15)$$

$$\text{The catalyst number: } \alpha = (1 - \varepsilon_b) AL \frac{a_s S_v}{N_{pA}} \quad (16)$$

The catalyst number is the ratio of the number of active sites and the number of gas molecules in the inlet pulse. The dimensionless form of equation 5 can then be written as

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial \xi^2} - \bar{k}_a \bar{C}_A (1 - \theta_A) \quad (17)$$

Equation 6 can be written in dimensionless form as

$$\alpha \frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = \bar{k}_a \bar{C}_A (1 - \theta_A) \quad (18)$$

Initial and boundary conditions, equation 7 to 10, are written in dimensionless form as

Initial conditions:

$$0 \leq \xi \leq 1, \quad \tau = 0 \quad \bar{C}_A = 0 \quad (19)$$

$$0 \leq \xi \leq 1, \quad \tau = 0 \quad \theta_A(\xi) = \theta_{A,m-1}(\xi) \quad (20)$$

Boundary conditions:

$$\xi = 0, \quad -\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \xi} = \delta(\tau) \quad (21)$$

$$\xi = 1, \quad \bar{C}_A = 0 \quad (22)$$

Since the quantity that can be measured in a real experiment is the gas exit flow, the solution for the dimensionless exit flow of gas A is determined. The dimensionless exit flow of gas A, $\bar{F}_A$, is defined by

$$\bar{F}_A = F_A \frac{\varepsilon_b L^2}{N_{pA} D_{eA}} \quad (23)$$

$$\bar{F}_A \text{ can be calculated by } \bar{F}_A = -\left. \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \quad (24)$$

Results and Discussions

The zeroth moment of the dimensionless exit flow of gas A, (Mo), is described by

$$Mo = \int_0^{\infty} \bar{F}_A d\tau \quad (25)$$

Mo is therefore the area of the $\bar{F}_A$ -vs.- τ curve. It should be noted that the conversion or fraction of gas A that is irreversibly adsorbed for each pulse is equal to $(1 - Mo)$. Experimentally, Mo can be calculated from the output response. The catalyst number can be determined by pulsing the reactant gas until the catalyst sample is saturated, and the catalyst number is equal to the sum of the conversions of all the pulses. It would be useful to look for a simple method to estimate the catalyst number, and consequently the number of active sites when the number of molecules or moles of the gas in the inlet pulse is known, from the experimental output responses during first several pulses other than pulsing until the catalyst is saturated.

For a typical TAP experiment, $\bar{k}_a$ can be determined from the response of the first pulse by the simple equation (Svoboda, 1993)

$$Mo = \frac{1}{\cosh \sqrt{\bar{k}_a}} \quad (26)$$

that is based on the the assumption that the occupied surface coverage is very small during the pulse and consequently $(1 - \theta_A)$ is closed to unity throughout the reactor. It has been expected that the decrease of the zeroth moment of the exit flow of gas A with respect to the pulse number would provide information of the catalyst number.

This paper focuses on determination of the relation between dMo/dm and the pulse number (m). An equation that relates dMo/dm to the catalyst number is derived by the perturbation method and is given by

$$\frac{dMo}{dm} = \left(\frac{1}{\alpha} \right) \frac{2\sqrt{\bar{k}_a} \tanh \sqrt{\bar{k}_a} (\cosh \sqrt{\bar{k}_a} - 1)}{3(\cosh \sqrt{\bar{k}_a})^2} \quad (27)$$

Equation 27 can be used to estimate the catalyst number from the change in the zeroth moment with respect to pulse number during the first several pulses in multi-pulse TAP experiment. However, since it was derived by the perturbation method, it is good for large catalyst numbers (or small $1/\alpha$). Equation 27 was therefore investigated by comparing with

the simulation results in order to determine the domain of α in which equation 27 works satisfactorily. It was found that the percentage differences between dMo/dm calculated by equation 27 and dMo/dm from numerical simulation increases with $\bar{k}_a$ and pulse number (m).

Figure 1 shows a curve that divides the domains of $\bar{k}_a$ and α into two regions; the lower is the region in which equation 27 agrees with the simulation results, and vice versa. The agreement is based on the percentage difference of 5 percent. In addition, Figure 1 is good for m up to 20. The largest value of $\bar{k}_a$ equal to 20 in the figure corresponds to the conversion of 97.7 percent.

