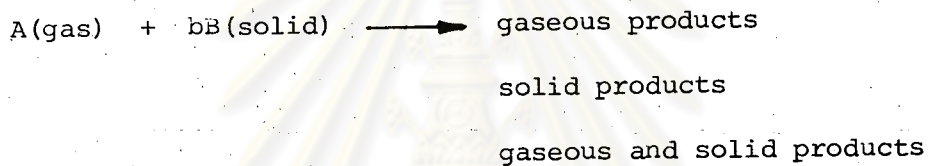


บทที่ 4

แบบจำลองจลนพลศาสตร์ระหว่างก๊าซ-ของแข็ง (Gas-Solid Kinetics Models)

ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Reactions) ระหว่างก๊าซกับของแข็งที่เข้ามาสัมผัสกัน และเกิดปฏิกิริยาทางเคมี มีการเปลี่ยนแปลงจนได้ผลิตภัณฑ์ต่างวิภาค (Phases) กันออกมา ดังสมการดังนี้

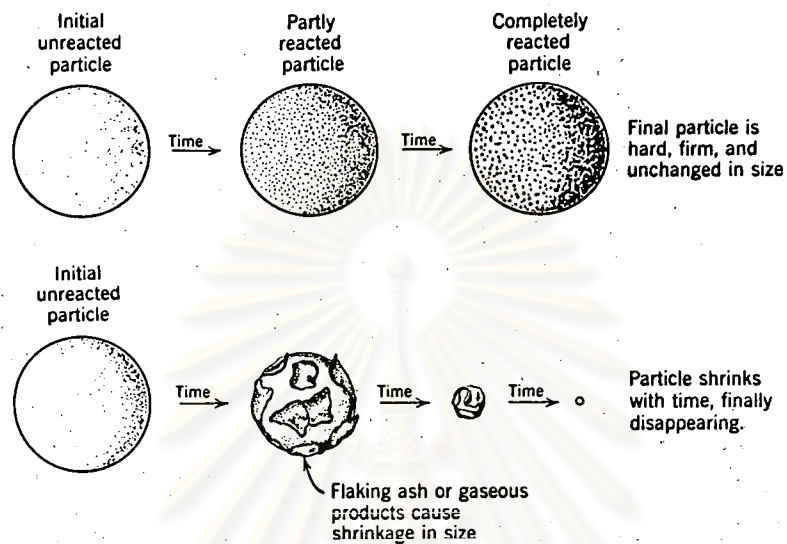


จากรูปที่ 4.1 ในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยานั้น อนุภาคของแข็งอาจจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ขนาดลดลง หรือยังคงขนาดเดิมไว้ก็ได้ ตัวอย่างปฏิกิริยาซึ่งขนาดอนุภาคยังคงขนาดเดิมไว้ ได้แก่ การออกซิไดซ์ แร่ซัลไฟด์ การถลุงแร่เหล็ก การเผาหินปูน เป็นต้น สำหรับของแข็งที่ขนาดลดลงเมื่อเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ การเผาไหม้ผงถ่านต่าง ๆ ส่วนปฏิกิริยาที่ของแข็งมีขนาดใหญ่ขึ้น เช่น การแตกตัวของน้ำมันดิบด้วยความร้อนในชั้นอนุภาคคาร์บอน

4.1 การเลือกแบบของแบบจำลอง (Selection of a Model)

ภาพสมมติทางโมโนภาพ (Conceptual Picture) หรือแบบจำลองของขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยานั้นจะถูกอธิบายโดยใช้ตัวแทนทางคณิตศาสตร์ (Mathematical Representation) หรือสมการอัตราเร็วของมันเอง ถ้าแบบจำลองแบบใดถูกเลือกขึ้นมาเพื่ออธิบายปรากฏการณ์ใด ๆ ได้ใกล้เคียงกับความเป็นจริงหรือไม่ พิจารณาได้จากสมการอัตราเร็วทางคณิตศาสตร์ของแบบจำลองนั้นว่า สามารถอธิบายหรือทำนายจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับความเป็นจริงเพียงใด ถ้าการทำนายแตกต่างจากความเป็นจริงมาก สมการอัตราเร็วนั้นก็ไม่มีประโยชน์ ซึ่งไม่สามารถนำไปใช้ในการออกแบบทางวิศวกรรมได้ แบบจำลองที่ดีจะต้องอธิบายปรากฏการณ์ได้

อย่างถูกต้องหรือใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากที่สุด และใช้ตัวแทนทางคณิตศาสตร์ที่ไม่ซับซ้อน
มากเกินไป

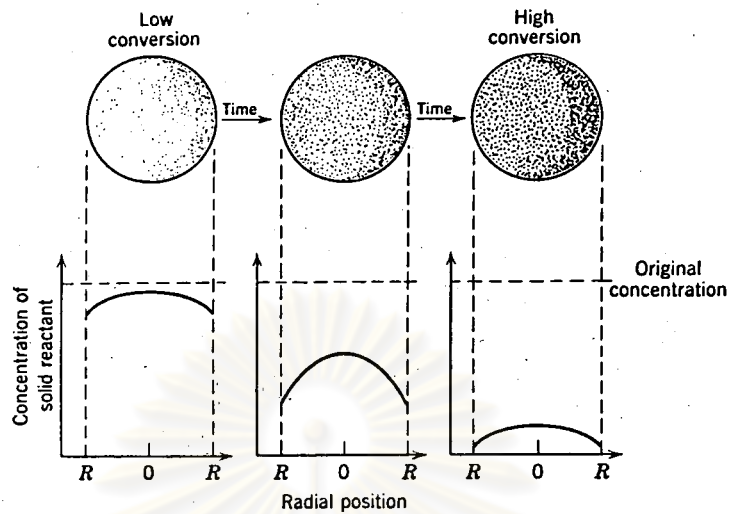


รูปที่ 4.1 แสดงพฤติกรรมของการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็ง

สำหรับปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคของของแข็งกับก๊าซโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา แบบจำลอง
ในอุดมคติที่ใช้อธิบายมีอยู่ 2 แบบจำลอง คือ (21)

1. แบบจำลอง โพรเกรสซีฟ-คอนเวอร์ชัน (Progressive-Conversion) หรือ
แบบจำลองต่อเนื่อง (Continuous Model)
2. แบบจำลองแกนกลางปราศจากปฏิกิริยา (Unreacted Core Model)

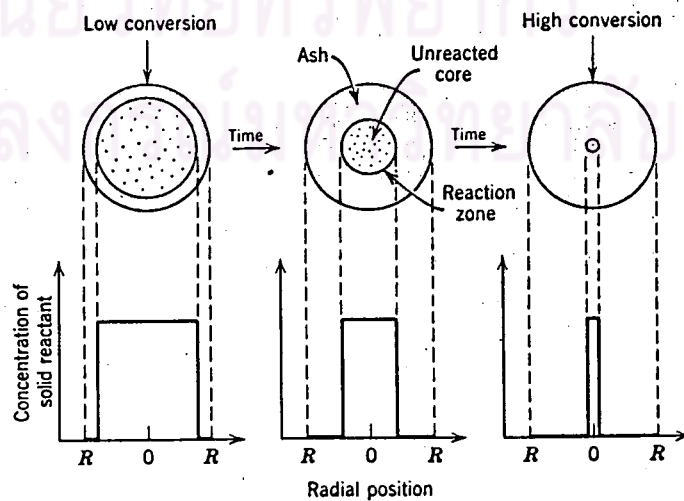
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.2 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งตามแบบจำลอง โพรเกรสซีฟ-คอนเวอร์ชัน

แบบจำลอง โพรเกรสซีฟ-คอนเวอร์ชัน
(Progressive-Conversion Model)

แบบจำลองนี้พิจารณาว่า ก๊าซที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับของแข็งนั้น มีอัตราการแพร่เข้าไปภายในรูพรุนต่าง ๆ ทั่วทั้งก้อนอนุภาคได้อย่างสม่ำเสมอ ความเข้มข้นของก๊าซภายในก้อนอนุภาคของแข็งทุก ๆ จุดมีค่าใกล้เคียงกันตลอดเวลาที่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นทั่วทั้งก้อนอนุภาคจะเกิดปฏิกิริยาพร้อม ๆ กันด้วยอัตราเร็วที่มากหรือน้อยอย่างสม่ำเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.3 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคของแข็งตามแบบจำลองแกนกลางปราศจากปฏิกิริยา

แบบจำลองแกนกลางปราศจากปฏิกิริยา

(Unreacted-Core Model)

แบบจำลองนี้อธิบายว่าปฏิกิริยาเคมีมีอัตราเร็วสูง ก๊าซที่จะเข้าทำปฏิกิริยาเมื่อแพร่เข้ามาจะเกิดปฏิกิริยาทันทีทันใด ดังนั้นปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เฉพาะที่ผิวด้านนอกของก้อนอนุภาคเท่านั้น โดยโซนของปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่เข้าหาจุดศูนย์กลางของก้อนอนุภาคเมื่อเวลาผ่านไป จนในที่สุดจะเกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ เหลือไว้แต่เพียงอนุภาคของแข็งที่เฉื่อย ซึ่งเรียกว่า "แก้ว" แบบจำลองนี้อาจเรียกได้ว่า "แบบจำลองแกนกลางหดตัว" ดังแสดงในรูปที่ 4.3

4.2 แบบจำลองโปรเกรสซีฟ-คอนเวอร์ชันสำหรับอนุภาคของแข็งที่ไม่เปลี่ยนแปลงขนาด

(Progressive-Conversion Model for Unchange Size Particle)

ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ก๊าซ A แพร่เข้าไปในรูพรุนของของแข็ง B อย่างสม่ำเสมอ จึงเกิดปฏิกิริยาพร้อม ๆ กันทุก ๆ จุดทั่วทั้งก้อนของแข็ง B สมมติฐานที่ใช้อธิบายคือ อัตราการไหลทั้งหมดไปของสาร B แปรผันตามผลคูณของความเข้มข้นสาร A ที่ห่อหุ้มอนุภาคของแข็งกับจำนวนของสาร B ที่เหลืออยู่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา สามารถเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\frac{d N_B}{dt} \propto C_A \cdot (N_{Bo} - N_B) \quad (4.2.1)$$

