



บทที่ 4

แบบจำลองกระบวนการและการออกแบบการควบคุม

4.1 กระบวนการฟรี-เรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน

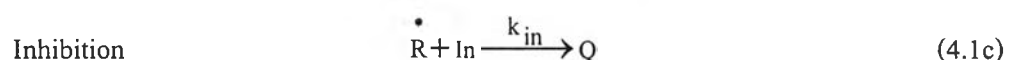
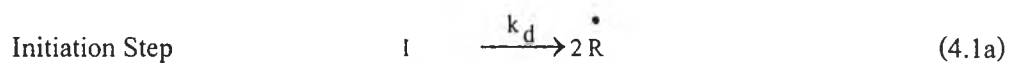
จากที่พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการฟรี-เรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน สามารถสังเคราะห์ได้ทั้งในกระบวนการแบบบัลค์ (bulk) อิมัลชัน (emulsion) แฉวนลอย (suspension) สารละลาย (solution) ตามลำดับโดยที่ (Gulke, 1994)

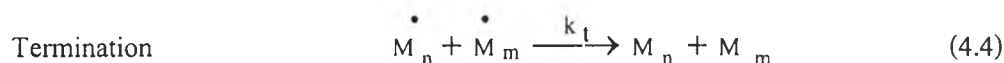
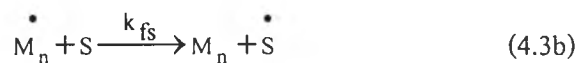
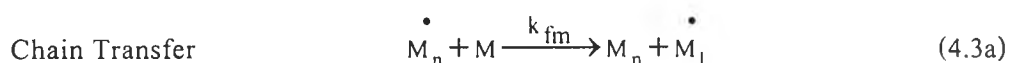
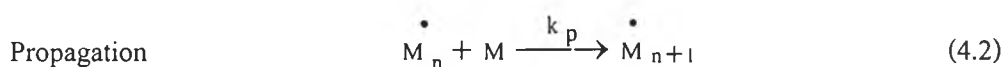
1. กระบวนการแบบบัลค์ (bulk polymerization) จะให้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีขนาดของอนุภาคละเอียด ตัวอย่างเช่น สีเพ้นท์ (paint) สีโค้ท (coat) และ พาดิซอล (platizol)
2. กระบวนการแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) จะให้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นแป้งที่สามารถไหลได้ ซึ่งมักจะถูกใช้ในกระบวนการเอกซ์ทรูชัน (extrusion) หรือ กระบวนการ carlandaring
3. กระบวนการแฉวนลอย (suspension polymerization) จะใช้กับผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ต้องการให้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้ไม่มีลักษณะเป็นเจลหรือเกาะผนัง ซึ่งจะทำให้เกิดการเจือปนในกระบวนการต่อเนื่อง
4. กระบวนการสารละลาย (solution polymerization) จะใช้กับผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ต้องสังเคราะห์ในตัวทำละลาย ซึ่งต้องทำการกำจัดตัวทำละลายก่อนที่จะนำมาใช้

ตารางแสดงพอลิเมอร์ทางการค้าที่ได้จากกระบวนการฟรี-เรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน แสดงในตารางภาคผนวกตารางที่ จ-1 ท้ายเล่ม

กลไกการเกิดหลักๆ แบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการเกิดสายโซ่ ขั้นตอนแผ่ขยาย ขั้นตอนถ่ายเทสายโซ่ และขั้นตอนสิ้นสุด (Gulke, 1994)

4.1.1 สมการจลนพลศาสตร์





(Disproportionation only)

จากสมการข้างต้น

I	คือ	ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม (kmol/m ³)
k	คือ	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา
k _d	คือ	ค่าคงที่อัตราการสลายสำหรับตัวริเริ่ม (min ⁻¹)
k _{fm}	คือ	ค่าคงที่อัตราสำหรับการถ่ายโอนสายโซ่ไปยังโมโนเมอร์ (min ⁻¹)
k _{fs}	คือ	ค่าคงที่อัตราสำหรับการถ่ายโอนสายโซ่ไปยังตัวทำละลาย (min ⁻¹)
k _p	คือ	ค่าคงที่อัตราในการแผ่ขยาย (mol ⁻¹ /min ¹)
k _{po}	คือ	ค่าคงที่อัตราในการแผ่ขยายที่เวลาเริ่มต้น (mol ⁻¹ /min ¹)
k _t	คือ	ค่าคงที่อัตราการสิ้นสุด (mol ⁻¹ /min ¹)
k _{to}	คือ	ค่าคงที่อัตราการสิ้นสุดที่เวลาเริ่มต้น (mol ⁻¹ /min ¹)
M	คือ	ความเข้มข้นของโมโนเมอร์ (kmol/m ³)
M _n	คือ	ความเข้มข้นของโมโนเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว n (kmol/m ³)

สำหรับกลไกสำคัญของการเกิดของปฏิกิริยาฟรี-เรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน ประกอบไปด้วยการเกิดปฏิกิริยาของสายโซ่ (Chain Reaction) 4 ขั้นตอนได้แก่

1. ขั้นเริ่มต้นสายโซ่ (Chain Initiation Step) ในขั้นตอนเริ่มต้นโมโนเมอร์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งประกอบไปด้วยสองขั้นตอนย่อย

1.1 ขั้นตอนการแตกตัว (Decomposition Step) คือ เมื่อให้ความร้อนแก่ตัวริเริ่ม (I) จะเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระ (Free Radical, R) ดังสมการ(4.1a)

- 1.2 ขั้นตอนที่อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น จะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของ โมโนเมอร์ทำให้เกิดเป็นสายโซ่ของ โพลิเมอร์ (M_1) ซึ่งที่ปลายด้านหนึ่งจะเป็นอนุมูลอิสระ ดังสมการ (4.1b)
- 2 ขั้นแพร่ขยาย (Propagation Step) เป็นขั้นตอนที่โพลิเมอร์ (M_n) ซึ่งที่ปลายด้านหนึ่งเป็นอนุมูลอิสระ จะเกิดการรวมตัวกับโมโนเมอร์ข้างเคียง เกิดเป็นสายโซ่โพลิเมอร์ที่มีขนาดของสายโซ่ยาวขึ้น (M_{n+1}) ซึ่งที่ปลายด้านหนึ่งเป็นอนุมูลอิสระเหมือนเดิมดังสมการ (4.2)
- 3 ขั้นถ่ายเทสายโซ่ (Chain Transfer Step)
- 3.1 ขั้นถ่ายเทสายโซ่ไปยังโมโนเมอร์ (Chain Transfer to Monomer) เป็นขั้นตอนที่โพลิเมอร์ (M_n) ซึ่งที่ปลายด้านหนึ่งเป็นอนุมูลอิสระ จะเกิดการรวมตัวกับโมโนเมอร์ข้างเคียง เกิดเป็นโมโนเมอร์ที่มีขนาดสายสั้นลง (M_n) กับโพลิเมอร์ที่มีขนาดของสายโซ่ยาวเท่ากับหนึ่งขั้น (M_1) ซึ่งที่ปลายด้านหนึ่งเป็นอนุมูลอิสระดังสมการ (4.3a)
- 3.2 ขั้นถ่ายเทสายโซ่ไปยังตัวทำละลาย (Chain Transfer to Solvent) เป็นขั้นตอนที่โพลิเมอร์ (M_n) ซึ่งที่ปลายด้านหนึ่งเป็นอนุมูลอิสระ จะเกิดการรวมตัวกับตัวทำละลายข้างเคียง เกิดเป็นโมโนเมอร์ที่มีขนาดสายสั้นลง (M_n) กับตัวทำละลายที่มีขนาดของสายโซ่ยาวเท่ากับหนึ่งขั้น (S_1) ซึ่งที่ปลายด้านหนึ่งเป็นอนุมูลอิสระ ดังสมการ (4.3b)
- 4 ขั้นสิ้นสุด (Chain Termination Step) เป็นขั้นตอนสายโซ่โพลิเมอร์ที่มีขนาดสายโซ่เท่ากับ n และ m เกิดการปฏิกิริยาที่ปลายอนุมูลอิสระ ให้สายโซ่โพลิเมอร์ที่มีขนาดสายโซ่เท่ากับ n และ m (M_n) และ (M_m) ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ (4.4)

และนอกจากนี้ยังมีขั้นตอนที่ ตัวยับยั้งเกิดการรวมตัวกับอนุมูลอิสระ ทำให้ไม่ว่องไว ดังสมการ (4.1c)