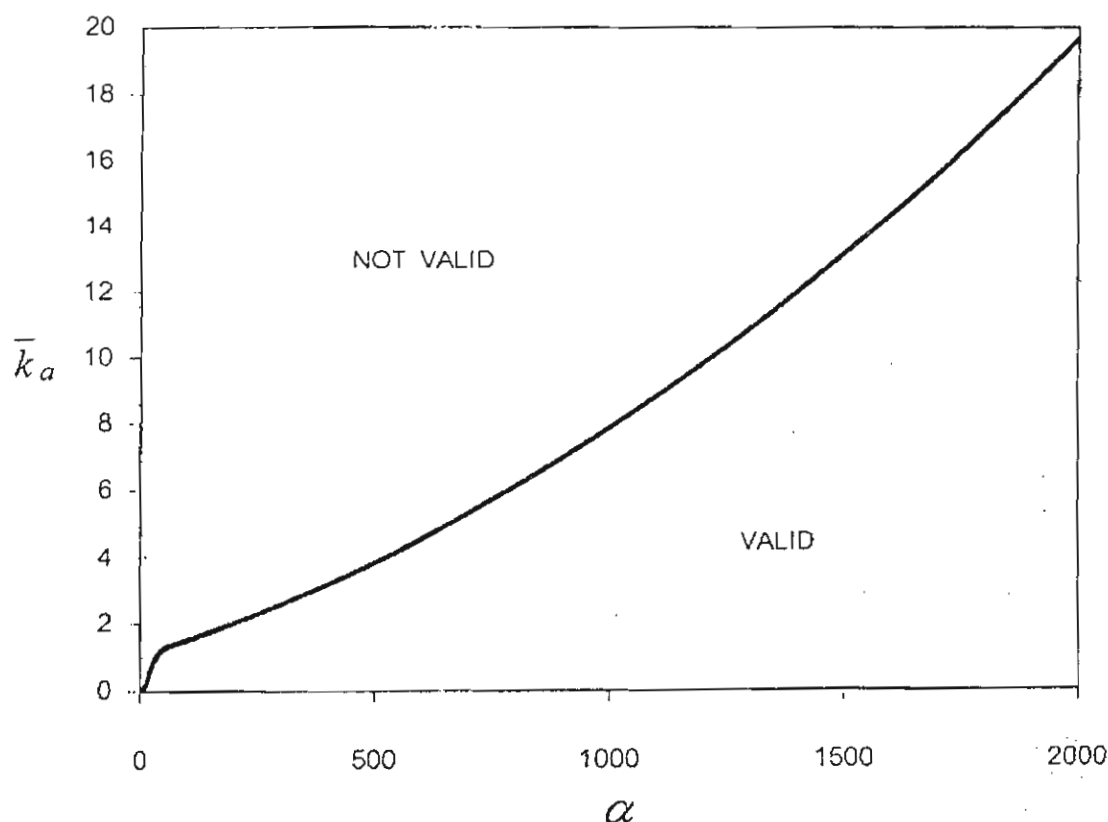


Figure 1 Domain of $\bar{k}_a$ and α that equation 27 agrees with the simulation results within the first twenty pulses.

Conclusions

The approximate equation for the change in the zeroth moment of the gas exit flow with respect to the pulse number for irreversible adsorption case in a multi-pulse TAP experiment is presented. The domain of the catalyst number and adsorption rate constant in which this equation works well is analyzed. This simple equation is useful for estimation of the catalyst number, and, consequently, active sites of the catalyst sample when the number of moles of the reactant gas in the inlet pulse is known.

Acknowledgment

We are grateful to the Thailand Research Fund and the Kasetsart University Research and Development Institute for their financial support.

Nomenclature

- a_s Surface concentration of the active sites (mol/cm² of catalyst)
- A Cross sectional area of the bed (cm²)

C_A	Concentration of gas A (mol/cm ³)
C_s	Concentration of the unoccupied active sites (mol/cm ² of catalyst)
C_{As}	Concentration of adspecies A (mol/cm ² of catalyst)
$\bar{C}_A$	Dimensionless concentration, defined by equation 12
D_{eA}	Effective Knudsen diffusivity of gas A
F_A	Exit flow of gas A (mol/s)
$\bar{F}_A$	Dimensionless exit flow of gas A defined by equation 23
k_a	Adsorption rate constant (cm ³ of gas/mol-s)
$\bar{k}_a$	Dimensionless apparent adsorption rate constant, defined by equation 14
k'_a	Apparent adsorption rate constant defined by equation 15 (s ⁻¹)
L	Reactor length (cm)
m	Pulse number
Mo	Zeroth moment of the dimensionless exit flow of gas A defined by equation 25
N_{pA}	Number of moles of the reactant gas A in the inlet pulse (mol)
S_v	Surface area of catalyst per volume of catalyst (cm ⁻¹)
t	Time (s)
V_{void}	Void volume of the reactor
z	Axial coordinate of the reactor (cm)
α	Catalyst number, the ratio of the number of active sites and number of gas molecules in the inlet pulse
$\delta(t)$	Delta function placed at $t = 0^+$
ϵ_b	Fractional voidage of the bed
θ_A	Fractional surface coverage of adspecies A
$\theta_{A,m-1}(z)$	Fractional surface coverage of adspecies A after (m-1) pulses ($\theta_{A,0}(z) = 0$)
τ	Dimensionless time defined by equation 13
ξ	Dimensionless axial coordinate, defined by equation 11

References

- Gleaves, J.T., Ebner, J.R., and Kuechler, T.C. 1988. Temporal Analysis of Products (TAP) – A Unique Catalyst Evaluation System with Submillisecond Time Resolution, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30: 49-116
- Gleaves, J.T., Yablonskii, G.S., Phanawadee, P., and Schuurman, Y. 1997. TAP-2: An Interrogative Kinetics Approach, *Applied Catalysis A: General*, 160: 55-88.
- Huinink, J.P., Hoebink, J.H.B.J., and Marin, G.B. 1996. Pulse Experiment over Catalyst Beds: A Window of Measurable Reaction Rate Coefficient, *Can. J. Chem. Eng.*, 74: 580-585
- Phanawadee, P., Yablonsky, G.S., Preechasanongkit, P., and Somapa, K. 1999. A New Correlation for Determination of the Effective Knudsen Diffusivity of a Gas in a TAP Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38: 2877-2878.
- Rothaemel, M., Baerns, M. 1996. Modeling and Simulation of Transient Adsorption and Reaction in Vacuum Using the Temporal Analysis of Products Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 1556-1565
- Svoboda, G.D. 1993. Fundamental Transport-Kinetic Models for Interpretation of TAP Reactor Transient Response Data with Application to Reactive Systems, Doctoral Dissertation, Washington University
- Yablonskii, G.S., Katz, I.N., Phanawadee, P., and Gleaves, J.T. 1997. Symmetrical Cylindrical Model for TAP Pulse Response Experiments and Validity of the One-Dimensional Model, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 36: 3149-3153.