$$\frac{d N_B}{dt} = k_r C_A \cdot (N_{Bo} - N_B) \quad (4.2.2)$$

หารด้วย N_{Bo} ทั้งสองข้าง โดย

$$\frac{N_B}{N_{Bo}} = X_B$$

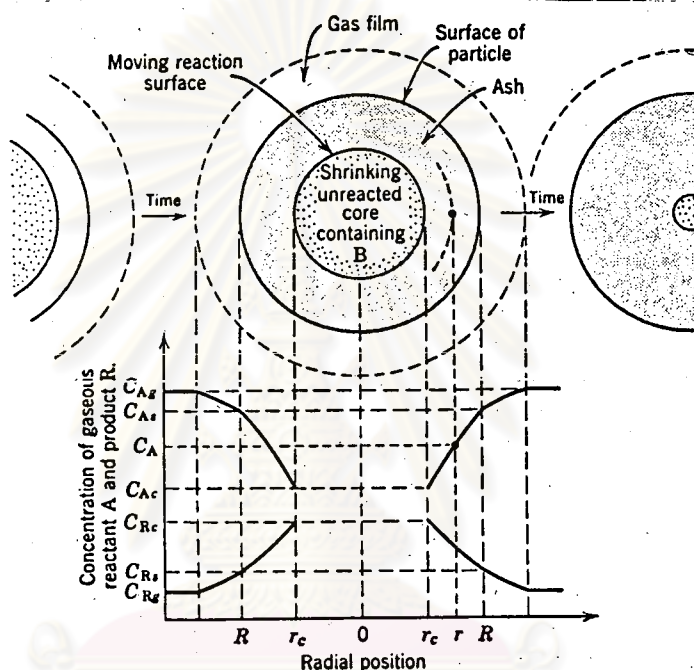
$$\frac{d X_B}{dt} = k_r C_A (1 - X_B) \quad (4.2.3)$$

โดยที่ค่าของความเข้มข้น C_A มีค่าคงที่ทั่วทั้งอนุภาคของแข็ง สมการ (4.2.3) สามารถอินทิเกรตได้ดังนี้

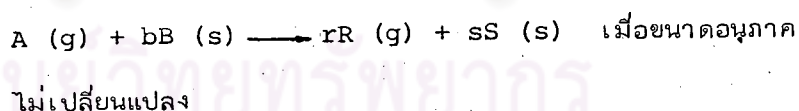
$$1 - X_B = \exp(-k_r C_A t) \quad (4.2.4)$$

เมื่อ K_r (ชม³/โมลสาร A.วินาที) เป็นสัมประสิทธิ์อัตราเร็วต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของอนุภาคของแข็ง

4.3 แบบจำลองแกนกลางปราศจากปฏิกิริยาสำหรับอนุภาคของแข็งทรงกลมที่ไม่เปลี่ยนแปลงขนาด
(Unreacted-Core Model for Unchange Size Spherical Particle)



รูปที่ 4.4 แสดงความเข้มข้นของสารเข้าทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์สำหรับปฏิกิริยา



จากรูปที่ 4.3 แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาเพียงชั้นบาง ๆ ที่พื้นผิวของของแข็ง โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยานี้จะขยับเข้าไปหาจุดศูนย์กลางของอนุภาคเรื่อย ๆ จนกว่าจะเกิดปฏิกิริยาสัมบูรณ์ โดยขนาดของอนุภาคไม่มีการเปลี่ยนแปลงขนาด ในระหว่างที่ปฏิกิริยากำลังดำเนินไปนั้น สามารถพิจารณาปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ 5 ขั้นตอน (21) โดยพิจารณาจากรูปที่ 4.4

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ของก๊าซเข้าทำปฏิกิริยา A ผ่านชั้นฟิล์มบาง ๆ ของก๊าซที่ล้อมรอบก่อนอนุภาค (Gas Film) เข้าไปสู่พื้นผิวของอนุภาคของแข็ง

ขั้นตอนที่ 2 การแพร่และการซึมของก๊าซ A ผ่านชั้นของ แก๊สที่หุ้มรอบอนุภาคไว
จนเข้าไปถึงพื้นผิวของอนุภาคที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3 เกิดปฏิกิริยาเคมีของก๊าซ A กับของแข็ง B ที่พื้นผิวของอนุภาคที่ยัง
ไม่เกิดปฏิกิริยา

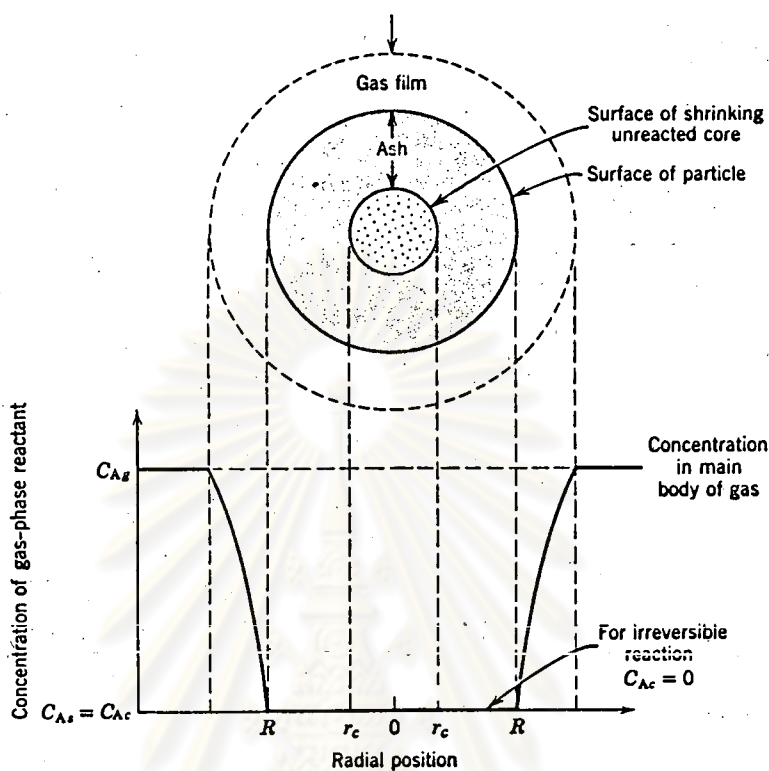
ขั้นตอนที่ 4 การแพร่ของก๊าซผลิตภัณฑ์ผ่านชั้นของ แก๊สกลับไปสู่พื้นผิวภายนอกสุด
ของก้อนอนุภาค

ขั้นตอนที่ 5 การแพร่ของก๊าซผลิตภัณฑ์ผ่านฟิล์มของก๊าซเข้าสู่กระแสของก๊าซที่ไหล
ผ่านอนุภาค