จากกลไกใน 4 ขั้นตอน (สมการ 1 ถึง 4) สามารถแสดงในรูปสมการอัตรา โดยมักมีข้อสมมุติฐานว่าสมการอัตราไม่ขึ้นกับความยาวสายโซ่ ซึ่งความเข้มข้นของ โมโนเมอร์สามารถหาจากข้อสมมุติฐานกึ่งสภาวะคงตัว

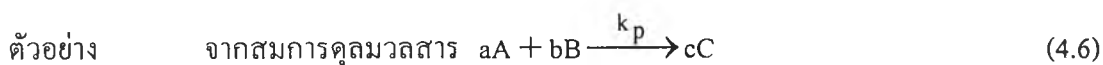
ข้อสมมุติฐานกึ่งสภาวะคงตัว (Quasi-Steady-State Assumption) มักจะมีข้อสมมุติว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของอนุมูลอิสระ เปลี่ยนแปลงน้อยมากกับเวลา เมื่อเทียบกับขั้นตอนการแพร่ขยาย ดังนั้นขั้นตอนกำหนดอัตราคือขั้นตอนการแพร่ขยาย

ดังนั้นอัตราการเกิดโพลิเมอร์เฉลี่ยคือ สมการ 4.4

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = k_p M M \quad (4.5)$$

เพื่อหาความเข้มข้นของอนุมูลอิสระ

โดยจาก อัตราการเกิดอนุผลิตภัณฑ์ = อัตราการหายไปของอนุผลิตภัณฑ์



เขียนสมการอัตราได้เป็น $-\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dB}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{dC}{dt} = k_p A^a B^b$ (4.7)

ดังนั้นจากสมการ 4.1a จะได้

$$R_i = -\frac{dI}{dt} = k_d f * I \quad (4.8)$$

โดย f คือ ค่าสัมประสิทธิ์การสลายตัวของตัวริเริ่ม

สำหรับขั้นตอนการสิ้นสุดปฏิกิริยาโดยดิสพรอพเพชันเนชัน

$$R_i = -\frac{dM}{dt} = k_t M^2 \quad (4.9)$$

แทนในสมการ (4.4) เพื่อหาสมการการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของอนุผลิตภัณฑ์กับเวลาได้

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = k_p M \left(\frac{2f_i k_d I}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.10)$$

จากสมการจะพบว่า อัตราการเกิดพอลิเมอร์เซชันจะขึ้นกับค่ารากที่สองของความเข้มข้นของตัวริเริ่มและโมโนเมอร์

พบว่า อัตราการเกิดพอลิเมอร์เซชันอาจจะสามารถเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งทำให้ไม่ได้ค่าของอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามที่คำนวณนี้ เรียกว่า Autoacceleration หรือ การเกิดเจลหรือ Tromdorff effect คือความสามารถของการแพร่ของอนุผลิตภัณฑ์ที่ปลายสายโซ่จะลดลงเมื่อค่าของความหนืดมีมากขึ้น เป็นข้อจำกัดของการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยวิธีสารละลาย

สำหรับระบบปฏิกิริยาฟรี-เรดิคัลพอลิเมอร์เซชัน ของพอลิเมธิลเมทาคริเลต มีผลกระทบการเกิดเจล (Gel Effect) ได้ Crowley และ Choi (1996) เสนอสมการแบบจำลองแสดงการเกิดเจลตามสมมุติฐานของ Ross และ Laurence (1976) เป็นดังต่อไปนี้

$$g_t = \frac{k_t}{k_{to}} = 0.1057 \exp[17.15Vf - 0.01715(T - 273.2)] \quad (4.12)$$

เมื่อ $Vf > 0.1856 - 2.965 \times 10^{-4} (T - 273.2)$

$$g_t = \frac{k_t}{k_{to}} = 2.3 \times 10^{-6} \exp[75Vf] \quad (4.13)$$

เมื่อ $Vf \leq 0.1856 - 2.965 \times 10^{-4} (T - 273.2)$

$$g_p = \frac{k_p}{k_{po}} = 1.0 \quad (4.14)$$

เมื่อ $Vf > 0.05$

$$g_p = \frac{k_p}{k_{po}} = 7.1 \times 10^{-5} \exp[171.53Vf] \quad (4.15)$$

เมื่อ $Vf \leq 0.05$

โดยที่ k_{to} คือค่าคงที่ของอัตราการสิ้นสุด

k_{po} คือค่าคงที่ของอัตราการแผ่ขยายที่เวลาเริ่มต้น

$$Vf = 0.025 + \alpha_m (T - T_{gm}) \varphi_m + \alpha_p (T - T_{gp}) \varphi_p + \alpha_s (T - T_{gs}) \varphi_s \quad (4.16)$$

โดย

T_{gm} คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นสถานะแก้วของโมโนเมอร์ (เคลวิน)

T_{gp} คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นสถานะแก้วของพอลิเมอร์ (เคลวิน)

T_{gs} คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนเป็นสถานะแก้วของตัวทำละลาย (เคลวิน)

สามารถสรุปได้ดังนี้ว่า

ขั้นตอนการสลายตัวของตัวริเริ่ม เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา การศึกษาพลังงานกระตุ้นเป็นการศึกษาทิศทางของการเกิดปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ (Grulke, 1994) ตัวอย่างของสมการอาร์เรเนียส

จาก
$$K_p = A_p \exp(-E_p/RT) \quad (4.17)$$

K_p คือ ค่าคงที่อัตราการแผ่ขยาย

A_p คือ แฟกเตอร์การชน

E_p คือ พลังงานกระตุ้นสำหรับพอลิเมอร์

จากที่อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นสัดส่วนกับ k_p^2/k_t ความสัมพันธ์กลุ่มกับอุณหภูมิ คือ $E_p - E_t/2$ กำหนดการเปลี่ยนแปลงของอัตรากับอุณหภูมิ

4.1.2 ความยาวสายโซ่กับปฏิกิริยาการถ่ายโอนสายโซ่

ความสัมพันธ์ของน้ำหนักโมเลกุลกับสภาวะการดำเนินการของพอลิเมอร์ จากที่สภาวะดำเนินการของเครื่องปฏิกรณ์มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์และ การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล เพราะเป็นไปตามสมการจลนพลศาสตร์

กำหนดให้

ความยาวสายโซ่ λ_k

ความยาวสายโซ่ เป็นจำนวน โมเลกุลโมโนเมอร์ต่ออนุมูลอิสระของตัวริเริ่มจะเท่ากับสัดส่วนของอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันกับอัตราการเกิดของตัวริเริ่ม ดังนั้น ความยาวสายโซ่โดยเฉลี่ยก็คือ ความเร็วในการเพิ่ม โมโนเมอร์หรือการเกิดสายโซ่ใหม่แสดงได้ดังสมการ

จาก อัตราการริเริ่ม = อัตราการสิ้นสุด

$$\lambda_k = \frac{\frac{dM}{dt}}{\frac{dM(\text{term})}{dt}} \quad (4.18)$$

$$\lambda_k = \frac{k_p M \left(2f_i k_d I / k_t \right)^{1/2} M}{2f_i k_d I} \quad (4.19)$$

หรือ

$$\lambda_k = \frac{k_p (M)^2}{2k_t R_p} \quad (4.20)$$

สรุป ความยาวสายโซ่ เป็นสัดส่วนของความเข้มข้นของ โมโนเมอร์กับส่วนกลับของตัวริเริ่มและอัตราการเกิดพอลิเมอร์หรือ ความเข้มข้นของอนุมูลอิสระที่สูงและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็ว จะให้พอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลสั้น โดยที่ ความยาวของสายโซ่ขึ้นกับชนิดของอัตราการสิ้นสุดด้วย

ซึ่งสมการ 4.12-4.14 เป็นการประมาณเท่านั้น ถ้าในกระบวนการมีพฤติกรรมการเกิดเจลร่วมด้วย จะทำให้ค่ามวลโมเลกุลลดลงจากที่ประมาณเอาไว้เสมอ

นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราการถ่ายโอน ไม่มีผลต่อค่าความเข้มข้นของตัวริเริ่ม โมโนเมอร์ หรือ ตัวทำละลาย แต่สำคัญต่อเมื่อค่าคอนเวอร์ชันสูงๆ และมีบทบาทต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ เนื่องมาจากความสัมพันธ์โดยตรงกับการแผ่ขยายของสายโซ่ นอกจากนี้ การถ่ายโอนของสายโซ่ มีผลต่อการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล

4.1.3 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล

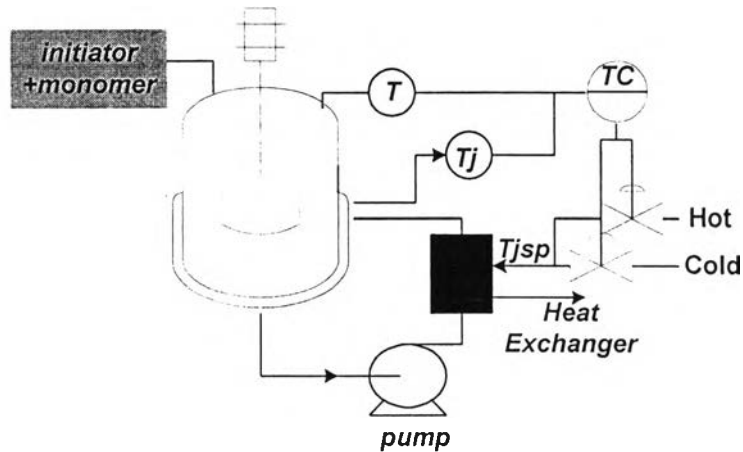
ในกระบวนการพอลิเมอร์ มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล โดยมีผลต่อสมบัติสุดท้ายของพอลิเมอร์ โดยจลนพลศาสตร์ สภาวะการดำเนินการและการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล เรียกว่า Polydispersity

4.1.4 ผลกระทบของสภาวะการดำเนินการของเครื่องปฏิกรณ์กับสมบัติของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ที่มีค่าการนำของการหลอมเหลว (Thermal conductivity melt) ที่มีค่าต่ำและค่าความหนืดที่สูง แบบจำลองของสมการอัตราสามารถช่วยในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ได้

4.2 แบบจำลองกระบวนการที่ใช้ในการศึกษา

งานวิจัยนี้กระบวนการที่ใช้ศึกษาเป็นการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบแบตช์ที่เกิดปฏิกิริยาฟรี-เรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเมธิลเมทาคริเลต ที่มีปฏิกิริยาคายความร้อนสูง (Exothermic Reaction) งานวิจัยของ Crowley และ Choi (1996) เหตุผลในการเลือกกระบวนการนี้เนื่องจาก มีปัญหาต่างๆ ในการดำเนินการควบคุมที่น่าสนใจ กระบวนการมีความไม่เป็นเชิงเส้นสูง (Highly Nonlinear) ไม่มีสถานะคงตัว มีพฤติกรรมการเกิดเจล มีขอบเขตจำกัดในตัวแปรปรับ การควบคุมด้วยตัวควบคุมเชิงเส้นพื้นฐานพีไอดีไม่สามารถควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้อยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อผลิตภัณฑ์หลังสิ้นสุดกระบวนการ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความยากในการออกแบบระบบควบคุม จึงเหมาะแก่การทดสอบระบบควบคุมแบบโมเดลพรีดิกทีฟ ระบบการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบแบตช์ แสดงดังรูป 4.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์จะเริ่มต้นจากการใส่สารตั้งต้นประกอบด้วยตัวทำละลาย (Solvent) คือเอธิลอะซิเตต



รูปที่ 4.1 การควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบดซ์

(Ethyl Acetate) ตัวริเริ่ม (Initiator) ได้แก่เอโซบิสไอโซบิวโรโลไนไตรล์ (Azobis-Isobutyronitrile, AIBN) และโมโนเมอร์ (Monomer) ได้แก่เมธิลเมทาคริเลต โดยที่มีตัวยับยั้ง (Inhibitor) คือ โมโนเอธิล อีเทอร์ไฮโดรควิโนน (Monomethyl ether of hydroquinone, MEHQ)

การควบคุมอุณหภูมิจะใช้แจ็กเก็ตเป็นตัวให้ความร้อนและทำระบายความร้อนให้กับเครื่องปฏิกรณ์ จะหุ้มอยู่รอบเครื่องปฏิกรณ์ ดังรูปที่ (4.1) ซึ่งแจ็กเก็ตจะต่ออยู่กับเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนที่มีสายน้ำร้อน (Hot stream) และน้ำเย็น (Cold stream) ทำให้สามารถที่ปรับเปลี่ยนค่าอุณหภูมิได้ในช่วง 0 ถึง 100 เซลเซียส (หรือ 273.15 ถึง 373.15 เคลวิน)

จากสารตั้งต้นที่ถูกนำไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิปกติ(ในที่นี้คือ 20 องศาเซลเซียส) แจ็กเก็ตเป็นตัวให้ความร้อนจนกระทั่งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิเป้าหมาย (ในงานวิจัยนี้จะทำการควบคุมอุณหภูมิที่ 65 เซลเซียสหรือ338.15 เคลวิน ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้พอลิเมอร์พอลิเมธิลเมทาคริเลตมีสมบัติตามที่ต้องการ) แล้วทำการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ๆ อุณหภูมิเป้าหมาย จนกระทั่งโมโนเมอร์เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์มากที่สุดหรือจนหมด

ในงานวิจัยนี้มีสมมุติฐานว่าขั้นสิ้นสุดของการเกิดพอลิเมอร์ จะเกิดโดยวิธี Disproportionation เท่านั้น สมการดุลมวลสารแสดงสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของโมโนเมอร์และตัวริเริ่มแสดงได้ดังนี้

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (IV) = -k_d I \quad (4.21)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (MV) = -k_p MP \quad (4.22)$$

$$P = \left(\frac{2f_i k_d I}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.23)$$

โดย I, M คือความเข้มข้นของตัวริเริ่มและโมโนเมอร์
 P คือ ความเข้มข้นของไลว์พอลิเมอร์อนุมูลอิสระ (Live Polymer Radicals) ที่เกิดขึ้นจากสมมุติฐานการประยุกต์ใช้ Quasi-steady state assumption (QSSA) ซึ่งเป็นตัวเดียวกับ M^{\bullet} ดังที่ได้กล่าวไว้ในตอนที่ 4.1.1 เรื่องสมการจลนพลศาสตร์ ข้างต้น

จากการศึกษาพบว่าปัญหาสำคัญที่พบในปฏิกิริยาฟรี-แรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตซ์ (Chang, 1992) มี 2 ข้อคือ

- 1 ปฏิกิริยาเกิดการคายความร้อนสูง
- 2 การเพิ่มความหนืดของสารในเครื่องปฏิกรณ์เปลี่ยนแปลงตามเวลา

เพื่อให้การจำลองกระบวนการของระบบที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันบนเครื่องคอมพิวเตอร์มีความถูกต้อง จึงตั้งสมมุติฐานเป็นข้อๆ ดังนี้

- 1 สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนจะมีค่าคงที่ ค่าคอนเวอร์ชันนั้นๆ
- 2 ไม่เกิดความร้อนที่เกิดมาจากการเสียดสี
- 3 เกิดการผสมอย่างสมบูรณ์ โดยที่เมื่อความหนืดของสารผสมในเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มมากขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว และจะต้องเพิ่มกำลังงานสำหรับเครื่องกวน (Agitator) มากขึ้น ในกรณีที่มีเครื่องกวน

ในงานวิจัยการออกแบบขนาดของความเร็วของเครื่องกวน (Chang, 1992) การสังเคราะห์พอลิเมอร์พอลิเมอริสเมธาคริเลตได้จากปฏิกิริยาฟรี-แรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชัน ลักษณะทางกายภาพของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งถูกจำลองมีสมมุติฐานดังนี้

- 1 ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะได้รับอิทธิพลจากการเกิดเจล
- 2 ค่าความหนาแน่นของสารบริสุทธิ์เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ
- 3 การเปลี่ยนแปลงความหนืดของสารผสมในเครื่องปฏิกรณ์มีอิทธิพลต่อการออกแบบเครื่องกวน
- 4 สภาพการนำเป็นฟังก์ชันกับสัดส่วนมวลสารองค์ประกอบและอุณหภูมิ

จากสมมุติฐานดังกล่าวมาแล้วนั้น ขณะเกิดปฏิกิริยาจากกลไกจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ชนิดแอดดิชัน (Addition Polymerization) ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบตซ์ส่วน

ใหญ่เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูงเมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากความสัมพัทธ์อยู่ในรูปเอกซ์โพเนนเชียล เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มสูงขึ้น การเกิดปฏิกิริยาของโมโนเมอร์สารตั้งต้นจะกลายเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น แสดงได้ด้วยค่าคอนเวอร์ชัน และจากที่ค่าความหนืดของพอลิเมอร์ชนิดแอดดิชัน มีความสัมพันธ์กับค่าคอนเวอร์ชัน (Mcgreavy, 1994) แสดงดังรูป 4.2 ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์ผ่านแจ็กเก็ตมีค่าลดลงอย่างมาก จากที่ Chylla และ Randall (1993) ได้กล่าวเกี่ยวกับเรื่องนี้ไว้ว่าการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดของของผสมในเครื่องปฏิกรณ์เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ และถูกกำหนดเป็นฟังก์ชันของสัดส่วนของแข็งในเครื่องปฏิกรณ์ของสารพอลิเมอร์ตั้งต้น 2 ชนิดดังนี้

$$\text{สาร A} \quad [\mu] = 0.052 \exp^{(16.4f)} 10^{[2.3A-1.563]} \quad (4.24)$$

$$\text{สาร B} \quad [\mu] = 0.032 \exp^{(19.1f)} 10^{[2.3A-1.563]} \quad (4.25)$$