ภาคผนวก ค

ฝั่งผาย พรรณวดี ชูเกียรติ จรุงมโนรมย์

Sergiy O. Shekhtman, Gregory S. Yablonsky, John T. Gleaves

การหาจำนวนแอกทีฟไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทดลองแทปแบบหลายพัลส์

วิศวกรรมสาร มก. ฉบับที่ 43 หน้า 85 – 93 (2544)

การหาจำนวนแอคทีฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทดลองแบบหลายพัลส์ Determination of the Number of Active Sites of a Catalyst Sample by Multiple-Pulse-TAP-Experiment

ผิงผาย พรรณวดี ¹

ชูเกียรติ จรุงมโนรมย์ ²

Sergiy O. Shekhtman ³

Gregory S. Yablonsky ⁴

John T. Gleaves ⁵

บทคัดย่อ

จุดประสงค์ของงานวิจัยทฤษฎีแทปคือ การพัฒนาผลงานทางทฤษฎีที่จะเป็นประโยชน์ต่อการทดลองแทปในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ บทความนี้มุ่งเน้นที่การหาจำนวนแอคทีฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการไหลขาออกของก๊าซในกรณีดูดซับไม่ผันกลับ การคำนวณอาศัยสมการประมาณเชิงวิเคราะห์สำหรับการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการไหลขาออกที่เปลี่ยนแปลงตามเลขพัลส์หรือเลขบอกจำนวนครั้งที่ก๊าซถูกฉีดเข้าไปในปฏิกรณ์ สมการนี้ถูกตรวจสอบโดยการเปรียบเทียบกับผลลัพธ์ที่ได้

จากการจำลองแบบเชิงตัวเลข ผลของการเปรียบเทียบแสดงว่าสมการประมาณสามารถใช้งานได้ในช่วงกว้างของโดเมนของพารามิเตอร์ของระบบ ซึ่งได้แก่ อัตราเร็วของการดูดซับ และอัตราส่วนระหว่างจำนวนแอคทีฟไซต์และจำนวนโมเลกุลของก๊าซในแต่ละพัลส์

Abstract

The goal of theoretical TAP studies is to develop theoretical results that will be useful for performing TAP experiments in heterogeneous catalysis. In this paper we

¹ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

² นิสิตปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

^{3, 4, 5} Dpt. Chemical Engineering, Washington University

focus on the determination of the number of active sites of the catalyst sample from the zeroth moment of the exit flow of a reactant gas for the irreversible adsorption case. An approximate expression for the change in the zeroth moment of the gas exit flow with respect to the pulse number was obtained. The approximate expression allows estimation of the number of active sites from multiple-pulse TAP-data. The validity of the expression is investigated by comparing with the computer simulation results. Results obtained from computer calculations are shown to be in good agreement with analytical results in a wide domain of parameters, i.e., the adsorption rate constant and the catalyst numbers.

คำสำคัญ Active sites, TAP, Temporal Analysis of Products, Irreversible adsorption