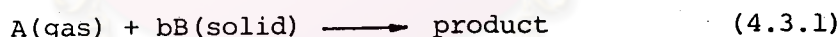
ขั้นตอนที่ 5 ขั้นตอนนี้ บางครั้งบางขั้นตอนอาจจะไม่เกิดขึ้นก็ได้ เช่น ถ้าไม่เกิด
ก๊าซผลิตภัณฑ์ขึ้น หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบปฏิกิริยาไม่ย้อนกลับ (Irreversible
Reaction) ขั้นตอนที่ 4 และขั้นตอนที่ 5 ก็จะไม่เกิด เป็นต้น ขั้นตอนทั้ง 5 ขั้นตอนนี้ ขั้นตอน
ใดขั้นตอนหนึ่งอาจจะเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว อาจพิจารณาได้จากขั้นตอนที่มีความต้านทาน
ปฏิกิริยาสูงสุด ต่อไปจะพิจารณาลมการอัตราเร็วเมื่อขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์มก๊าซ การแพร่ผ่าน
ชั้นแก๊ส และขั้นตอนปฏิกิริยาพื้นผิว ขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว ตามลำดับ

4.3.1 ขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์มก๊าซควบคุมอัตราเร็ว (Diffusion Through Gas Film Control)

เมื่อความต้านทานการแพร่ของก๊าซ A ผ่านฟิล์มก๊าซที่ล้อมรอบอนุภาคไวมีค่ามาก
ดังนั้นการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มก๊าซจึงเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาความเข้มข้นของก๊าซ A
ที่จุดต่าง ๆ จากจุดศูนย์กลางของอนุภาค แสดงได้ดังรูปที่ 4.5 โดยจะเห็นได้ว่า ไม่มีก๊าซ A
เหลืออยู่เลยที่ผิวของอนุภาค หมายความว่า เมื่อก๊าซ A แพร่ผ่านฟิล์มก๊าซเข้ามาอย่างช้า ๆ
จนมาถึงผิวนอกของชั้นแก๊ส การแพร่ผ่านชั้นแก๊สเร็วมาก และเมื่อก๊าซ A เข้าสัมผัสกับสารแข็ง
B จะเกิดปฏิกิริยาทันทีทันใด ดังนั้นแรงขับเคลื่อนเนื่องจากความเข้มข้น $C_{Ag} - C_{As}$ จึงมีค่าคงที่ตลอด
เวลาในระหว่างที่ก๊าซ A เกิดปฏิกิริยากับของแข็ง B เพื่อให้การเขียนสมการลมนะ
(Kinetic Equation) ให้ง่ายขึ้น โดยอ้างอิงถึงพื้นผิวของอนุภาคที่เกิดปฏิกิริยา โดยที่
พื้นผิวภายนอกสุดของอนุภาค (S_{ex}) มีค่าคงที่ตลอด



รูปที่ 4.5 แสดงความเข้มข้นของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคของแข็ง เมื่อการแพร่ผ่านฟิล์มก๊าซเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา



จากสมการที่ 4.3.1 ได้ว่า

$$dN_B = b dN_A$$

ดังนั้น :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} &= -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{-b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} \\ &= b k_g (C_{Ag} - C_{As}) \\ &= b k_g C_{Ag} \\ &= \text{Constant} \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

ถ้าให้ ρ_B เป็นความหนาแน่นโมลาร์ (Molar Density) ของสาร B ที่อยู่ในอนุภาคของแข็ง และ V เป็นปริมาตรของอนุภาคของแข็ง จำนวนของสาร B ที่อยู่ในอนุภาคของแข็งหาได้จาก

$$N_B = \rho_B V = \left(\frac{\text{mole B}}{\text{cm}^3 \text{ solid}} \right) (\text{cm}^3 \text{ solid}) \quad (4.3.3)$$

การที่ปริมาตรของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาลดลง หรือการที่รัศมีของแกนปราศจากปฏิกิริยาลดลง เนื่องมาจากการหายไปของสาร B เท่ากับ dN_B โมลของของแข็ง หรือเท่ากับ $b dN_A$ โมลของก๊าซ A ดังนั้น

$$\begin{aligned} -dN_B &= -b dN_A = -\rho_B dV \\ &= -\rho_B d\left(\frac{4}{3} \pi r_c^3\right) \\ &= -4 \pi \rho_B r_c^2 dr_c \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

แทนค่าสมการ 4.3.4 ลงในสมการ 4.3.2 จะได้ว่า

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = b k_g C_{Ag} \quad (4.3.5)$$

เมื่อ k_g คือ สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสารระหว่างก๊าซและอนุภาคของแข็ง จัดรูปสมการ 4.3.5

เสียใหม่ และอินทิเกรต

$$-\frac{\rho_B}{R} \int_{R}^{r_c} r_c^2 dr_c = b k_g C_{Ag} \int_0^t dt \quad (4.3.6)$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3b k_g C_{Ag}} \left(1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right) \quad (4.3.7)$$

กำหนดให้ τ เป็นเวลาที่อนุภาคเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ เมื่อแทน $r_c = 0$ ลงในสมการที่

4.3.7 จะได้ว่า

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \quad (4.3.8)$$

อัตราส่วนเวลาที่เกิดปฏิกิริยา ต่อเวลาที่ใช้เพื่อเกิดปฏิกิริยาล่มบูรณ์ t/τ สามารถหาได้จากการรวมสมการ 4.3.7 กับ 4.3.8 จะได้ว่า

$$t/\tau = 1 - (r_c/R)^3 \quad (4.3.9)$$

ถ้าให้ X_B เป็นเศษส่วนปริมาตรของอนุภาคที่เกิดปฏิกิริยาไป ต่อปริมาตรของอนุภาคเริ่มต้น ดังนั้น

$$\begin{aligned} 1 - X_B &= \frac{\text{Volume of Unreacted Core}}{\text{Total Volume of Particle}} \\ &= \frac{(4/3) \pi (r_c)^3}{(4/3) \pi (R)^3} \\ &= (r_c/R)^3 \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