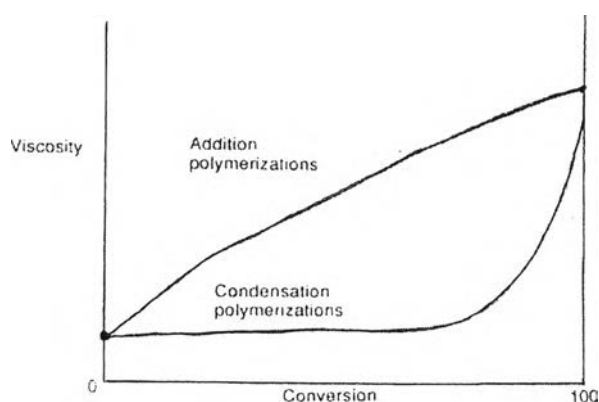
โดยที่ $A = 1000/(T+460)$

f คือค่าสัดส่วนของของแข็งภายในเครื่องปฏิกรณ์สามารถหาได้จากสัดส่วนของของแข็งต่อสารตั้งต้น

และเขาเสนอการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนจากสมการดุลพลังงานโดยตรง โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนรวมจะลดลงตามค่าของส่วนผสมโดยสามารถกำหนดเป็นฟังก์ชันดังนี้

$$h = 143.4 \exp(-5.13 \times 10^{-3} \mu) \quad (4.26)$$

โดยที่ h คือค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน



รูปที่ 4.2 การเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดของของผสมในเครื่องปฏิกรณ์เป็นฟังก์ชันกับค่าคอนเวอร์ชันในเครื่องปฏิกรณ์เคมีพอลิเมอร์ (Mcgreavy, 1994)

งานวิจัยนี้จากสมการดุลมวลสารแสดงสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของโมโนเมอร์และตัวริเริ่ม สำหรับระบบปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ของพอลิเมธิลเมทาคริเลต มีผลกระทบการเกิดเจลได้ ปริมาตรของสารผสมในเครื่องปฏิกรณ์เปลี่ยนแปลงตามเวลา จึงต้องมีแฟคเตอร์การแก้ไขค่าของความเข้มข้นของตัวริเริ่มและโมโนเมอร์ (Crowley และ Choi 1996) ซึ่งจะคำนวณจากสมการ ดังนี้

$$V = V_0 (1 + \epsilon X) \quad (4.27)$$

$$\epsilon = \left(\frac{\rho_m}{\rho} - 1 \right) \frac{V_{m0}}{V} \quad (4.28)$$

$$X = \frac{M_0 - M}{M_0 + \epsilon M} \quad (4.29)$$

จะสามารถแสดงสมการอนุรักษ์มวลและพลังงาน (material and energy balance) ของระบบใหม่ได้เป็นดังสมการต่อไปนี้ (Crowley และ Choi 1996)

สมการดุลมวล

$$\frac{dI}{dt} = - \left(k_d + \frac{\epsilon k_p MP}{M_0} \right) I \quad (4.30)$$

$$\frac{dM}{dt} = - \left(1 + \frac{\epsilon M}{M_0} \right) k_p MP \quad (4.31)$$

สมการดุลพลังงานของเครื่องปฏิกรณ์และแจ็กเก็ต

$$(1 + \epsilon_s) \rho C_p V \frac{dT_r}{dt} = (-\Delta H) V k_p MP - U_o (T_r - T_j) \quad (4.32)$$

$$(\rho C_p)_c V_c \frac{dT_j}{dt} = (\rho C_p)_c q_c (T_{jin} - T_j) + U_o (T_r - T_j) \quad (4.33)$$

สามารถแสดงสมการ โมเมนต์ 3 อันดับ สำหรับการคำนวณหา น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์พอลิเมอไรต์ ดังสมการ (Crowley และ Choi, 1996)

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \left(1 - \alpha - \frac{\epsilon \lambda_0}{M_0} \right) k_p MP \quad (4.34)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \left(2 - \alpha - \frac{\varepsilon\lambda_0}{M_0} \right) k_p MP \quad (4.35)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \left(\frac{4 - 3\alpha + \alpha^2}{1 - \alpha} - \frac{\varepsilon\lambda_0}{M_0} \right) k_p MP \quad (4.36)$$

โดยที่

$$\alpha = \frac{k_p M}{k_p M + k_{fm} M + k_{fs} S + ktP} \quad (4.37)$$

4.3 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาฟรี-แรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน

จากสมการดุลมวลสารและพลังงานดังข้างต้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการจำลองกระบวนการจาก 2 งานวิจัย โดยค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ค่าทางกายภาพของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาตามบทความ แสดงดังตารางที่ 4.1 ถึง 4.2 เนื่องจากทั้งสองงานวิจัยเป็นปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันที่สภาวะการดำเนินการเดียวกันของ Crowley และ Choi (1996) และ Kim (1991) และค่าเริ่มต้นของสภาวะดำเนินการของ Crowley และ Choi (1996) และค่าเริ่มต้นของสภาวะดำเนินการของ Kim (1991) แสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาฟรี-แรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน ของพอลิเมธิลเมธาคริเลต Crowley และ Choi (1996)

สัญลักษณ์	ค่า	หน่วย
k_d	$1.56 \times 10^{18} \exp(-32,666/RT)$	/นาที่
k_{po}	$2.95 \times 10^7 \exp(-4,353/RT)$	ลิตร/ โมลนาที่ หรือ เมตร ³ / กิโลโมลนาที่
k_{fm}	$7.41 \times 10^5 \exp(-8,990/RT)$	ลิตร/ โมลนาที่หรือ เมตร/ กิโลโมลนาที่
k	$1.16 \times 10^{13} \exp(-20,262/RT)$	ลิตร/ โมลนาที่หรือ เมตร ³ / กิโลโมลนาที่
k	$5.88 \times 10^9 \exp(-702/RT)$	ลิตร/ โมลนาที่หรือ เมตร ³ / กิโลโมลนาที่
f_i	0.5	-
ρ_s	$(0.925 - 1.239 \times 10T) \times 10^3$	กิโลกรัม/ เมตร ³

ตารางที่ 4.1 พารามิเตอร์จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาฟรี-เรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน ของพอลิเมธิลเมธาคริเลต Crowley และ Choi (1996) (ต่อ)

สัญลักษณ์	ค่า	หน่วย
ρ_m	$(0.9654-0.00109 \times T-9.7 \times 10^{-7} \times T^2) \times 10^3$	กิโลกรัม/ เมตร ³
ρ_p	$(\rho_m / 0.754-9.0 \times 10^{-4} \times (T-70)) \times 10^3$	กิโลกรัม/ เมตร ³
$(-\Delta H)$	14900	กิโลแคลอรี/ กิโลโมล
\mathcal{E}_s	1.42	-
R	1.987	กิโลแคลอรี/ กิโลโมลเคลวินหรือ แคลอรี/ โมลเคลวิน

ตารางที่ 4.2 ค่าเริ่มต้นของสถานะดำเนินการที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตซ์ Crowley และ Choi (1996)

สัญลักษณ์	หน่วย	ค่า
U_0	กิโลแคลอรี/ นาทีเคลวิน	0.68
q_c	ลิตร/ นาทีเคลวิน	1
V_c	ลิตร	3.5
V_{m0}	ลิตร	1.8
V_0	ลิตร	2
M_0	โมล/ ลิตร	8
Cl_0	โมล/ ลิตร	0.02

ตารางที่ 4.3 ค่าทางกายภาพของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตซ์ Crowley และ Choi (1996)

สัญลักษณ์	หน่วย	ค่า
M_m	กิโลกรัม/ กิโลโมล	100.12
M_i	กิโลกรัม/ กิโลโมล	164.21
M_s	กิโลกรัม/ กิโลโมล	92.14
M_p	กิโลกรัม/ กิโลโมล	342.12
Cp_m	กิโลแคลอรี/ กิโลกรัมเซลเซียส	0.4
Cp_i	กิโลแคลอรี/ กิโลกรัมเซลเซียส	0.48

ตารางที่ 4.3 ค่าทางกายภาพของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ Crowley และ Choi (1996) (ต่อ)

สัญลักษณ์	หน่วย	ค่า
C_p	กิโลแคลอรี/ กิโลกรัมเซลเซียส	0.535
C_{p_p}	กิโลแคลอรี/ กิโลกรัมเซลเซียส	0.45
ρ_m	กิโลกรัม/ เมตร ³	885.7
ρ_r	กิโลกรัม/ เมตร ³	915
ρ_s	กิโลกรัม/ เมตร ³	815.5
ρ_p	กิโลกรัม/ เมตร ³	1200
S	โมล/ ลิตร	0.15
ρ_{Cp}	แคลอรี/ ลิตรเคลวิน	0.45
ρ_{Cp_s}	แคลอรี/ ลิตรเคลวิน	1.0
P	โมล/ ลิตร	0
T_r	เคลวิน	303.15
T_s	เคลวิน	303.15
T_{isp}	เซลเซียส	70
T_{jsp}	เซลเซียส	0-100

เนื่องมาจากพารามิเตอร์ของระบบที่จำลองตามงานวิจัยของ Crowley และ Choi (1996) ผลการจำลองพบว่า การคายความร้อนของปฏิกิริยามีน้อยมาก ระบบไม่มีความรุนแรงเพียงพอที่จะนำมาทำการควบคุมด้วยโมเดลพรีดิกทีฟและเปรียบเทียบให้เห็นสมรรถนะและความทนทานของตัวควบคุมที่จะเลือกใช้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาระบบที่ทำการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ของพอลิเมอร์แบบแบตช์ที่มีแบบจำลองจลนพลศาสตร์แบบเดียวกันเหมือนในงานวิจัย Crowley และ Choi (1996) ซึ่งจากศึกษาพบว่าผลงานวิจัยของ Kim (1991) พบว่ามีคุณสมบัติตามต้องการ เหมาะสมที่จะนำมาจำลองและศึกษา ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

ตารางที่ 4.4 ค่าเริ่มต้นของสถานะดำเนินการที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ในงานวิจัย Kim (1991)

สัญลักษณ์	หน่วย	ค่า
U_c	กิโลแคลอรี/ นาทีเคลวิน	200
q_c	เมตร ³ / นาทีเคลวิน	0.5

ตารางที่ 4.4 ค่าเริ่มต้นของสภาวะดำเนินการที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์เรซชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ในงานวิจัย Kim (1991) (ต่อ)

สัญลักษณ์	หน่วย	ค่า
V_c	เมตร ³	1
V_{m0}	เมตร ³	3.5
V_0	เมตร ³	5
M_0	กิโลโมล/ เมตร ³	7.776
Cl_0	กิโลโมล/ เมตร ³	0.1
S_0	กิโลโมล/ เมตร ³	0.15
denCp	กิโลแคลอรี/ เมตร ³ เคลวิน	0.45
denCp _c	กิโลแคลอรี/ เมตร ³ เคลวิน	0.45
CP ₀	กิโลโมล/ เมตร ³	0
T_{r0}	เคลวิน	293.15
T_{j0}	เคลวิน	293.15
T_{rsp}	เซลเซียส	65
T_{jsp}	เซลเซียส	0-100

4.4 ระบบควบคุมโมเดลพรีดิกทีฟสำหรับกระบวนการเคมีพอลิเมอร์แบบแบตช์

กระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมเคมี สำหรับกระบวนการเคมีพอลิเมอร์แบบแบตช์ กระบวนการไม่มีสถานะคงตัวเพราะการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเปลี่ยนแปลงตามเวลา ซึ่งมีผลทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ไม่เข้าสู่ค่าคงตัว และการควบคุมกระบวนการนี้ด้วยตัวควบคุมเชิงเส้น ไม่สามารถทำให้อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ มีค่าไม่เท่ากับค่าเป้าหมาย ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพต่ำ จึงได้มีการพัฒนาระบบควบคุมที่มีแบบจำลองของกระบวนการ ระบบควบคุมโมเดลพรีดิกทีฟ

ในการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์เคมีพอลิเมอร์แบบแบตช์ ในงานวิจัยนี้มีปฏิกิริยาคายความร้อนสูง ซึ่งค่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เป็นตัวแปรสำคัญของพฤติกรรมของกระบวนการ จำเป็นต้องทราบซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นไม่สามารถวัดค่าได้โดยตรง ในงานวิจัยนี้จะนำตัวประมาณค่าความร้อนที่เกิดขึ้นคือตัวกรองคาลมาน มาร่วมกับระบบควบคุมโมเดลพรีดิกทีฟด้วย เพื่อการประมาณค่า

แบบจำลองกระบวนการที่ใช้ในระบบควบคุมเริ่มจากสมการดุลพลังงานในเครื่องปฏิกรณ์เคมี และทำการเขียนให้อยู่ในรูปของสมการการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิภายใน

เครื่องปฏิกรณ์ดังนี้

$$(1 + \epsilon_s) \rho C_p V \frac{dT_r}{dt} = (-\Delta H) v_k p^{MP} - U(T_r - T_j) \tag{4.38}$$

สมการการเปลี่ยนแปลงในรูปสมการอนุพันธ์นำไปเขียนเมตริกซ์สมการตัวแปรสแตท T_r เขียนสมการให้อยู่ในรูปสมการแบบจำลองกระบวนการ (สแตทสเปซ)

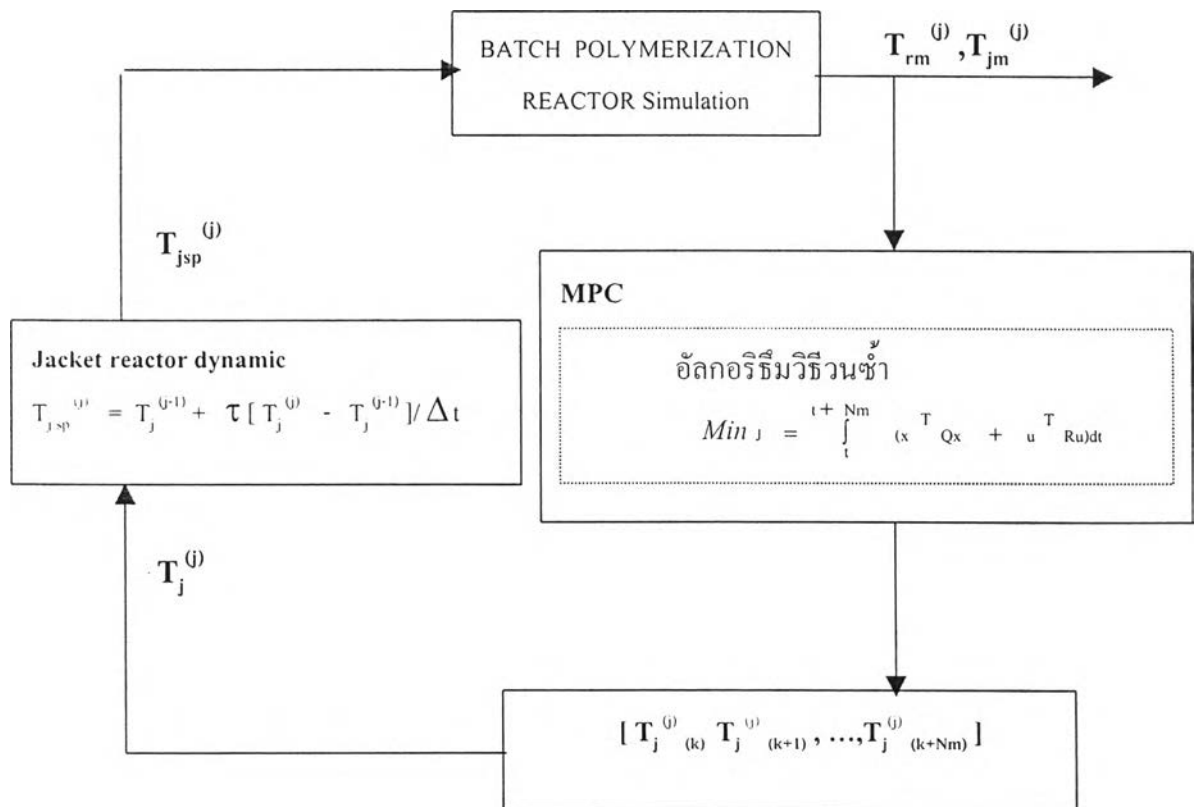
$$(x_{k+1} = Gx_k + Hu_k)$$

โดยที่

G และ H เป็นเวกเตอร์สัมประสิทธิ์ของเวกเตอร์ตัวแปร x, u

$$\begin{bmatrix} \dot{T}_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -U/(V * q_c * (1 + \epsilon_s)) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_r \end{bmatrix} \tag{4.39} \text{โดยที่}$$

ตัวแปรสแตทคือ T_r

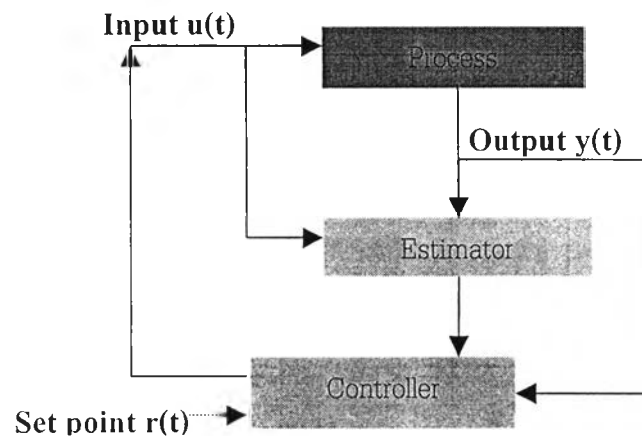


รูปที่ 4.3 การประยุกต์ใช้การควบคุมแบบ โมเดลพรีดิกทีฟในงานวิจัยที่เวลา j

4.5 การประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์

เนื่องจากการควบคุมแบบออสัยแบบจำลองเป็นการควบคุมที่ขึ้นกับแบบจำลอง ดังนั้นเมื่อแบบจำลองของการควบคุมแตกต่างจากแบบจำลองของกระบวนการจริง ผลการควบคุมจะไม่ดี (การทำนายการเปลี่ยนแปลงค่าเอาต์พุตจากแบบจำลองที่ผิดพลาดส่งผลให้การคำนวณค่าตัวแปรปรับที่เหมาะสมผิดพลาด เมื่อนำค่าตัวแปรปรับที่คำนวณได้นี้ไปทำการควบคุมกับระบบจริงทำให้ควบคุมไม่ได้ดี) ดังนั้น จึงต้องอาศัยการประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์เข้ามาช่วยในการประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์ของแบบจำลองให้ถูกต้องใกล้เคียงกับแบบจำลองของกระบวนการจริงมากที่สุด ซึ่งจะทำให้การควบคุมแบบออสัยแบบจำลองมีประสิทธิภาพดีขึ้น

ในการประยุกต์ใช้จริงปกติจะมีการประยุกต์ใช้เทคนิคการประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์ร่วมอยู่ด้วยเสมอ (เนื่องจากความจริงที่ว่า ในการหาแบบจำลองต้องมีการให้สมมติฐานหลายอย่าง ดังนั้นแบบจำลองที่หาได้ย่อมแตกต่างจากแบบจำลองของกระบวนการจริงเสมอ) ซึ่งในการประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์นั้น จะอาศัยข้อมูลเอาต์พุตที่วัดได้เป็นฐานในการนำไปคำนวณหรือประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์ ผลการประมาณค่าจะดีหรือไม่ ก็ขึ้นกับค่าเอาต์พุตที่วัดได้ถูกต้องมากน้อยแค่ไหน รวมทั้งเทคนิคการประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์เอง แผนผังการควบคุมร่วมกับประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์แสดงดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แผนผังการควบคุมร่วมกับประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์

ซึ่งขั้นตอนในการหาค่าสเททที่ไม่สามารถวัดได้และพารามิเตอร์ที่ไม่แน่นอนได้เสนอไว้ในตารางของภาคผนวกท้ายเล่ม

4.6 การประมาณค่าโดยใช้อัลกอริธึมคาลมาน

การประมาณค่าโดยใช้อัลกอริธึมของคาลมาน Kalman และ Bucy (1961) มีลักษณะสำคัญคือเป็นตัวกรองเชิงเส้นแบบไม่ต่อเนื่อง (Discrete) โดยอาศัยหลักการของการลดกำลังสองของค่าผิดพลาด (least-square method) และหลักการลดความแปรปรวน (minimum variance method) Astrom และ Wintenmak (1990) ตัวกรองคาลมานจะประมาณค่าตัวแปรโดยอาศัยแบบจำลองของกระบวนการในการหาค่าเกน (Gain) ของการประมาณให้ค่าที่ประมาณค่าใกล้เคียงกับการวัดจริง โดยเทคนิคการลดการแปรปรวนร่วมระหว่างค่าที่ประมาณจากแบบจำลองกระบวนการกับค่าที่ประมาณจากแบบจำลองที่มีความไม่แน่นอนและกำหนดค่าความแปรปรวนร่วมของตัวแปรสเตรท (Q) และ ค่าความแปรปรวนร่วมของตัวแปรวัด (R) ซึ่ง Gutta และ Zafiriou (1994) มีการประยุกต์ใช้ตัวกรองคาลมานแบบยืดขยาย (Extended Kalman Filter) กับระบบควบคุมโมเดลพรีดิกทีฟ นอกจากนี้ Gattu และ Zafiriou (1994) ประมาณค่าความร้อนเพื่อช่วยในการควบคุมอุณหภูมิในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์

การนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการ กำหนดให้แบบจำลองดังสมการล่างนี้

$$\begin{aligned}x(k+1) &= \tilde{A}x(k) + \tilde{B}U(k) + \xi(k) \\ Y &= Cx(k) + \eta(k)\end{aligned}\tag{4.40}$$

โดยที่

- Q คือ ความแปรปรวนร่วมของ ξ (จากแบบจำลอง)
- R คือ ความแปรปรวนร่วมของ η (จากการวัด)

โดยกำหนดให้

- P --- ความไม่แน่นอนจากการประมาณ
- Q --- ความไม่แน่นอนจากแบบจำลองของกระบวนการ
- R --- ความไม่แน่นอนจากการวัด

สามารถแสดงอัลกอริธึมตัวกรองคาลมานดังตาราง 4.5

ตารางที่ 4.5 อัลกอริธึมตัวกรองคาลมาน

ขั้นตอนที่	
กำหนดค่า	$\hat{x}(k/k), P(k/k), Q, R$
1	คำนวณค่าประมาณของสเตตและเมตริกซ์ถ่วงน้ำหนัก (Weighting matrix) ที่เวลา (k+1) $\hat{x}(k+1/k) = \tilde{A}\hat{x}(k/k) + \tilde{B}U(k)$ $P(k+1/k) = \tilde{A}P(k/k)\tilde{A}^T + Q$
2	คำนวณหาเมตริกซ์เกนคาลมาน (Kalman gain matrix) ที่เวลา (k+1) $K(k+1/k) = P(k+1/k)C^T[CP(k+1/k)C^T + R]^{-1}$
3	คำนวณหาค่าการประมาณค่าใหม่ $\hat{x}(k+1/k+1) = \hat{x}(k+1/k) + K(k+1)[Y(k+1) - C\hat{x}(k+1/k)]$
4	คำนวณหาเมตริกซ์ถ่วงน้ำหนักค่าใหม่ (Weighting matrix) $P(k+1/k+1) = [I - K(k+1)C]P(k+1/k)[I - K(k+1)C]^T + K(k+1)RK(k+1)^T$

4.7 การประมาณค่าความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์เคมีโดยใช้อัลกอริธึมของคาลมาน

การประมาณค่าความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์เคยเริ่มจากงานวิจัยของ Cott และ Machietto (1989) ใช้ตัวกรองเอกซ์โพเนนเชียล และต่อมา Kershenbaum และ Kittisupakorn (1994) ใช้ระบบประมาณค่าคาลมานยืดขยาย สำหรับประมาณค่าความร้อน ในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวกรองคาลมานตามที่ Astrom และ Wintemak (1990) เสนอไว้ เพื่อประมาณค่าความร้อนที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์

การควบคุมอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์คายความร้อน จำเป็นต้องทราบค่าความร้อนที่เกิดในเครื่องปฏิกรณ์ จึงมีความจำเป็นต้องประมาณค่าความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์เคมีและอุณหภูมิในแจ็กเก็ต รายละเอียดของสมมุติฐานที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ดังตาราง 4.6 นี้

ตารางที่ 4.6 สมมุติฐานที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (ศราวุธ, 2541)

ความเป็นจริง	ข้อสมมุติในงานวิจัย
การถ่ายความร้อนแต่ละจุดภายในผนังของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าไม่เท่ากัน	การถ่ายเทความร้อนทุกจุดมีค่าเท่ากัน
ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารภายในเครื่องเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนของสารในถัง	สมมุติว่าคงที่
ค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ เช่นค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงเป็นฟังก์ชันเอกซ์โพเนนเชียลของอุณหภูมิและคูณกับปริมาณของสารตั้งต้น	สมมุติให้มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิภายในเครื่องคูณกับค่าคงที่ $k=CT_r$
ค่าตัวแปรวัดไม่แน่นอนเนื่องจากมีสัญญาณรบกวนทั้งจากเครื่องมือวัดและอุปกรณ์ในกระบวนการ	ถือว่าค่าที่วัดได้คือค่าจริง

สมการการประมาณค่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาด้วยตัวกรองกาลมาน

จากผลงานวิจัยของ Kershenbaum และ Kittisupakorn (1994) ได้เสนอแบบจำลองของการประมาณค่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ซึ่งสมมุติฐานที่ใช้คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันกับมวลรวมของสารทั้งหมด (M_r) และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ถูกวัดในลักษณะที่เป็น bilinear ดังต่อไปนี้

$$\frac{dM_r}{dt} = R = b * M_r * T_{rm} \quad (4.41)$$

ค่าความร้อนที่คายออกจากปฏิกิริยาด้วยการประมาณ (Q_{re}) มีสมการดังต่อไปนี้

$$Q_{re} = R(-\Delta H) = -b * M_r * T_{rm} (-\Delta H) \quad (4.42)$$

โดย b คือค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา

ΔH คือความร้อนของปฏิกิริยา

เมื่อกำหนดให้
$$N = -b * M_r * (-\Delta H) \quad (4.43)$$

ดังนั้น
$$\frac{dN}{dt} = -b * (-\Delta H) * \frac{dM_r}{dt} \quad (4.44)$$

∴ จะได้ว่า

$$\frac{dQ_{re}}{dt} = -b * (-\Delta H) * (T_r * \frac{dM_r}{dt} + * \frac{dT_r}{dt})$$

หรือ

$$\frac{dQ_{re}}{dt} = T_r * \frac{dN}{dt} + N * \frac{dT_r}{dt} \quad (5.45)$$

และในงานวิจัยนี้ มีลักษณะแบบจำลองของการประมาณค่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ซึ่งอยู่ในข้อสมมุติฐานว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันกับมวลรวมของสารทั้งหมด และอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ เช่นกัน เนื่องมาจากว่าในงานวิจัย Kershenbaum และ Kittisupakorn (1994) เป็นที่ยอมรับว่าสามารถทำการประมาณค่าความร้อนได้ดี ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงประยุกต์ใช้แสดงคั้งนี้จึงที่ถูกวัดในลักษณะที่เป็น bilinear ดังต่อไปนี้

จากสมการ (5.4) และจากสมการคูลมวอลของโมนเมอร์

$$\frac{dM}{dt} = - \left(1 + \frac{\epsilon M}{M_0} \right) k_p M^P \quad (4.31)$$

คั้งนั้น

$$\frac{dM}{dt} = R = B * M * T_{rm} \quad (4.46)$$

โดยที่ b เป็นค่าคงตัว โดยในงานวิจัยนี้ใช้ B แทน b จากสมการคูลพลังงานของเครื่องปฏิกรณ์

$$(1 + \epsilon_s) \rho C_p V \frac{dT_r}{dt} = (-\Delta H) V k_p M^P - U_o (T_r - T_j)$$

(4.32)

ค่าความร้อนที่คายออกจากปฏิกิริยาด้วยการประมาณ (Q_{re}) มีสมการคั้งต่อไปนี้

$$Q_{re} = R(-\Delta H) = M * V * k_p M^P * T_{rm} * (-\Delta H) \quad (4.47)$$

เมื่อกำหนดให้

$$N = -B * M * V * k_p M^P * (-\Delta H) \quad (4.48)$$

คั้งนั้น

$$\frac{dN}{dt} = -B * (-\Delta H) * \frac{dM}{dt} \quad (4.49)$$

โดยในงานวิจัยนี้ได้รวมค่าความร้อนเข้าไว้ในค่า B แล้ว

คั้งนั้นจากสมการ 4.48 จะได้

$$\frac{dN}{dt} = -B * \frac{dM}{dt} \quad (4.50)$$

∴ จะได้ว่า

$$\frac{dQ_{re}}{dt} = -B * (T_r * \frac{dM}{dt} + * \frac{dT_r}{dt})$$

หรือ

$$\frac{dQ_{re}}{dt} = T_r * \frac{dN}{dt} + N * \frac{dT_r}{dt} \quad (4.51)$$

ดังนั้น สรุปสมการสเตตสำหรับใช้ประมาณค่าความร้อนที่เกิดโดยใช้อัลกอริทึมของตัวกรองคาลมานสำหรับระบบในงานวิจัยคือจากสมการอนุรักษ์พลังงานรอบแจ็กเก็ตเกิดและ เครื่องปฏิกรณ์

$$(1 + \epsilon_s) \rho_{CpV} \frac{dT_r}{dt} = (-\Delta H) V k_p MP - U_o (T_r - T_j) \quad (4.21)$$

$$(\rho_{Cp})_c V_c \frac{dT_j}{dt} = (\rho_{Cp})_c q_c (T_{jin} - T_j) + U_o (T_r - T_j) \quad (4.22)$$

จากแบบจำลองของการคายความร้อนเนื่องจากเกิดปฏิกิริยา

$$\frac{dN}{dt} = -B * \frac{dM}{dt} \quad (4.50)$$

$$\frac{dQ_{re}}{dt} = T_r * \frac{dN}{dt} + N * \frac{dT_r}{dt} \quad (4.51)$$

$$\frac{dB}{dt} = 0 \quad (4.52)$$

โดยที่ในที่นี้ T_{rm} คือ ค่าที่ได้จากการวัดตัวแปรสเตต T_r

5.4 การประยุกต์ใช้ตัวกรองคาลมานในงานวิจัย

ในกรณีที่มีการการประมาณค่าความร้อนของปฏิกิริยาร่วมกับการควบคุมอุณหภูมิ จะได้ว่าจากที่แบบจำลองการประมาณค่าความร้อนตามวิธีของ Kershenbaum และ Kittisupakorn (1994) จากสมการสเตตใหม่ในรูปแบบสเตตสเปซ (State Space Form) คือ

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= Ax + Bu \\ Y &= Cx \end{aligned} \quad (\text{แบบจำลองเชิงเส้น})$$

- เมื่อ x คือ สมการเวกเตอร์ตัวแปรสแตต
 u คือ สมการเวกเตอร์ตัวแปรปรับ (T_{jin} หรือ T_{jsp})
 Y คือ สมการเวกเตอร์ตัวแปรเอาท์พุท (T_r, T_j)
 A, B และ C คือ สมการเวกเตอร์สัมประสิทธิ์ของตัวแปรสแตต ตัวแปรปรับ และเอาท์พุท ตามลำดับ

โดยค่าสัมประสิทธิ์ต่างๆสามารถหาได้ จากการประมาณเชิงเส้นรอบจุดคงที่โดยวิธีของอนุกรมเทเลอร์ (Taylor's series) จากสมการดุลมวลสารและพลังงานของเครื่องปฏิกรณ์และแจ็กเก็ต สมการที่ (4.21)-(4.22) และ สมการ (4.50)-(4.52) สามารถเขียนสมการ ในรูปแบบสแตตสเปซ เพื่อการประมาณร่วมกับตัวกรองคาลมาน ได้ดังนี้

$$\begin{bmatrix} \dot{T}_r \\ \dot{T}_j \\ \dot{N} \\ \dot{Q}_r \\ \dot{B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & -a_1 & 0 & a_3 & 0 \\ a_4 & -\frac{qc}{Vc} - a_4 & 0 & 0 & 0 \\ -B + N & -0 & -B + T_r & 0 & -N + T_r \\ N * a_{11} + T_r * a_{31} & N * a_{12} + T_r * a_{32} & N * a_{13} + T_r * a_{33} & N * a_{14} + T_r * a_{34} & N * a_{15} + T_r * a_{35} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_r \\ T_j \\ N \\ Q_r \\ B \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{qc}{Vc} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} [u] \tag{4.53}$$

$$Y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix}$$

เมื่อ

$$\begin{aligned} a_1 &= (-U/(V*qc*(1+\epsilon_s))) & a_2 &= -a_1 \\ a_3 &= (-1/(V*qc*(1+\epsilon_s))) & a_4 &= (U/(Vc*qc)) \\ a_5 &= 1 \times 10^{-5} & a_6 &= 1 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

เมื่อประยุกต์การประมาณค่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาด้วยตัวกรองคาลมาน สำหรับงานวิจัยนี้จากสมการสแตตสเปซข้างต้น ในรูปแบบดิสคริตได้ดังนี้

$$\hat{T}_r(k+1) = ((\hat{Q}_r(k))/(V * qc * (1 + \epsilon_s))) + ((U * (\hat{T}_j(k) - \hat{T}_r(k)))/(V * qc * (1 + \epsilon_s)) * dt + \hat{T}_r(k) \quad (4.54)$$

$$\hat{T}_j(k+1) = (dt * (qc/Vc) * (T_{j,sp}(k) - \hat{T}_j(k))) + ((dt * U) * (\hat{T}_r(k) - \hat{T}_j(k))/(Vc * qc * (1 + \epsilon_s)) + \hat{T}_j(k) \quad (4.55)$$

$$\hat{N}(k+1) = \hat{N}(k) + dt * (-\hat{B}(k) * (\hat{N}(k) * \hat{T}_r(k))) \quad (4.56)$$

$$\hat{Q}_i(k+1) = \hat{Q}_i(k) + (dt * ((\hat{N}(k) * \hat{T}_r(k+1)) + ((\hat{T}_r(k) * \hat{N}(k+1)))) \quad (4.57)$$

$$\hat{B}(k+1) = \hat{B}(k) \quad (4.58)$$

โดย dt คือช่วงเวลาสุ่มตัวอย่าง
x ค่าประมาณค่าตัวแปรสแตท x

โดยที่แสดงค่าเริ่มต้นสำหรับการประมาณของตัวประมาณค่าตัวกรองคาลมานที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงในตารางที่ 4.7 และอัลกอริทึมระบบการควบคุมแบบโมเดลพรีดิกทีฟพร้อมกับตัวประมาณค่าสแตทและพารามิเตอร์แสดงในตารางที่ 4.8 และสรุประบบการควบคุมแบบโมเดลพรีดิกทีฟพร้อมกับตัวประมาณค่าที่ใช้ในงานวิจัยนี้ในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.7 ค่าเริ่มต้นสำหรับการประมาณของตัวประมาณค่าคาลมานฟิลเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัย

สัญลักษณ์	คำอธิบาย	หน่วย	ค่า
U(0)	สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนผ่านผนังที่เวลาเริ่มต้น	กิโลแคลอรี/ นาที่เคลวิน	200
$\hat{T}_r(0)$	อุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาเริ่มต้น	เคลวิน	293.15
$\hat{T}_j(0)$	อุณหภูมิเครื่องเจ็ทที่เวลาเริ่มต้น	เคลวิน	293.15
$\hat{Q}_r(0)$	ค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น	กิโลแคลอรี/นาที่	0
$\hat{N}(0)$	ค่าคงที่ที่เวลาเริ่มต้น	-	1×10^{-5}
$\hat{B}(0)$	ค่าคงที่ที่เวลาเริ่มต้น	-	1×10^{-5}

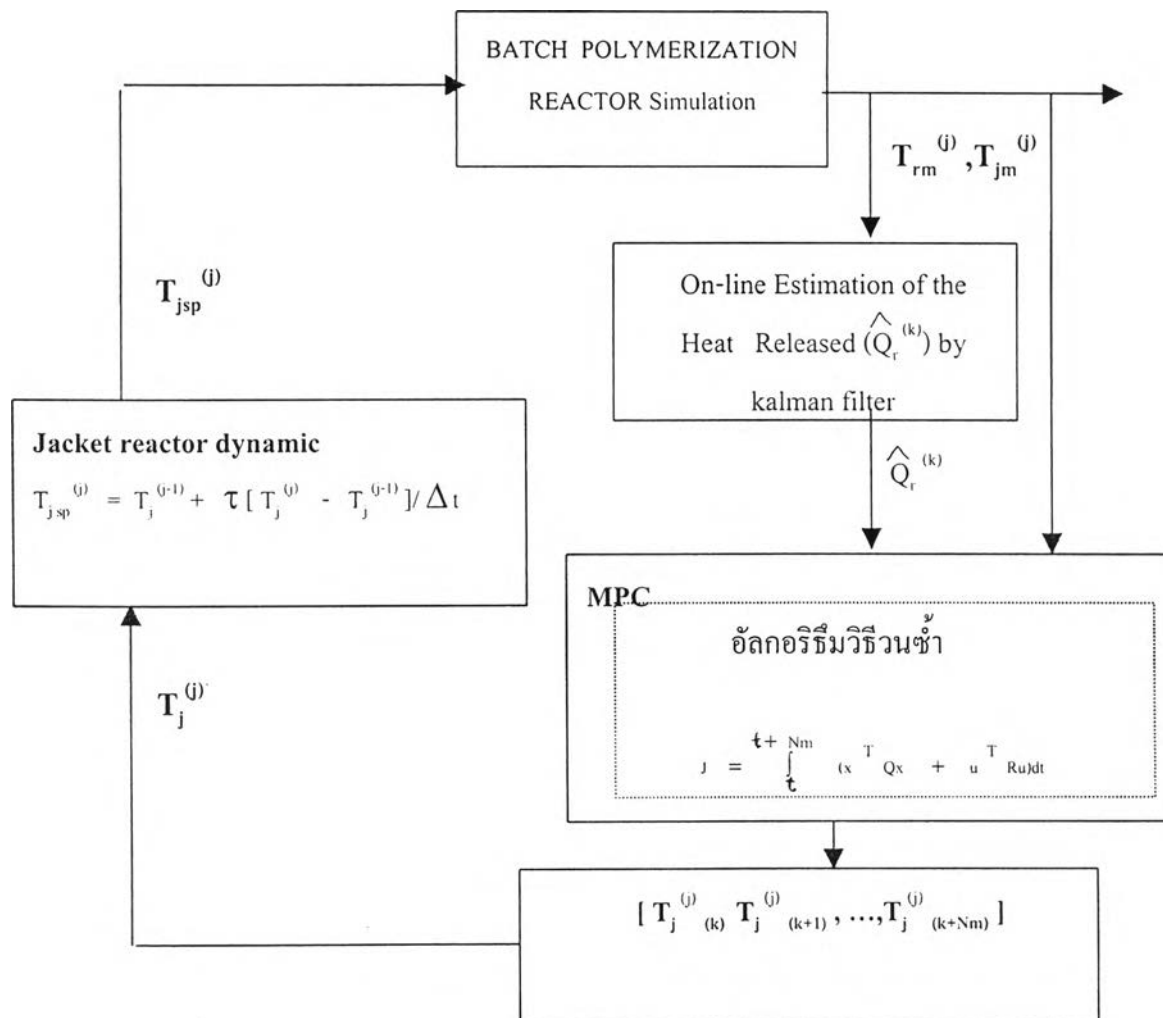
โดยที่แผนภาพแสดงระบบการควบคุมโมเดลพรีดิกทีฟที่ใช้ในงานวิจัยร่วมกับการประมาณค่าความร้อนด้วยคาลมานฟิลเตอร์ แสดงได้ดังนี้

ตารางที่ 4.8 อัลกอริธึมระบบการควบคุมแบบโมเดลพรีดิกทีฟร่วมกับตัวประมาณค่าสเททและพารามิเตอร์

ขั้นตอน	คำอธิบาย
0	กำหนดเอาต์พุตและออฟเจ็คทีฟฟังก์ชันในขนาดที่ต้องการ
1	คำนวณชุดของค่าการควบคุมในขนาดซึ่งทำให้ได้ค่าออฟเจ็คทีฟฟังก์ชันต่ำสุด
2	นำส่วนหนึ่งของค่าการควบคุมที่ถูกคำนวณ (ซึ่งมักเป็นเพียงค่าแรกเท่านั้น) ไปประยุกต์ใช้
3	วัดค่าเอาต์พุตต่างๆและใช้ค่าเอาต์พุตเหล่านี้มาประมาณค่าสเททที่วัดไม่ได้และ/หรือค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ไม่ทราบค่าแน่นอนหรือไม่แน่ใจว่าถูกต้อง
4	วัดค่าเอาต์พุตและกลับไปทำขั้นตอนที่ 1 โดยอาศัยข้อมูลอื่นๆหรือค่าที่วัดที่ได้ จากนั้นทำซ้ำจากขั้นตอนที่ 1 ถึง 4

ตารางที่ 4.9 สรุปรูปแบบการควบคุมแบบโมเดลพรีดิกทีฟร่วมกับตัวประมาณค่าที่ใช้ในงานวิจัยนี้

แบบจำลองที่ใช้	แบบจำลองสมการคุณมวลสารและพลังงาน ในรูปแบบสเตทสเปซ
อัลกอริธึมของการประมาณค่าที่ใช้	ตัวกรองคาลมาน
อัลกอริธึมของการควบคุม	ระบบควบคุมออปติมัล(ในการทำออปติไมเซชัน)



รูปที่ 4.5 การควบคุมแบบ โมเดลพรีดิกทีฟร่วมกับประมาณค่าสเทตและพารามิเตอร์