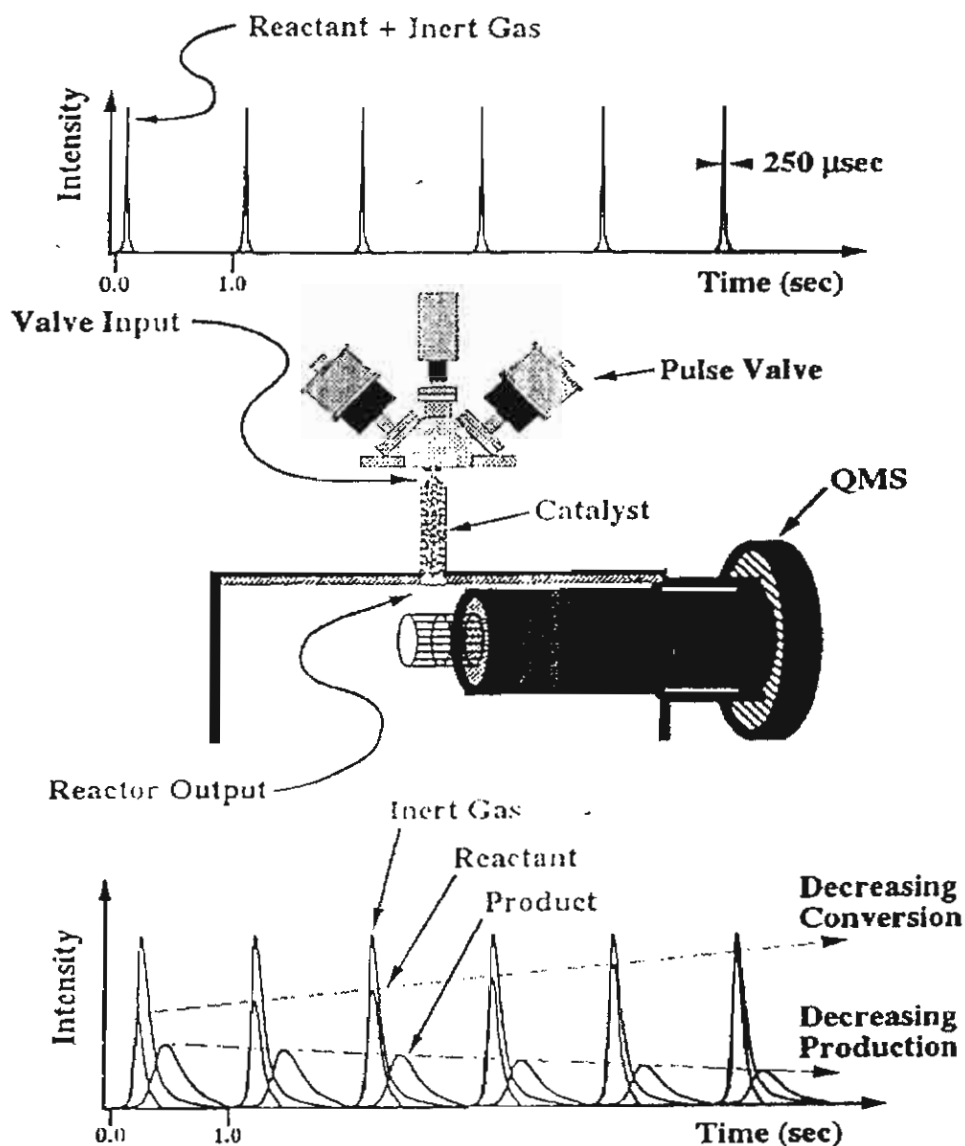
คำนำ

เทคนิคแทป (TAP) ซึ่งย่อมาจาก Temporal Analysis of Products (Gleaves et al. 1988, 1997) ได้รับความนิยมมากขึ้นอย่างต่อเนื่องในการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เทคนิคนี้ได้รับการยอมรับว่าสามารถให้ข้อมูลที่ไม่สามารถได้จากการทดลองแบบอื่น การทดลองแทปที่เป็นผลตอบสนองพัลส์ (TAP pulse response experiment) นี้ทำโดยการฉีดก๊าซที่เป็นพัลส์แคบๆ เข้าไปในปฏิกรณ์แทป (TAP reactor) ที่มีขนาดเล็กมาก และบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง โมเลกุลที่ออกจากปฏิกรณ์จะถูกตรวจวัดด้วยแมสสเปคโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) ได้ข้อมูลเป็นโค้งผลตอบสนอง

(response) ที่เป็นฟังก์ชันของเวลา ความเข้มของผลตอบสนองนี้เป็นสัดส่วนกับอัตราการไหลขาออกของก๊าซ ขนาดและรูปร่างของโค้งผลตอบสนองขึ้นกับลักษณะเฉพาะ (characteristics) ของการถ่ายโอน (transport) และจลนศาสตร์เคมี (chemical kinetics) ของระบบ

รูปที่ 1 แสดงการทดลองแทปที่เป็นการฉีดก๊าซผสมเข้าไปในปฏิกรณ์หลายพัลส์ต่อเนื่องกัน ก๊าซผสมนี้ประกอบด้วยก๊าซทำปฏิกิริยาและก๊าซเฉื่อย เนื่องจากโค้งผลตอบสนองของก๊าซถูกรายงานตามเวลา ดังนั้นในหนึ่งพัลส์จึงสามารถติดตามผลตอบสนองของสารหนึ่งชนิดเท่านั้น ผลตอบสนองของก๊าซอีกชนิดจึงติดตามจากพัลส์อีกพัลส์หนึ่ง การติดตามผลตอบสนองของก๊าซต่างชนิดในต่างพัลส์ทำได้โดยการเปลี่ยนเลขมวล (mass number) สำหรับแมสสเปคโตรมิเตอร์ให้สอดคล้องกับชนิดของก๊าซที่ต้องการติดตามในพัลส์นั้น ในกรณีตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 1 นี้ ผลตอบสนองของก๊าซเฉื่อยไม่เปลี่ยนแปลงตามเลขพัลส์ (pulse number) ส่วนผลตอบสนองของก๊าซทำปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ขึ้น และของก๊าซผลิตภัณฑ์มีขนาดเล็กลงตามเลขพัลส์ การเปลี่ยนแปลงของผลตอบสนองเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของอัตราเร็วของปฏิกิริยา และอาจเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองแทป ก๊าซที่ถูกฉีดเข้าไปในปฏิกรณ์มีปริมาณน้อยมาก ทำให้มีข้อดีคือ 1) ความดันในปฏิกรณ์ในการทดลองแต่ละพัลส์มีค่าต่ำ การถ่ายโอนมวลในปฏิกรณ์จึงเป็นการแพร่แบบนูดเซน (Knudsen diffusion) และทำให้แบบจำลองของการถ่ายโอนมวลง่ายขึ้น และ 2) จำนวนโมเลกุลของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ถูกฉีดเข้าไปในแต่ละพัลส์มีปริมาณน้อยกว่าจำนวนแอททโมสเฟียร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์ ทำให้ส่วนประกอบและโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 1 การทดลองแทปที่ฉีดก๊าซหลายพัลส์และการตรวจติดตามก๊าซขาออก

ไม่เปลี่ยนแปลงในระหว่างหนึ่งพัลส์ หรือระหว่างจำนวนพัลส์ที่ไม่มากนัก ผลก็คือ ข้อมูลทางจลนศาสตร์ที่ได้จากการทดลองเป็นข้อมูลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบและโครงสร้างที่คงที่

การแปลผลข้อมูลดิบจากการทดลองแทปต้องอาศัยทฤษฎี การพัฒนาทฤษฎีสำหรับ

แทปเป็นสิ่งจำเป็น ไม่เพียงเพื่อใช้ในการแปลผลข้อมูลที่ได้จากการทดลองแทปเท่านั้น แต่ยังช่วยกำหนดวิธี หรือระเบียบวิธีของการทดลอง เพื่อให้สามารถใช้เทคนิคนี้อย่างมีประสิทธิภาพสูงสุด

ปัจจุบันการพัฒนาทฤษฎีแทปได้เน้นการแปลผลข้อมูลดิบที่ได้จากพัลส์เดียว (single pulse) ซึ่งได้แก่การหาผลเฉลยเชิงวิเคราะห์