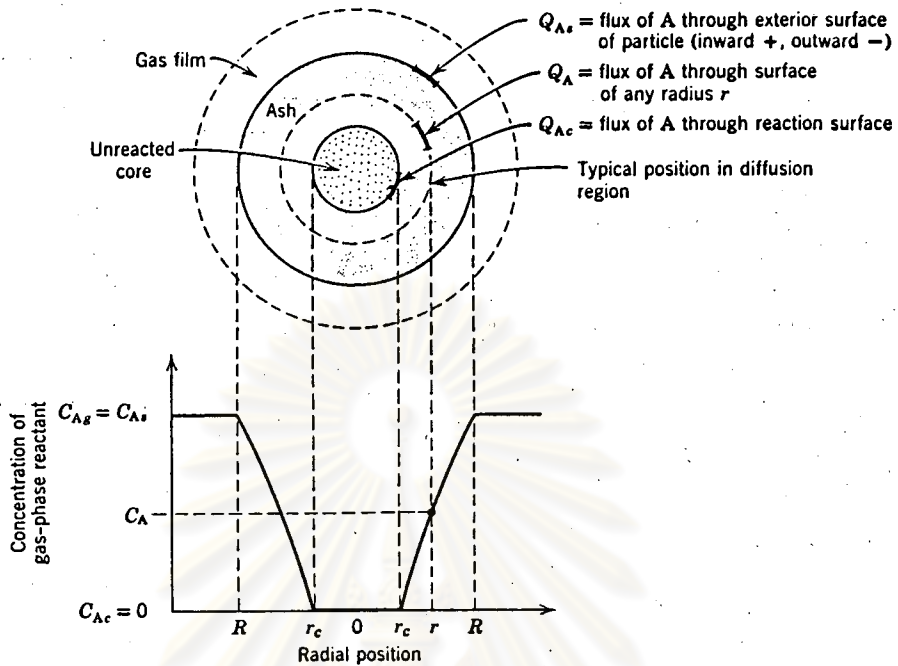
แทนสมการ 4.3.10 ลงในสมการ 4.3.9 จะได้ว่า

$$\begin{aligned} t/\tau &= 1 - (r_c/R)^3 \\ &= X_B \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

4.3.2 ขั้นตอนการแพร่ผ่านชั้น แก๊ส-ชั้นควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา (Diffusion Through Ash-Layer Control)

พิจารณารูปที่ 4.6 แสดงเส้นความเข้มข้นของก๊าซ A ที่จุดต่าง ๆ จากรัศมีของอนุภาค โดยที่การแพร่ผ่านชั้นฟิล์มก๊าซไม่มีความต้านทานเลย ดังนั้นความเข้มข้นของก๊าซ A ที่ผิวชั้นนอกของเม็ดถ่านสูงเท่ากับความเข้มข้นในกระแสก๊าซภายนอก หลังจากนั้นก๊าซ A จะแพร่เข้ามาอย่างช้า ๆ ผ่านชั้นเม็ดถ่านที่ห่อหุ้มอนุภาคที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา เมื่อก๊าซ A สัมผัสกับผิวอนุภาคที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาความเข้มข้นของก๊าซ A จะมีค่าเป็นศูนย์ เนื่องจากก๊าซ A จะเกิดปฏิกิริยาอย่างทันทีทันใด

การเขียนความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับรัศมีของอนุภาคที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา จะต้องทำการวิเคราะห์ปรากฏการณ์ 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกให้หาความสัมพันธ์ของภาวะหลังไหล (Flux)



รูปที่ 4.6 แสดงความเข้มข้นของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคของแข็ง เมื่อการแพร่ผ่านชั้น แก๊ส เป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ที่เกิดขึ้นบนอนุภาค ขึ้นต่อมาก็เข้าไปหาค่าของรัศมีของอนุภาคที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา r_c โดยการอินทิเกรต จาก $r = R$ ถึง $r = 0$ จากรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าทั้งก๊าซ A และพื้นผิวของแกนปราศจากปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่เข้าสู่ศูนย์กลางของอนุภาคพร้อม ๆ กัน แต่การลดขนาดของอนุภาคจะมีอัตราที่ช้ากว่าการแพร่เข้ามาของก๊าซ A มากประมาณ 1000 เท่า ซึ่งเป็นอัตราส่วนโดยประมาณของความแตกต่างความหนาแน่นของก๊าซและของแข็ง ดังนั้นจึงตั้งสมมุติฐานว่า ที่เวลาหนึ่ง ๆ แกนกลางปราศจากปฏิกิริยาของของแข็งหยุดนิ่ง จากสมมุติฐานนี้ทำให้การแก้ปัญหาคณิตศาสตร์ง่ายขึ้นมาก ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาของก๊าซ A ที่เวลาหนึ่ง ๆ จะอยู่ในรูปของอัตราส่วนการแพร่ของก๊าซ A มาสู่พื้นผิวปฏิกิริยา

$$\begin{aligned}
 -\frac{dN_A}{dt} &= 4 \pi r^2 Q_A = 4 \pi R^2 Q_{A_s} \\
 &= 4 \pi r_c^2 Q_{A_c} = \text{Constant} \quad (4.3.12)
 \end{aligned}$$

สมมุติให้ภาวะหลังไหลของก๊าซ A เข้าไปภายในชั้นของแก๊สเป็นไปตามกฎของฟิคค์ (Fick's Law) โดยเกิดการแพร่สวนทางกัน (Counter Diffusion) แบบโมลต่อโมล

(Equimolar) โดยให้ทิศทางของ Q_A และ dc_A/dr มีทิศทางเป็นบวก

$$Q_A = \mathcal{D}_e \frac{dc_A}{dr} \quad (4.3.13)$$

เมื่อ \mathcal{D}_e คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผล (Effective Diffusion Coefficient) ของก๊าซ A ในชั้นแก๊ส ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ค่านี้มีค่าไม่แน่นอนเนื่องจากคุณสมบัติที่แตกต่างกันของแก๊ส ปริมาณสารมลทิน และสภาวะแวดล้อมต่าง ๆ ของอนุภาค เมื่อรวมสมการที่

4.3.12 เข้ากับสมการ 4.3.13 สำหรับคาร์คัม r ใด ๆ

$$\begin{aligned} -\frac{dN_A}{dt} &= 4 \pi r^2 \mathcal{D}_e \frac{dc_A}{dr} \\ &= \text{Constant} \end{aligned} \quad (4.3.14)$$

อินทิเกรตผ่านความหนาของชั้นแก๊ส จาก $r = r$ ถึง $r = r_c$

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4 \pi \mathcal{D}_e \int_{C_{Ag}}^{C_{Ac}} dc_A \quad (4.3.15)$$

เมื่อ $C_{Ac} = 0$ และ $C_{Ag} = C_{As}$

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4 \pi \mathcal{D}_e C_{Ag} \quad (4.3.16)$$

แต่เนื่องจากขนาดของแกนกลางปราศจากปฏิกิริยามีขนาดเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ที่ผ่านไป สำหรับขนาดของแกนกลางปราศจากปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ค่า dN_A/dt มีค่าคงที่ ขณะที่แกนกลางมีขนาดลดลงชั้นของแก๊สที่ห่อหุ้มอยู่จะหนามากยิ่งขึ้น เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ 4.3.16 จะเห็นได้ว่าสมการมีตัวแปร 3 ตัวแปรคือ t, N_A และ r_c จะต้องกำจัดตัวแปรตัวหนึ่ง ออก หรือเขียนตัวแปรตัวนั้นให้อยู่ในรูปของตัวแปรอีกตัวหนึ่งก่อนที่จะทำการอินทิเกรต ในที่นี้จะกำจัดค่า N_A โดยเขียนให้อยู่ในรูป r_c โดยพิจารณาสมการ 4.3.4 แทนลงในสมการ 4.3.16 ทำการแยกตัวแปร และอินทิเกรต จะได้ว่า

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b \mathcal{D}_e C_{Ag} \int_0^t dt \quad (4.3.17)$$

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b \mathcal{D}_e C_{Ag}} \left\{ 1 - 3(r_c/R)^2 + (r_c/R)^3 \right\} \quad (4.3.18)$$

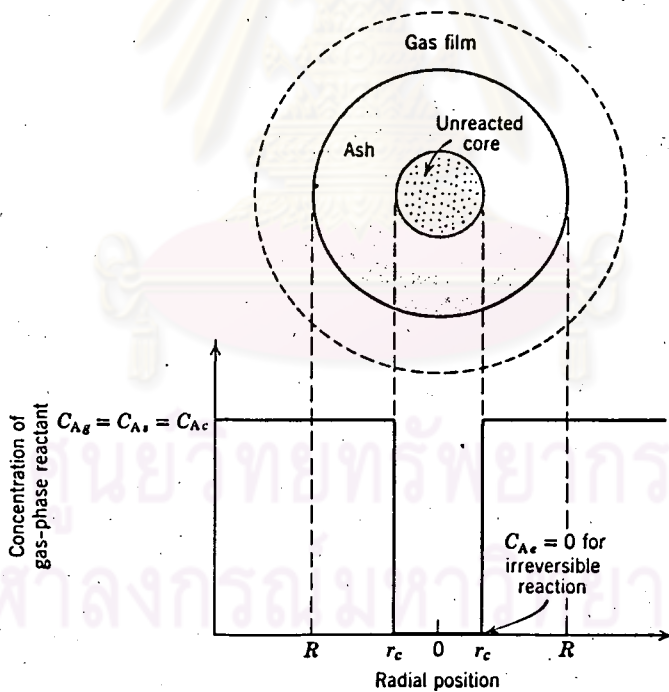
เมื่ออนุภาคเกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ $r_c = 0$ เวลาที่ต้องใช้คือ τ จะเป็น

$$t/\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b \mathcal{D}_e C_{Ag}} \quad (4.3.19)$$

แทนค่าสมการ 4.3.10 และ 4.3.19 ลงในสมการ 4.3.18

$$t/\tau = 1 - 3(r_c/R)^2 + 2(r_c/R)^3 \quad (4.3.20)$$

$$t/\tau = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (4.3.21)$$



รูปที่ 4.7 แสดงความเข้มข้นของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคของแข็ง เมื่อปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

4.3.3 ขั้นตอนปฏิกิริยาเคมีควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา (Chemical Reaction Control)

รูปที่ 4.7 แสดงถึงความแตกต่างความเข้มข้นของก๊าซ ภายในอนุภาค เมื่อปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิวอนุภาคเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่มีผลกระทบจากการเพิ่มขึ้นของถ้าถ่านที่เกิดขึ้น ปริมาณของสารที่ทำปฏิกิริยาเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับจำนวนพื้นผิวของอนุภาคที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของแกนปราศจากปฏิกิริยา ดังนั้นสมการอัตราเร็วจะเขียนได้ดังนี้