(analytical solution) ของสมการคณิตศาสตร์ที่อธิบายแบบจำลองแทป (Gleaves et al. 1988, 1997 : Huinink et al. 1996 : Yablonskii et al. 1997, 1998 : Phanawadee et al. 1999) ผลเฉลยเหล่านี้สามารถใช้วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของโค้งผลตอบสนองที่ได้จากการทดลองผลลัพธ์เชิงทฤษฎีสามารถทำได้จากการจำลองแบบเชิงตัวเลขด้วย (Gleaves et al. 1997 : Rothaemel และ Baerns 1996) ผลลัพธ์ที่ได้สามารถใช้ในการวิเคราะห์เบื้องต้นสำหรับโค้งผลตอบสนองได้

ในขณะที่การทดลองแทปสามารถตรวจติดตามการเปลี่ยนแปลงที่ละน้อยของขนาดและรูปร่างของโค้งผลตอบสนองของแต่ละพัลส์ระหว่างการทดลองแบบหลายพัลส์ (multiple pulse) ต่อเนื่องกัน การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของจลนศาสตร์ของระบบและอาจเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองแบบหลายพัลส์สามารถให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ที่เกี่ยวข้องกับลักษณะเฉพาะของระบบเร่งปฏิกิริยา การพัฒนาทฤษฎีของการทดลองแทปแบบหลายพัลส์จะทำให้การทดลองแบบนี้เกิดประสิทธิผลสูง ในงานวิจัยนำเสนอนี้ เราสนใจการหาจำนวนแอคติฟไซต์ (active sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทดลองแทปแบบหลายพัลส์ เรานำเสนอผลเฉลยเชิงวิเคราะห์ประมาณ (approximate analytical solution) เพื่อใช้ประมาณจำนวนแอคติฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจากโมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการผลิตออกของก๊าซทำปฏิกิริยาสำหรับกรณีดูดซับไม่ผันกลับ สมการประมาณนี้ถูกตรวจสอบโดยเปรียบเทียบกับผลลัพธ์ที่ได้จากการจำลองแบบเชิงตัวเลข ผลการตรวจสอบพบว่าสมการนี้สามารถใช้ได้ในช่วงกว้างของโดเมน (domain) ของพารามิเตอร์ของระบบ ซึ่งได้แก่

อัตราการดูดซับ และอัตราส่วนของจำนวนโมเลกุลของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ถูกดูดในแต่ละพัลส์กับจำนวนแอคติฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์

แบบจำลองดูดซับไม่ผันกลับ

แบบจำลองแทปหลายพัลส์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นการดูดซับไม่ผันกลับ แบบจำลองนี้สามารถใช้กับกรณีของไทเทรชัน (titration) เนื่องจากกระบวนการทั้งสองเหมือนกันโดยทางคณิตศาสตร์ สมมติว่าปฏิกรณ์แทปมีอุณหภูมิและการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่สม่ำเสมอ และเมื่ออัตราเร็วของการดูดซับเป็นแบบอันดับหนึ่งของความเข้มข้นของก๊าซและความเข้มข้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา คุณสมบัติของก๊าซ A และของ A ที่ถูกดูดซับบนผิวในปฏิกรณ์แทปที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีรูพรุนแสดงโดยสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - S_v(1-\varepsilon_b)k_a C_A C_s \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{As}}{\partial t} = k_a C_A C_s \quad (2)$$

ความเข้มข้นของแอคติฟไซต์ว่าง (C_s) และความเข้มข้นของ A ที่ถูกดูดซับบนผิว (C_{As}) สัมพันธ์กับเศษส่วนปกคลุมผิว (fractional surface coverage) ดังนี้

$$C_s = a_s(1-\theta_A) \quad (3)$$

$$C_{As} = a_s \theta_A \quad (4)$$

แทนสมการที่ 3 และ 4 ลงในสมการที่ 1 และ 2 ได้

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{eA} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - a_s S_v (1-\varepsilon_b)k_a C_A (1-\theta_A) \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial t} = k_a C_A (1-\theta_A) \quad (6)$$

สภาวะเริ่มต้น (initial conditions) และ
สภาวะขอบ (boundary conditions) เป็นดังนี้
สภาวะเริ่มต้น :

$$t = 0, C_A = 0 \quad (7)$$

$$t = 0, \theta_A(z) = \theta_{A,m-1}(z) \quad (8)$$

สภาวะขอบ :

$$z = 0, -D_{eA} \frac{\partial C_A}{\partial z} = \delta(t) \frac{N_{pA}}{A} \quad (9)$$

$$z = L, C_A = 0 \quad (10)$$

สมการที่ 7 แสดงว่าความเข้มข้นของ
ก๊าซเท่ากับศูนย์ก่อนการฉีดก๊าซเข้าไปในปฏิกรณ์
สมการที่ 8 แสดงว่าเศษส่วนปกคลุมผิวหลังจาก
พัลส์ที่ (m-1) คือสภาวะเริ่มต้นสำหรับพัลส์ที่ m
โดยที่เมื่อ m=0 เศษส่วนปกคลุมผิวมีค่าเท่ากับ
ศูนย์ หรือเขียนได้เป็น $\theta_{A,0}(z) = 0$ สมการที่ 9
แสดงว่าฟลักซ์ขาเข้า (inlet flux) ของก๊าซ A
สามารถแทนด้วย เดลตาฟังก์ชัน (delta function)
ตรงจุดที่ $t = 0^+$ สมการที่ 10 แสดงว่าความเข้มข้น
ของก๊าซที่ทางออกของปฏิกรณ์มีค่าน้อยมาก
และให้ถือว่าเท่ากับศูนย์ได้ เนื่องจากการรักษา
ความดันที่ทางออกให้ต่ำอย่างยิ่ง (10^{-8} torr)

สมการที่ 5-10 สามารถเขียนในรูป
ไร้มิติโดยใช้ตัวแปรและพารามิเตอร์ไร้มิตินี้

พิกัดแกนไร้มิติ (dimensionless axial
coordinate) : $\xi = \frac{z}{L}$ (11)

ความเข้มข้นก๊าซไร้มิติ :

$$\bar{C}_A = \frac{C_A}{N_{pA}/\varepsilon_b AL} \quad (12)$$

ความเข้มข้นก๊าซไร้มิติคือความเข้มข้น
ก๊าซที่ถูกนอร์มัลไลซ์ (normalize) โดยขนาด
ของพัลส์

เวลาไร้มิติ : $\tau = \frac{t D_{eA}}{\varepsilon_b L^2} \quad (13)$

ค่าคงที่อัตราการดูดซับไร้มิติ
(dimensionless adsorption rate constant) คือ

$$\bar{k}_a = k'_a \frac{\varepsilon_b L^2}{D_{eA}} \quad (14)$$

โดยที่ k'_a คือค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับ
ซึ่งนิยามโดย

$$k'_a = \frac{a_s S_v (1 - \varepsilon_b) k_a}{\varepsilon_b} \quad (15)$$

เลขตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst number):

$$\alpha = (1 - \varepsilon_b) AL \frac{a_s S_v}{N_{pA}} \quad (16)$$

เลขตัวเร่งปฏิกิริยา คืออัตราส่วนของ
จำนวนแอคทีฟไซต์กับจำนวนโมเลกุลของก๊าซใน
พัลส์ที่ฉีดเข้ามา

สมการที่ 5 จึงเขียนในรูปไร้มิติได้เป็น

$$\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial \xi^2} - \bar{k}_a \bar{C}_A (1 - \theta_A) \quad (17)$$

และสมการที่ 6 เป็น

$$\alpha \frac{\partial \theta_A}{\partial \tau} = \bar{k}_a \bar{C}_A (1 - \theta_A) \quad (18)$$

สมการที่ 7-10 กลายเป็น

สภาวะเริ่มต้น :

$$0 \leq \xi \leq 1, \tau = 0 \quad \bar{C}_A = 0 \quad (19)$$

$$0 \leq \xi \leq 1, \tau = 0 \quad \theta_A(\xi) = \theta_{A,m-1}(\xi) \quad (20)$$

สภาวะขอบ :

$$\xi = 0, -\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \xi} = \delta(\tau) \quad (21)$$

$$\xi = 1, \bar{C}_A = 0 \quad (22)$$

เนื่องจากปริมาณที่วัดได้จากการทดลอง
คืออัตราการไหลของก๊าซขาออก ผลเฉลยที่
ต้องการจึงเป็นอัตราการไหลของก๊าซขาออก
อัตราการไหลของก๊าซขาออกไร้มิติ ($\bar{F}_A$) นิยาม
เป็น

$$\bar{F}_A = F_A \frac{\varepsilon_b L^2}{N_{pA} D_{eA}} \quad (23)$$

$\bar{F}_A$ สามารถคำนวณโดย

$$\bar{F}_A = - \left. \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \quad (24)$$

ผลลัพธ์และบทวิจารณ์

โมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราการไหลของก๊าซขาออก (M_0) คือ

$$M_0 = \int_0^\infty \bar{F}_A dt \quad (25)$$

M_0 จึงเป็นพื้นที่ใต้โค้งของ $\bar{F}_A$ บนแกน τ นั่นเอง M_0 มีความสัมพันธ์กับการแปลงผัน (conversion) คือการแปลงผันเท่ากับ $(1-M_0)$ เราสามารถคำนวณ M_0 จากโค้งผลตอบสนองจากการทดลอง เลขตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาได้โดยการฉีดก๊าซทำปฏิกิริยาเป็นพัลส์ต่อเนื่อง จนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัว และเลขตัวเร่งปฏิกิริยาคือผลรวมของการแปลงผันของทุกพัลส์จากเลขตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทราบปริมาณของก๊าซทำปฏิกิริยาในพัลส์ขาเข้า เราคำนวณจำนวนแอกทิฟไซต์ได้ แต่วิธีนี้ใช้เวลานาน ดังนั้นหากสามารถหาเลขตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทดลองที่ไม่มากพัลส์ก็จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่ง

สำหรับการทดลองโดยทั่วไป $\bar{k}_a$ สามารถหาได้จากผลตอบสนองของพัลส์แรก โดยใช้ความสัมพันธ์ [Svoboda, 1993]

$$M_0 = \frac{1}{\cosh \sqrt{\bar{k}_a}} \quad (26)$$

ที่อยู่บนสมมติฐานว่าเศษส่วนปกคลุมผิวมีค่าน้อยมากระหว่างพัลส์แรกนี้ เมื่อทราบค่า $\bar{k}_a$ แล้วเราได้คาดหวังว่าเราจะสามารถหาค่าเลขตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์อันดับ

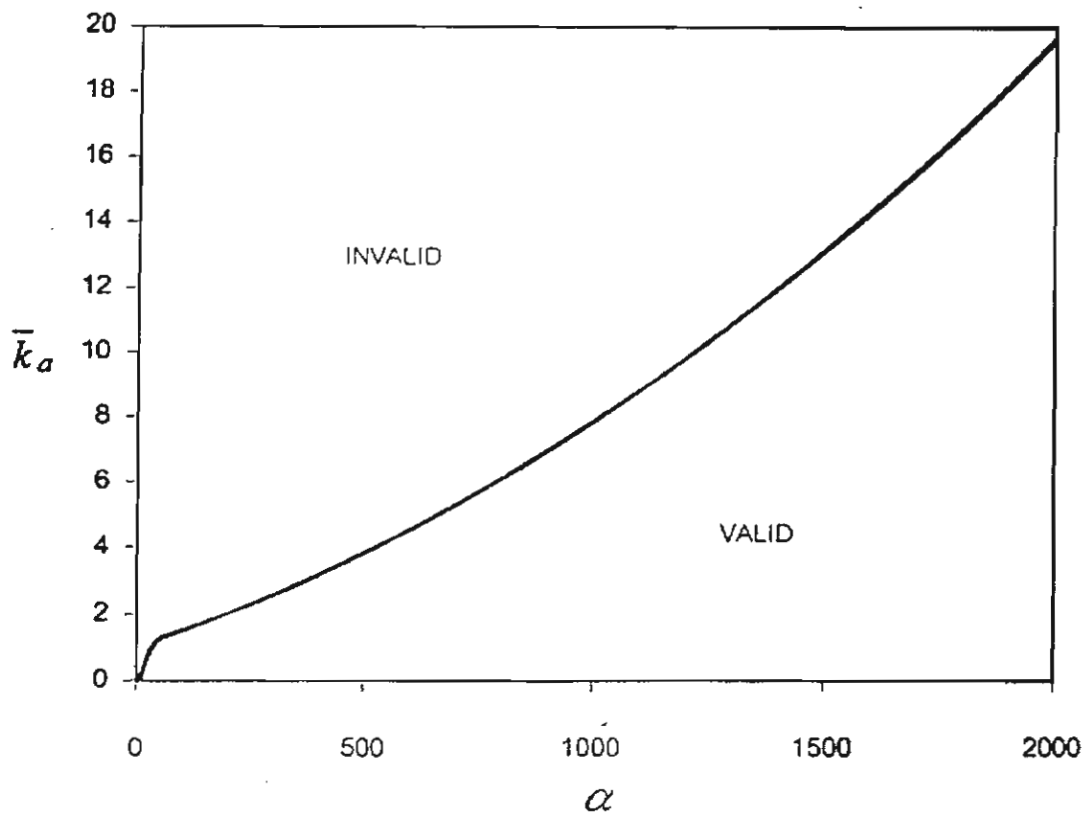
ศูนย์ของอัตราการไหลของก๊าซขาออกตามเลขพัลส์ (pulse number) หรืออีกนัยหนึ่ง จากการเปลี่ยนแปลงของการแปลงผันตามเลขพัลส์ โดยพิจารณาจากจำนวนพัลส์แรกๆ ของการทดลองเท่านั้น

เราได้ใช้วิธีเพอร์เทอร์เบชัน (perturbation method) หาคความสัมพันธ์โดยประมาณระหว่างการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์อันดับศูนย์ตามเลขพัลส์ (dM_0/dm) กับเลขพัลส์ (m) ได้ดังนี้

$$\frac{dM_0}{dm} = \left(\frac{1}{\alpha} \right) \frac{2\sqrt{\bar{k}_a} \tanh \sqrt{\bar{k}_a} (\cosh \sqrt{\bar{k}_a} - 1)}{3(\cosh \sqrt{\bar{k}_a})^2} \quad (27)$$

สมการที่ 27 สามารถใช้หาเลขตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์อันดับศูนย์ตามเลขพัลส์ระหว่างทดลองพัลส์แรกๆ อย่างไรก็ดี สมการนี้เป็นสมการประมาณและใช้ได้ดีในกรณีที่เลขตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงสมการที่ 27 จึงถูกตรวจสอบโดยเปรียบเทียบกับผลการจำลองแบบเชิงตัวเลข (ตามแบบจำลองสมการที่ 17-22) และพบว่าความแตกต่างของผลลัพธ์ของ dM_0/dm ที่ได้จากสมการประมาณและการจำลองแบบเชิงตัวเลขมีค่ามากเมื่อ $\bar{k}_a$ และเลขพัลส์มีค่ามาก

รูปที่ 2 แสดงโค้งที่แบ่งโดเมนของ $\bar{k}_a$ และเลขตัวเร่งปฏิกิริยาออกเป็นสองบริเวณ บริเวณที่อยู่ทางด้านขวาของโค้งเป็นบริเวณที่สมการประมาณและผลการจำลองแบบเชิงตัวเลขให้ผลที่ถือว่าตรงกัน คือต่างกันไม่เกิน 5 เปอร์เซ็นต์ ส่วนบริเวณที่อยู่ทางด้านซ้ายของโค้งเป็นบริเวณที่ให้ผลตรงกันข้าม รูปที่ 2 นี้ใช้กับตัวเลขพัลส์ตั้งแต่ 1 ถึง 20 ค่าสูงสุดของ $\bar{k}_a$ ที่เท่ากับ 20 ในรูป ตรงกับค่าการแปลงผัน 97.7 เปอร์เซ็นต์ และโดยปกติในการทดลองแบบหลายพัลส์ ค่าเลขตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิน 2000



รูปที่ 2 แสดงโดเมนของค่าคงที่อัตราการผลิตและเลขตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่สมการประมาณสามารถใช้งานได้ สำหรับเลขพัลส์ไม่เกิน 20

สรุป

บทความนี้นำเสนอสมการประมาณสำหรับการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์อันดับศูนย์ของก๊าซขาออกตามเลขพัลส์สำหรับการดูดซับไม่ผันกลับในการทดลองแท่งแบบหลายพัลส์ โดเมนของเลขตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการผลิตให้มีมิติที่จะใช้สมการนี้ได้ถูกวิเคราะห์โดยเปรียบเทียบผลลัพธ์ที่ได้จากสมการและผลลัพธ์ที่ได้จากการจำลองแบบเชิงตัวเลข สมการนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับการประมาณค่าเลขตัวเร่งปฏิกิริยาและ

จำนวนเอกทิฟไซต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทราบปริมาณของก๊าซทำปฏิกิริยาที่ถูกฉีดในแต่ละพัลส์

คำขอบคุณ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ได้สนับสนุนเงินทุนสำหรับงานวิจัยนี้

สัญลักษณ์

a_s	ความเข้มข้นบนผิวของแอทไฟไซต์ (mol/cm ² ของตัวเร่งปฏิกิริยา)
A	พื้นที่หน้าตัดขวางของเบด (cm ²)
C_A	ความเข้มข้นของก๊าซ A (mol/cm ³)
C_s	ความเข้มข้นของแอทไฟไซต์ว่าง (mol/cm ² ของตัวเร่งปฏิกิริยา)
C_{As}	ความเข้มข้นของ A ที่ถูกดูดซับบนผิว (mol/cm ² ของตัวเร่งปฏิกิริยา)
$\bar{C}_A$	ความเข้มข้นไร้มิติ นิยามโดยสมการที่ 12
D_{eA}	สัมประสิทธิ์การแพร่ขนาดเอฟเฟกทีฟ (effective Knudsen diffusivity) ของก๊าซ A
F_A	อัตราการไหลขาออกของก๊าซ A (mol/s)
$\bar{F}_A$	อัตราการไหลขาออกไร้มิติของก๊าซ A นิยามโดยสมการที่ 23
k_a	ค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับ (cm ³ ของก๊าซ/mol-s)
$\bar{k}_a$	ค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับไร้มิติ นิยามโดยสมการที่ 14
k'_a	ค่าคงที่อัตราเร็วการดูดซับปรากฏนิยามโดยสมการที่ 15 (s ⁻¹)
L	ความยาวของปฏิกรณ์ (cm)
m	เลขพัลส์
M_0	โมเมนต์อันดับศูนย์ของอัตราไหลขาออกของก๊าซ A นิยามโดยสมการที่ 25
N_{pA}	จำนวนโมลของก๊าซ A ในแต่ละพัลส์ที่ถูกฉีดเข้าปฏิกรณ์ (mol)
S_v	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา (cm ⁻¹)
t	เวลา (s)
z	พิกัดแกนของปฏิกรณ์ (cm)

α	เลขตัวเร่งปฏิกิริยา คืออัตราส่วนของจำนวนแอทไฟไซต์และจำนวนโมเลกุลของก๊าซในพัลส์ขาเข้า
$\delta(t)$	เดลตาฟังก์ชัน (Delta function) ตรงที่ $t = 0^+$
ϵ_b	เศษส่วนช่องว่าง (fractional voidage) ของเบด
θ_A	เศษส่วนปกคลุมผิว (fractional surface coverage) ของ A ที่ถูกดูดซับ
$\theta_{A,m-1}(z)$	เศษส่วนปกคลุมผิว (fractional surface coverage) ของ A ที่ถูกดูดซับหลังจากพัลส์ที่ (m-1)
τ	เวลาไร้มิติ นิยามโดยสมการที่ 13
ξ	พิกัดแกนไร้มิติ นิยามโดยสมการที่ 11

เอกสารอ้างอิง

- [1] Gleaves, J.T., Ebner, J.R., and Kuechler, T.C., (1988) Temporal Analysis of Product (TAP)-A Unique Catalyst Evaluation System with Submillisecond Time Resolution, Catal, Rev. Sci. Eng., V. 30 : 49-116.
- [2] Gleaves, J.T., Yablonskii, G.S., Phanawadee, P., and Schuurman, Y., (1997) TAP-2 : An Interrogative Kinetics Approach, Applied Catalysis A : General, V. 160 : 55-88.
- [3] Huinink, J.P., Hoebink, J.G.B.J., and Marin, G.B., (1996) Pulse Experiment over Catalyst Beds : A Window of Measurable Reaction Rate Coefficient, Can. J. Chem. Eng., V. 74 : 580-585.
- [4] Phanawadee, P., Yablonsky, G.S., Preechasanongkit, P., and Somapa, K., (1999) A New Correlation for

- Determination of the Effective Knudsen Diffusivity of a Gas in a TAP Reactor, Ind. Eng. Chem. Res, V. 38 : 2877-2878.
 - [5] Rothaemel and Baerns, M., (1996) Modeling and Simulation of Transient Adsorption and Reaction in Vacuum Using the Temporal Analysis of Products, Reactor, Ind., Eng. Chem. Res., V. 35 : 1556-1565.
 - [6] Svoboda, G.D., (1993) Fundamental Transport-Kinetic Models for Interpretation of TAP Reactor Transient Response Data with Application to Reactive Systems, Doctoral Dissertation, Washington University.
 - [7] Yablonskii, G.S., Katz, I.N., Phanawadee, P., and Gleaves, J.T., (1997) Symmetrical Cylindrical Model for TAP Pulse Response Experiments and Validity of the One-Dimensional Model. Ind. & Eng. Chem. Res., V. 36 : 3149-3153.
 - [8] Yablonskii, G.S., Shekhtman, S.O., Chen, S., and Gleaves, G.T., (1998) Moment based analysis of transient response catalytic studies (TAP experiment), Ind. Eng. Chem. Res., V. 37 : 2193-2202.
-