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = b k_s C_{Ag} \quad (4.3.22)$$

เมื่อ k_s คือ ค่าคงที่อัตราเร็วอันดับหนึ่ง (The First-Order Rate Constant) เมื่อเขียน N_B ในเทอมของรัศมีอนุภาคที่ลดลง r_c ดังสมการ 4.3.4 จะได้ว่า

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B \cdot 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = b k_s C_{Ag} \quad (4.3.23)$$

เมื่อ τ เป็นเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ $r_c = 0$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \quad (4.3.24)$$

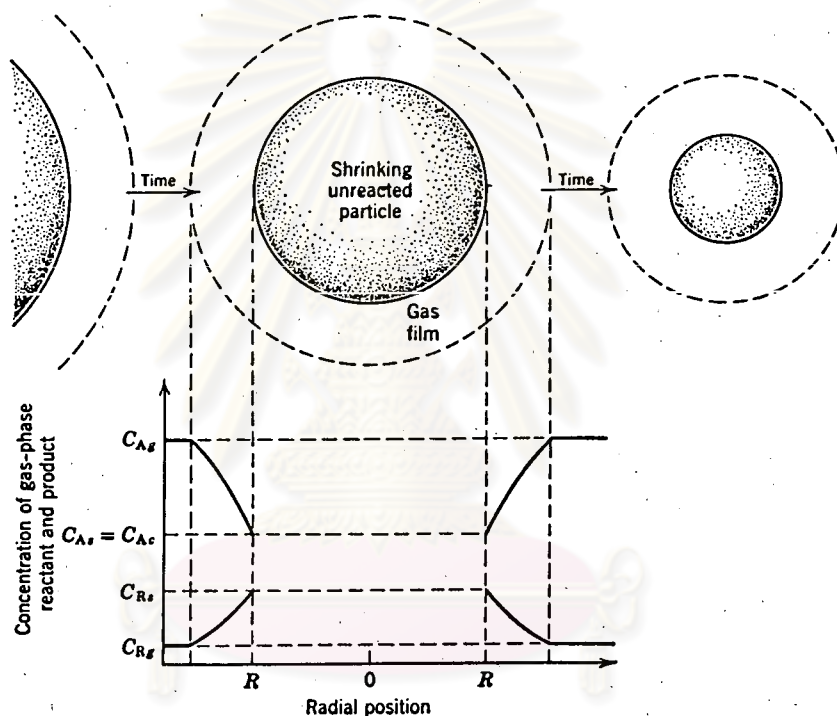
แทนค่าสมการ 4.3.10 และ 4.3.26 ลงในสมการ 4.3.25

$$\begin{aligned} t/\tau &= 1 - (r_c/R) \\ &= 1 - (1 - X_B)^{1/3} \end{aligned} \quad (4.3.27)$$

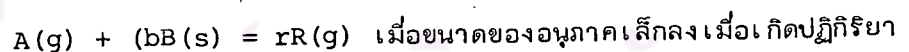
4.4 อัตราเร็วปฏิกิริยาสำหรับอนุภาคทรงกลมที่ขนาดลดลงเมื่อเกิดปฏิกิริยา (Rate of Reaction for Shrinking Spherical Particle)

เมื่ออนุภาคของแข็งไม่เกิดถ้าถ่านหรือมีถ้าถ่านอยู่น้อย หลังจากเกิดปฏิกิริยา เช่น การเผาไหม้ของธาตุคาร์บอนในอากาศ ขนาดของอนุภาคจะลดลงทุกขณะที่เกิดปฏิกิริยา จนในที่สุดจะไม่เหลืออนุภาคอยู่เลย พิจารณาการเกิดปฏิกิริยาได้จากรูปที่ 4.8 กลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซ A จะมีขั้นตอนดังนี้

- ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ของก๊าซ A จากกระแสก๊าซที่ไหลผ่านอนุภาค เข้าไปในชั้นของฟิล์มก๊าซที่ห่อหุ้มอนุภาค
- ขั้นตอนที่ 2 การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวอนุภาคระหว่างก๊าซ A กับของแข็ง B
- ขั้นตอนที่ 3 การแพร่ของก๊าซผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวอนุภาคผ่านชั้นของฟิล์มก๊าซ กลับสู่กระแสก๊าซ



รูปที่ 4.8 แสดงความเข้มข้นของสารเข้าทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์สำหรับปฏิกิริยา



4.4.1 ขั้นตอนการแพร่ผ่านฟิล์มก๊าซควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา (Diffusion Through Gas-Film Control)

ความต้านทานการแพร่ผ่านฟิล์มบนผิวของอนุภาคขึ้นอยู่กับแฟกเตอร์หลายชนิด เช่น ความเร็วสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคและก๊าซ ขนาดของอนุภาค และคุณสมบัติของก๊าซ ตลอดจนคุณสมบัติทางกายภาพของการสัมผัสกันระหว่างก๊าซและของแข็ง เช่น ชั้นอนุภาคอันแน่น (Packed Bed) แบบฟลูอิดไรซ์ (Fluidized Bed) หรือของแข็งตกลงโดยอิสระ (Solid in Free Fall) ตัวอย่างสำหรับการถ่ายเทมวลสาร (Mass Transfer) ในของไหลต่อ

อนุภาคที่ตกลงโดยอิสระ Ranz and Marshall (38) ได้สร้างความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{k_g D_p}{\mathcal{D}} &= 2 + 0.6(Sc)^{1/3} (Re_p)^{1/2} \\ &= 2 + 0.6 \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)^{1/3} \left(D_p \frac{\rho U}{\mu} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

ในระหว่างเกิดปฏิกิริยา ขนาดอนุภาคลดลงตามเวลา ดังนั้นค่า k_g ก็มีค่าเปลี่ยนแปลงไปด้วย โดยทั่วไป k_g มีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มความเร็วของก๊าซ และเมื่อใช้อนุภาคขนาดเล็ก Yagi and Kunii (39) ได้แสดงความสัมพันธ์ดังนี้

$$\text{อนุภาคขนาดเล็กและก๊าซความเร็วต่ำ} \quad k_g \propto 1/D_p \quad (4.4.2)$$

$$\text{อนุภาคขนาดใหญ่และก๊าซความเร็วสูง} \quad k_g \propto U^{1/2}/D_p^{1/2} \quad (4.4.3)$$

สมการที่ 4.4.2 เมื่อนำขอบเขตของสโตคส์ (Stokes Regime) มาใช้ โดยเริ่มแรกอนุภาคมีขนาด R_0 เมื่อเวลาผ่านไป ขนาดอนุภาคลดลงเป็น R

$$dN_B = \rho_B dV = 4 \pi \rho_B R^2 dR \quad (4.4.4)$$

เช่นเดียวกับสมการที่ 4.3.5

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\rho_B \frac{4 \pi R^2}{4 \pi R} \frac{dR}{dt}$$

$$= -\rho_B \frac{dR}{dt} = b k_g C_{Ag} \quad (4.4.5)$$

ดังนั้นสมการที่ 4.4.1 จะลดรูปลงมาเป็น

$$k_g = \frac{2 \mathcal{D}}{D_p} = \frac{\mathcal{D}}{R} \quad (4.4.6)$$

แทนค่าสมการ 4.4.6 ลงในสมการ 4.4.5 และอินทิเกรต จะได้ว่า

$$\int_{R_0}^R R dR = \frac{b C_{Ag}}{\rho_B} \int_0^t dt \quad (4.4.7)$$

$$t = \frac{\rho_B R_0^2}{2b C_{Ag}} (1 - (R/R_0)^2) \quad (4.4.8)$$

ให้ τ เป็นเวลาที่อนุภาคเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ $R = 0$

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{2b C_{Ag}} \quad (4.4.9)$$

แทนค่าสมการ 4.4.9 และ 4.4.10 ลงในสมการ 4.4.8 จะได้

$$t/\tau = 1 - (R/R_0)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (4.4.10)$$

4.4.2 ขั้นตอนปฏิกิริยาเคมีควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา (Chemical Reaction Control)

เมื่อปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของอนุภาคของแข็ง เป็นขั้นตอนที่มีความต้านทานสูงสุด หรือเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสำหรับอนุภาคที่ลดขนาดลงเมื่อเกิดปฏิกิริยา จะมีปรากฏการณ์คล้ายกับอนุภาคที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขนาดดังเช่นที่แสดงในรูปที่ 4.7 การเขียนสมการอัตราเร็วจะเป็นดังเช่น สมการที่ 4.3.25 หรือสมการที่ 4.3.27 ซึ่งอธิบายพฤติกรรมของปริมาณการแปลงผัน กับเวลาที่เกิดปฏิกิริยา (Time-Conversion Behavior) ของอนุภาคหนึ่ง ๆ ทั้งที่ขนาดลดลงและขนาดคงเดิมเมื่อเกิดปฏิกิริยา

4.5 การพิจารณาขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

(Determination of The Rate Controlling Step)

ขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา และจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาระหว่างก๊าซกับของแข็งสามารถพิจารณาได้โดยดูว่า ค่าการแปลงผันของอนุภาคของแข็งนั้นเปลี่ยนแปลงไปสืบเนื่องจากขนาดของอนุภาคหรือระดับอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา

อุณหภูมิ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมี เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิอย่างว่องไวมากกว่า ขั้นตอนทางกายภาพ ดังนั้นการทดลองที่อุณหภูมิแตกต่างกันย่อมสามารถบ่งบอกได้ว่า การแพร่ผ่านฟิล์มก๊าซ หรือ ขั้นตอนอันใดอันหนึ่ง กับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ขั้นตอนใดเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยา

ขนาดอนุภาค สัมการที่ 4.3.18 และ 4.3.25 กับสัมการที่ 4.4.8 หรือ 4.4.10 แสดงถึงเวลาที่ต้องใช้เพื่อให้เกิดเศษส่วนการแปลงผันของอนุภาคที่เท่า ๆ กัน โดยมีขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วปฏิกิริยาแตกต่างกัน แต่อนุภาคไม่เปลี่ยนแปลงขนาด เมื่อเกิดปฏิกิริยา เช่นเดียวกันสรุปได้ว่า

$$t \propto R^{1.5-2.0} \quad \text{สำหรับการแพร่ผ่านฟิล์มก๊าซเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว}$$

$$t \propto R^2 \quad \text{สำหรับการแพร่ผ่านชั้น ถ้าถ่านเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว}$$

$$t \propto R \quad \text{สำหรับปฏิกิริยาเคมีเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราเร็ว}$$

เปรียบเทียบชั้นถ่านกับฟิล์มก๊าซ เมื่อถ่านที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเป็นถ่านแข็ง ดังนั้นความต้านทานของการไหลของก๊าซผ่านชั้นถ่านชนิดนี้จะมีค่ามากกว่าความต้านทานในการไหลผ่านฟิล์มก๊าซ ความต้านทานผ่านฟิล์มก๊าซจึงสามารถตัดทิ้งได้ โดยทั่ว ๆ ไป ความต้านทานเนื่องจากชั้นของถ่านมักจะไม่มีผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงความเร็วของก๊าซ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย