

การพัฒนาแบบจำลองคณิตศาสตร์สำหรับปฏิบัติการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ



นาย วีรวัฒน์ นาควัชร

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

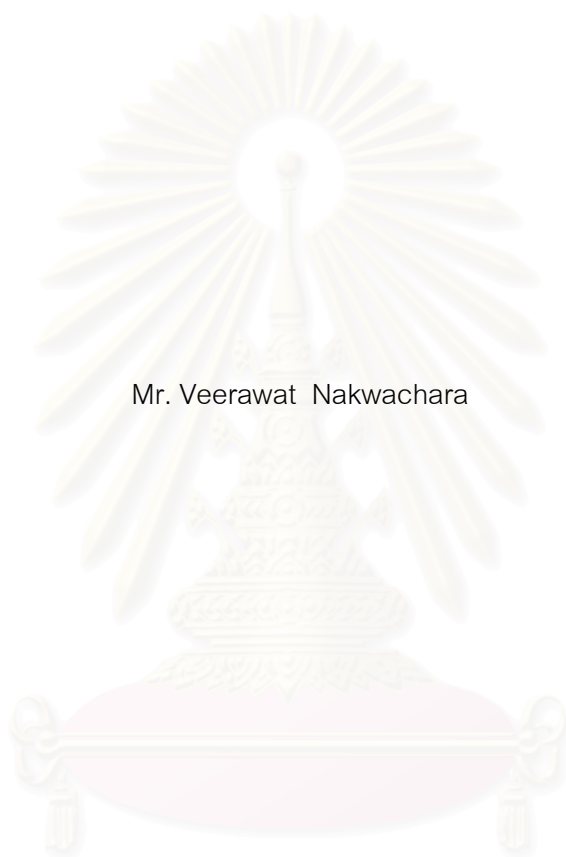
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-9831-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODEL
FOR PYROLYSIS OF NATURAL RUBBER

Mr. Veerawat Nakwachara



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-9831-8

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาแบบจำลองคณิตศาสตร์สำหรับปฏิบัติการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ
โดย นาย วีรวัฒน์ นาควิษระ
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เตชา ฉัตรศิริเวช

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิจิตรา จงวิศาล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เตชา ฉัตรศิริเวช)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ ภวสันต์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. เจ็ดศักดิ์ ไชยคุนา)

วีรวัฒน์ นาควัชระ : การพัฒนาแบบจำลองคณิตศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ (DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODEL FOR PYROLYSIS OF NATURAL RUBBER) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. เดชา ฉัตรศิริเวช, 42 หน้า.

ISBN 974-17-9831-8

สมดุลเคมีของระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ สามารถคำนวณได้โดยใช้ไอโซพรีนเป็นสารตั้งต้น ระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของไอโซพรีนประกอบด้วยปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไอโซพรีนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลลดลง และปฏิกิริยาไดเมอไรเซชันของไอโซพรีนเป็นลิโมนีน ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส ไอโซพรีนเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนได้มากกว่าร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส มีผลิตภัณฑ์เพียงลิโมนีนเท่านั้นที่เกิดขึ้น และปริมาณลิโมนีนลดลงเหลือร้อยละ 49.93 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส บิวตะไดอินเป็นสารประกอบหลักที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไอโซพรีน สัดส่วนการผลิตเพิ่มขึ้นเป็น 14.49 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา	2545	

4370506121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: RUBBER / PYROLYSIS / EQUILIBRIUM / MODEL /

VEERAWAT NAKWACHARA: DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODEL FOR
PYROLYSIS OF NATURAL RUBBER. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. DEACHA
CHATSIRIWECH, 42 pp. ISBN 974-17-9831-8

Equilibrium pyrolysis of natural rubber could be calculated from isoprene. The reaction system consisted of thermal cracking of isoprene to hydrocarbon compounds with lower molecular weight and dimerization to limonene. More than 98 % of isoprene converted to hydrocarbon compounds at 300 – 800 °C. Only limonene was produced at temperature below 400 °C and the amount dropped to 49.93 % at 800 °C. Butadiene was a main component obtained by thermal cracking. The yield reached 14.49 % at 800 °C



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

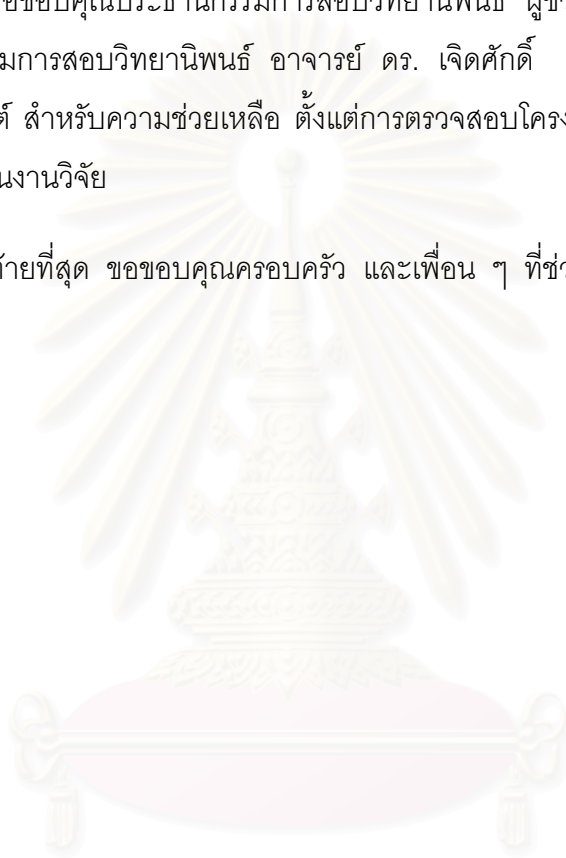
Department	Chemical Engineering	Student's signature
Field of study	Chemical Engineering	Advisor's signature
Academic year	2002	

กิตติกรรมประกาศ

ผู้จัดทำวิทยานิพนธ์ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เดชา ฉัตรศิริเวช ที่กรุณาให้ความเอาใจใส่และให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์สำหรับงานวิจัยนี้ ด้วยดีตลอดมา

ขอขอบคุณประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิจิตรา จงวิศาล และกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. เจิดศักดิ์ ไชยคุนา และ อาจารย์ ดร. ประเสริฐ ภวสันต์ สำหรับความช่วยเหลือ ตั้งแต่การตรวจสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์ ตลอดจนข้อเสนอแนะต่าง ๆ ในงานวิจัย

ท้ายที่สุด ขอขอบคุณครอบครัว และเพื่อน ๆ ที่ช่วยสนับสนุน และเป็นกำลังใจ ด้วยดีตลอดมา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

บทคัดย่อ ภาษาไทย	ง
บทคัดย่อ ภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญรูป	ฌ
สารบัญตาราง.....	ญ
สัญลักษณ์และอักษรย่อ	ฎ
1 บทนำ.....	1
1.1 บทบาทของยางธรรมชาติ.....	3
1.2 แนวทางการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติ.....	3
1.3 จุดประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2 ปฏิบัติการเคมีของยางธรรมชาติ.....	5
2.1 โครงสร้างและคุณสมบัติของยางธรรมชาติ	5
2.2 ปฏิบัติการไฟโรไลซิส	6
2.3 การคำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ สำหรับระบบปฏิบัติการเคมี จำนวนมากด้วยสภาวะสมดุลเคมี	11
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
3 แบบจำลองคณิตศาสตร์สำหรับปฏิบัติการไฟโรไลซิสของยางธรรมชาติ	16
3.1 การจำลองระบบปฏิบัติการไฟโรไลซิสของยางธรรมชาติ	17
3.2 การทดสอบแบบจำลองระบบปฏิบัติการไฟโรไลซิสของยางธรรมชาติ	19
3.3 การวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณ.....	20

สารบัญ (ต่อ)

4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	22
4.1 ระบบปฏิกริยาของไอโซพรีน.....	22
4.2 การปรับระบบปฏิกริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ	26
5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	38
รายการอ้างอิง.....	40
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	42



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
1.1 สถิติการผลิตยางธรรมชาติของประเทศไทยที่ผลิตได้มาก 3 ลำดับแรก.....	2
1.2 ปริมาณการส่งออกยางธรรมชาติของไทยแยกตามประเภท	2
1.3 สถิติมูลค่าของผลิตภัณฑ์ยางแยกตามประเภทของไทย	2
2.1 สูตรโครงสร้างของโมเลกุล cis-1,4-polyisoprene และไอโซพรีน	6
2.2 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิไอโซพรีน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	14



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ปริมาณโดยน้ำหนักของส่วนประกอบในน้ำยางดิบและยางดิบแห้ง	5
2.2 ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	13
3.1 แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของไอโซพรีน	20
4.1 กลุ่มของสารประกอบที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับกลุ่มสารประกอบที่ได้ จากแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสในตารางที่ 3.1	22
4.2 ผลการเปรียบเทียบการคำนวณโดยใช้สมการสถานะของ PR และ SRK โดยใช้ แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสจากตารางที่ 3.1	23
4.3 ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสจากตารางที่ 3.1	24
4.4 ผลการคำนวณปริมาณของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป และปริมาณของ กลุ่มสารประกอบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองในตารางที่ 3.1	25
4.5 ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ไม่มีปฏิกิริยา การเกิดสารอะโรแมติกร่วมในแบบจำลอง	27
4.6 ผลการคำนวณปริมาณของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป และปริมาณของ กลุ่มสารประกอบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองในตารางที่ 3.1 โดยไม่มีปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติกร่วม	28
4.7 ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ไม่มีปฏิกิริยา การเกิดสารอะโรแมติกร่วมและปฏิกิริยาการเกิดอัลคีนในช่วง $C_6 - C_9$ มาร่วมในแบบจำลอง	30
4.8 ผลการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปและปริมาณของกลุ่มสารประกอบ ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองในตารางที่ 3.1 โดยไม่มีปฏิกิริยาการเกิด สารอะโรแมติกและปฏิกิริยาการเกิดอัลคีนในช่วง $C_6 - C_9$ มาร่วมในแบบจำลอง	31
4.9 ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ไม่มีปฏิกิริยา การเกิดสารอะโรแมติกร่วมและปฏิกิริยาการเกิดอัลคีนในช่วง $C_6 - C_9$ และปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรคาร์บอนแบบวงที่ใช้โอเลฟินเป็นสารตั้งต้น มาร่วมในแบบจำลอง	32

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.10 ผลการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปและปริมาณของกลุ่มสารประกอบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองในตารางที่ 3.1 โดยไม่มีปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติก ปฏิกิริยาการเกิดอัลคีนในช่วง C ₆ – C ₉ และปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรคาร์บอนแบบวงที่ใช้โอเลฟินเป็นสารตั้งต้นมาร่วมในแบบจำลอง.....	33
4.11 สัดส่วนโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่ได้จากการคำนวณที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	34
4.12 ผลการคำนวณค่าสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	34
4.13 ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแนฟธาเทียบกับของไอโซพรีน.....	35

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สัญลักษณ์และอักษรย่อ

สัญลักษณ์

a_{ik}	จำนวนอะตอมของธาตุชนิดที่ k ที่มีในโมเลกุลของสารประกอบชนิดที่ i
A_k	จำนวนอะตอมทั้งหมดของธาตุ k ในระบบ
f_i	ค่าฟูกาซิตี (fugacity) ของสารประกอบชนิดที่ i
G	ค่าพลังงานอิสระกิบบส์ (J/mol)
n_i	จำนวนโมลของสารประกอบชนิดที่ i
N	จำนวนโมลทั้งหมดของสารประกอบในระบบ

อักษรกรีก

λ_k	Lagrangian multiplier ของแต่ละธาตุ k
μ_i	Chemical potential
ϕ_i	fugacity coefficient

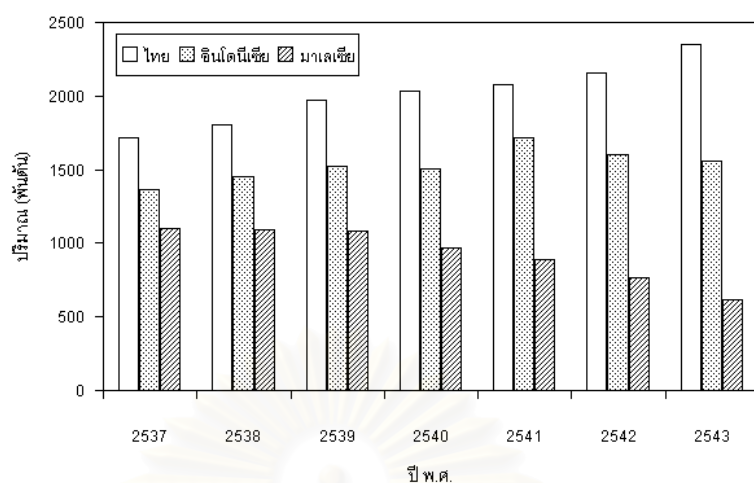
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

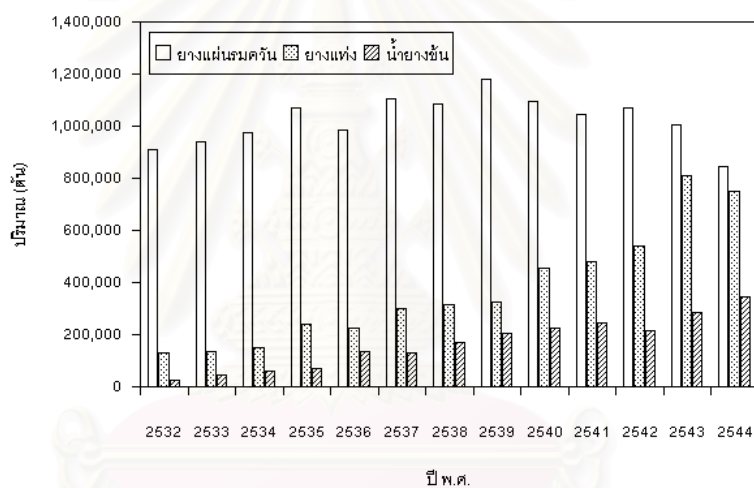
บทนำ

1.1 บทบาทของยางธรรมชาติ

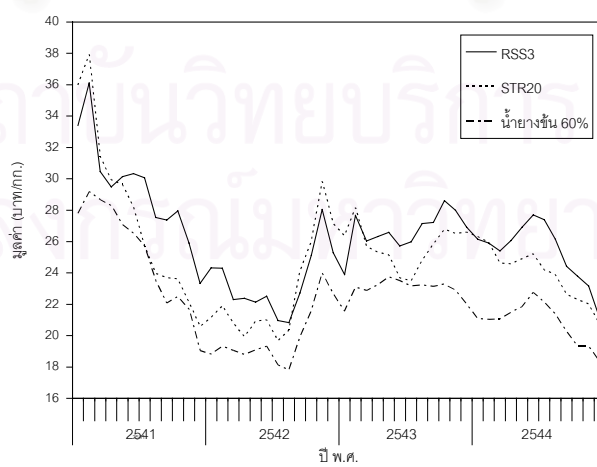
จากข้อมูลสถิติยางธรรมชาติของสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร [1] พบว่าประเทศไทยเป็นประเทศที่มีกำลังการผลิตยางธรรมชาติสูงที่สุดในโลก และมีแนวโน้มของกำลังการผลิตที่เพิ่มขึ้นทุกปีโดยมีอินโดนีเซียและมาเลเซียเป็นแหล่งผลิตรองมาตามลำดับ ซึ่งสถิติการผลิตยางธรรมชาติของประเทศที่ผลิตได้มาก 3 ลำดับแรกนี้ได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 1.1 ในปี พ.ศ. 2544 ประเทศไทยสามารถผลิตยางธรรมชาติได้ 2.284 ล้านตัน ซึ่งยางธรรมชาติที่ผลิตได้ทั้งหมดนี้ประกอบไปด้วยยางแผ่นรมควันร้อยละ 40, ยางแท่งร้อยละ 37, น้ำยางข้นร้อยละ 20, และยางประเภทอื่นๆ อีกร้อยละ 3 ยางธรรมชาติทั้งหมดที่ประเทศไทยผลิตได้จะมีปริมาณการใช้ภายในประเทศประมาณ 0.253 ล้านตันหรือร้อยละ 11 ของผลผลิตโดยรวม และมีปริมาณการส่งออกประมาณ 2.006 ล้านตันหรือร้อยละ 88 ของผลผลิตยางโดยรวม โดยประเภทและปริมาณของยางธรรมชาติที่ไทยส่งออกนี้ได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 1.2 ส่วนที่เหลืออีกร้อยละ 1 จะถูกจัดเก็บเข้าเป็นปริมาณสำรอง จากประเภทและปริมาณของกำลังการผลิตและการส่งออกยางธรรมชาตินี้ จะเห็นได้ว่า ถึงแม้ประเทศไทยจะมีศักยภาพการผลิตยางธรรมชาติและปริมาณการส่งออกยางธรรมชาติที่สูงมาก แต่ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ไทยผลิตและส่งออกนั้นก็ยังเป็นยางแปรรูปขั้นต้นที่มีมูลค่าของผลิตภัณฑ์ต่อหน่วยน้ำหนักที่ต่ำอยู่และยังมีราคาที่ถูกกว่าคู่แข่ง ซึ่งอาจพิจารณาได้จากสถิติราคายางธรรมชาติแยกตามประเภทต่างๆ ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 1.3 ตัวอย่างเช่นในปี พ.ศ. 2544 ราคายางแผ่นรมควันเกรด 3 (หรือชนิด RSS3 เป็นยางแผ่นรมควันชนิดที่มีกำลังการผลิตมากที่สุด) มีมูลค่าอยู่ที่ประมาณ 25 บาทต่อกิโลกรัม ยางแท่งเกรด 4 (หรือชนิด STR20 เป็นยางแท่งชนิดที่มีกำลังการผลิตมากที่สุด) ราคากิโลกรัมละ 24 บาท และน้ำยางข้นชนิด 60% อยู่ที่ราคากิโลกรัมละ 21 บาท ดังนั้นหากประเทศไทยสนับสนุนการแปรรูปผลิตภัณฑ์ยางส่งออกให้มีมูลค่าเพิ่มขึ้น หรือเปลี่ยนยางธรรมชาติซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบจำพวกสารไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ตามธรรมชาติให้เป็นวัตถุดิบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อภาคอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ก็จะทำให้ประเทศไทยใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติที่มีอยู่ได้อย่างคุ้มค่ามากขึ้น อีกทั้งยังช่วยส่งเสริมปริมาณการใช้ยางธรรมชาติในประเทศให้เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการแก้ไขปัญหาราคายางตกต่ำทางอ้อมอีกด้วย



รูปที่ 1.1 สถิติการผลิตยางธรรมชาติของประเทศที่ผลิตได้มาก 3 ลำดับแรก



รูปที่ 1.2 ปริมาณการส่งออกยางธรรมชาติของไทยแยกตามประเภท



รูปที่ 1.3 สถิติมูลค่าของผลิตภัณฑ์ยางแยกตามประเภทของไทย

สำหรับการพัฒนาหรือแปรรูปยางธรรมชาติ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางแปรรูปที่มีมูลค่ามากขึ้น เช่น การผลิตผลิตภัณฑ์ยางในรูปร่างต่าง ๆ เป็นต้น พบว่าอัตราการเจริญเติบโตของอุตสาหกรรมประเภทนี้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องอยู่แล้ว ดังจะเห็นได้จากข้อมูลการส่งออกที่แสดงในรูปที่ 1.2 ดังนั้นการพัฒนาการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนยางธรรมชาติให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นเพื่อเป็นแหล่งวัตถุดิบต่อภาคอุตสาหกรรมต่างๆ จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษาและดำเนินการวิจัย เพื่อให้ทราบถึงชนิดและปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สามารถเกิดขึ้นได้

1.2 แนวทางการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติ

จากที่กล่าวมาข้างต้นแล้วว่า การพัฒนาการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ เพื่อเป็นวัตถุดิบต่อภาคอุตสาหกรรมนั้น วิธีการแตกตัวด้วยความร้อนในสภาวะไร้ออกซิเจน หรือปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนยางธรรมชาติให้กลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ ได้ ซึ่งการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยอาศัยปฏิกิริยาไพโรไลซิสนี้ เป็นวิธีที่สะดวกและเป็นที่ยอมรับของนักเคมีมาเกือบศตวรรษ [2] จึงเป็นวิธีหนึ่งที่เลือกใช้สำหรับงานวิจัยนี้ การแตกออกของพันธะในโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสนี้ มีผลให้ได้กลุ่มของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลลดลง ซึ่งอาจจะเป็นสารประกอบที่เป็นประโยชน์ต่อภาคอุตสาหกรรมต่อไป

1.3 จุดประสงค์ของงานวิจัย

จากบทบาทของยางธรรมชาติและแนวทางการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 1.1 และ 1.2 แล้วนั้น การพัฒนาแบบจำลองเพื่อใช้ทำนายชนิดและปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ จึงเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับใช้เป็นแนวทางตัดสินใจเบื้องต้นว่าคุ้มค่าแก่การลงทุนทำการทดลองหรือไม่ ซึ่งวิธีนี้จะช่วยให้ประหยัดเวลา และงบประมาณในกรณีที่ได้ผลที่ได้จากแบบจำลองมีปริมาณของสารประกอบชนิดที่ต้องการเกิดขึ้นน้อย ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงมีจุดประสงค์เพื่อพัฒนาแบบจำลองคณิตศาสตร์ที่ใช้อธิบายถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่สภาวะสมดุลเคมี

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อชนิด และปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติที่สภาวะสมดุลเคมี ที่ช่วงอุณหภูมิ 300 – 800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ด้วยวิธีการคำนวณหาค่าปริมาณสารแต่ละชนิดที่ทำให้ระบบมีพลังงานอิสระกิบส์รวมน้อยที่สุดตามวิธีของลากราง

1.4.2 ชนิดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่พิจารณาให้มีอยู่ในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ ถูกจำกัดให้อยู่ในช่วงจำนวนคาร์บอน 1 – 10 อะตอม

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เป็นแนวทางในการวิจัยเพื่อใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติให้ได้มากที่สุด โดยการเปลี่ยนยางธรรมชาติให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น และมีประโยชน์ในเชิงวัตถุดิบต่อภาคอุตสาหกรรมต่างๆ ด้วยวิธีไพโรไลซิส ส่งผลให้มีการใช้ยางภายในประเทศเพิ่มขึ้น ซึ่งช่วยแก้ไขปัญหาราคายางตกต่ำทางอ้อมได้ นอกจากนี้ยังใช้เป็นแนวทางการสร้างแบบจำลองที่ใช้ทำนายชนิด และปริมาณของสารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของสารตั้งต้นชนิดอื่นๆ ได้อย่างคร่าวๆ เพื่อเป็นแนวทางการตัดสินใจเบื้องต้นก่อนเริ่มทำการทดลอง ซึ่งช่วยให้ประหยัดทั้งเวลาและค่าใช้จ่ายในการดำเนินการได้อีกด้วย

บทที่ 2

ปฏิกิริยาเคมีของยางธรรมชาติ

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาตินั้นได้ถูกศึกษาต่อเนื่องเรื่อยมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1929 [3-11] งานวิจัยที่ผ่านมาได้กล่าวถึงผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งการทดลองที่ผ่านมาได้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีร่วมกับเครื่องแก๊สสเปคโตรสโคปี (GC/MS) เพื่อวิเคราะห์หาชนิดของสารประกอบที่เกิดขึ้นในเฟสของแก๊สจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ พร้อมทั้งได้เสนอถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยาดังกล่าวไว้อีกด้วย สำหรับงานวิจัยนี้จะเกี่ยวข้องกับการพัฒนาแบบจำลองที่ใช้ทำนายชนิดและปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ ที่สภาวะสมดุลเคมี ดังนั้นทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยและได้ถูกนำเสนอไว้ในบทนี้ได้แก่ โครงสร้างและคุณสมบัติของยางธรรมชาติ ปฏิกิริยาไพโรไลซิส และการคำนวณปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นที่สภาวะสมดุลเคมีสำหรับระบบที่มีปฏิกิริยาเคมีจำนวนมาก

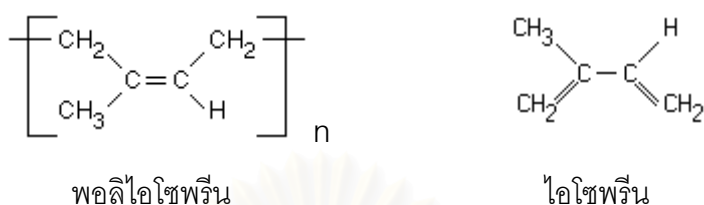
2.1 โครงสร้างและคุณสมบัติของยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติของไทยเป็นน้ำยางจากต้นยางพาราพันธุ์เฮเวีย บราซิลเลียนซีส (Hevea Brasiliensis) น้ำยางจะมีลักษณะสีขาวคล้ายน้ำมัน ซึ่งประกอบด้วยเนื้อยางพาราที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประมาณร้อยละ 35 โดยน้ำหนัก และที่เหลือจะเป็นส่วนประกอบของน้ำ, โปรตีน, คาร์โบไฮเดรต, ไขมัน และสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ เมื่อระเหยน้ำออกไปจนน้ำยางดิบมีสภาพเป็นยางดิบแห้ง เนื้อยางไฮโดรคาร์บอนเกือบทั้งหมดจะประกอบด้วยพอลิเมอร์เพียงชนิดเดียวคือ 1,4 พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) ดังที่แสดงในตารางที่ 2.1 [12,13]

ตารางที่ 2.1 ปริมาณโดยน้ำหนักของส่วนประกอบในน้ำยางดิบและยางดิบแห้ง

ส่วนประกอบ	น้ำยางดิบ (%)	ยางดิบแห้ง (%)
เนื้อยางไฮโดรคาร์บอน	36.0	93.7
โปรตีน	1.40	2.2
คาร์โบไฮเดรต	1.6	0.4
ไลปิด (Neutral lipid)	1.0	2.4
ไกลโคไลปิดและฟอสโฟไลปิด (Glycolipids & phospholipids)	0.6	1.0
สารประกอบอินทรีย์	0.5	0.2
อื่นๆ	0.4	0.1
น้ำ	58.5	-

โดยทางเคมี ยางธรรมชาติมีมวลโมเลกุลตั้งแต่ 100,000 จนถึงหลายล้านกรัมต่อโมลและเป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียวคือไอโซพรีน โดยมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของโมเลกุลพอลิไอโซพรีนและไอโซพรีน

ยางธรรมชาติสามารถละลายได้ในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกอะโรแมติก อะลิฟาติก และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีธาตุแฮโลเจน (Halogenated Hydrocarbons) และจะเปลี่ยนรูปพอลิเมอร์จากพอลิเมอร์แบบเส้นเป็นพอลิเมอร์แบบวงได้ด้วยความร้อนที่ 250 องศาเซลเซียส โดยที่พอลิเมอร์แบบวงนี้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดีกับพวกแฮโลเจน (Halogen) ด้วยคุณสมบัตินี้จึงนำยางธรรมชาตินี้ไปทำยางที่มีคลอรีน (Chlorinated Rubber) ซึ่งใช้ทำเม็ดยาง และยางที่มีไฮโดรคลอริก (Rubber Hydrochloride) สำหรับทำตัวต้านทานความชื้นและแผ่นฟิล์มสำหรับคุณสมบัติด้านความแข็งแรง (stress-strain) ยางธรรมชาติถือได้ว่ามีคุณสมบัติที่ดีที่สุดในกลุ่มวัสดุยืดหยุ่น เพราะสามารถทนแรงดึงได้ถึง 6,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้วและมีคุณสมบัติในการยืดตัวได้มากถึง 7 เท่า แต่อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติก็ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สออกซิเจน ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีคุณสมบัติเปลี่ยนไป จึงต้องมีการเติมสารกันการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในการเก็บรักษายางธรรมชาติให้มีอายุการใช้งานที่นานขึ้น ยางธรรมชาติลูกใหม่ได้ดีและให้พลังงานความร้อนออกมาถึง 10,000 แคลอรีต่อกรัม เนื้อยางธรรมชาติเป็นอนุภาคที่มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 0.934 ในขณะที่ของเหลวในน้ำยาง (Serum) มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.0 ดังนั้นจึงสามารถแยกเนื้อยางธรรมชาติออกจากของเหลวได้โดยวิธีการเหวี่ยง

2.2 ปฏิกิริยาไพโรไลซิส

ปฏิกิริยาไพโรไลซิส ถือได้ว่าเป็นวิธีการหนึ่งทางกระบวนการเคมีที่มีหลักการเกิดปฏิกิริยาเคมีง่ายๆ โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีจากวิธีการแตกพันธะของสารตั้งต้นด้วยพลังงานความร้อนเพียงอย่างเดียวในสภาวะบรรยากาศที่ไร้ออกซิเจน เพื่อเกิดเป็นสารประกอบชนิดต่างๆ ที่มีมวลโมเลกุลน้อยลง การวิเคราะห์ถึงการเกิดขึ้นของสารประกอบต่างๆ ที่มีมวลโมเลกุลน้อยลงนี้เป็นวิธีพื้นฐานที่นำไปสู่เทคนิคการเตรียมสารตั้งต้นนั้นๆ และยังเป็นแนวทางที่ใช้บ่งบอกถึงธรรมชาติและเอกลักษณ์ของโมเลกุลสารตั้งต้นที่มีมวลโมเลกุลมากนั้นได้อีกด้วย จากผลการศึกษา

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ ไอโซพรีนและ ลิโมนีนซึ่งเป็นไดเมอร์ของไอโซพรีน จากชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์นี้จึงสามารถสรุปได้ว่า ไอโซพรีนเป็นองค์ประกอบพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในยางธรรมชาติ หรือกล่าวได้ว่าโครงสร้างของยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่เกิดจากมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียวคือไอโซพรีน

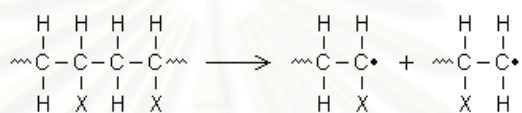
โดยทั่วไป กลไกของปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิเมอร์นี้จะถูกนำเสนอในลักษณะการเกิดปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของพอลิเมอร์ จึงทำให้ปฏิกิริยาไพโรไลซิสมีรายละเอียดที่ค่อนข้างซับซ้อนและยากต่อการคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษาปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิเมอร์ที่ผ่านมาสามารถจัดกลุ่มตามประเภทของปฏิกิริยาย่อยที่เป็นองค์ประกอบในปฏิกิริยาไพโรไลซิสได้ [14-17] คือ (1) ปฏิกิริยาการแตกตัวแบบสุ่มของสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ (2) ปฏิกิริยาดิพอลิเมอร์ไรเซชัน (3) ปฏิกิริยาการเกิดถ่าน และ (4) ปฏิกิริยาการกำจัดกิ่งของพอลิเมอร์ โดยที่ปฏิกิริยา (1) และ (2) นั้นถือได้ว่าเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญที่สุดเพราะสามารถใช้อธิบายถึงการเกิดสารประกอบชนิดต่างๆ ได้อย่างครอบคลุม ในขณะที่ปฏิกิริยาที่ (3) จะไม่ค่อยมีบทบาทสำคัญนักในกรณีที่อุณหภูมิไพโรไลซิสไม่สูงมากนัก และถ้าในกรณีที่พอลิเมอร์ไม่มีกิ่งที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น แอสโลเจน เป็นต้น ปฏิกิริยาที่ (4) ก็อาจจะไม่ต้องนำมาใช้พิจารณาร่วมในปฏิกิริยาไพโรไลซิสก็ได้

2.2.1.) ปฏิกิริยาการแตกตัวแบบสุ่มของสายโซ่หลักของพอลิเมอร์

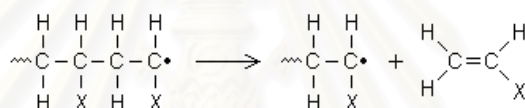
โดยทั่วไป ทฤษฎีการแตกตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์แล้วเกิดเป็นกลุ่มอนุมูลอิสระนั้นใช้หลักการที่ว่า การแตกออกของสายโซ่โมเลกุลหลักหรือการฉีกขาดของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ณ ตำแหน่งพันธะใดๆ ที่มีค่าพลังงานพันธะต่ำที่สุดและมีความยาวพันธะเหมือนกัน จะมีความน่าจะเป็นหรือโอกาสในการแตกพันธะที่ตำแหน่งพันธะนั้นๆ ได้เท่ากัน ทำให้การแตกตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ เกิดขึ้นในลักษณะสุ่มตามตำแหน่งของพันธะที่มีค่าพลังงานพันธะต่ำเหล่านี้ และมักจะเกิดกับพอลิเมอร์ที่เกิดจากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น การแตกตัวเช่นนี้ส่งผลให้เกิดสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดเล็กในทุกช่วงขนาดโมเลกุลมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์จะลดลงอย่างรวดเร็วนับตั้งแต่เริ่มปฏิกิริยา และถ้ามีระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานพอ สารประกอบที่เกิดขึ้นก็จะมีมวลโมเลกุลน้อยพอที่จะเป็นสารที่ระเหยได้ พอลิโอฟีนก็เป็นตัวอย่างที่ดีอย่างหนึ่งที่สามารถใช้หลักการนี้อธิบายได้ เมื่อพอลิโอฟีนได้รับความร้อนอย่างเพียงพอจนเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส คือประมาณสภาวะที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ [18] ก็จะมีการแตกออกของพันธะที่ตำแหน่งใดๆ เพื่อเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนต่างๆ เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน และอื่นๆ ซึ่งขึ้น

อยู่กับตำแหน่งที่พันธะแตกออกครั้งแรก (Initiation) การแตกออกของพันธะของสายโซ่หลักพอลิเมอร์นี้ทำให้เกิดสารประกอบที่อยู่ในรูปอนุมูลอิสระที่ไม่มีเสถียรภาพ จึงทำให้สารประกอบอนุมูลอิสระเหล่านี้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องต่อไป (Propagation) จนกว่าจะได้สารประกอบที่เสถียร วิธีหนึ่งที่ยินยมนำมาใช้อธิบายกระบวนการเกิดสารประกอบที่มีเสถียรภาพจากอนุมูลอิสระดังกล่าวนี้คือการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนและการแตกพันธะของคาร์บอนที่ตำแหน่งเบต้า (Intermolecular & Intramolecular H-transfer and beta-chain scission) และทำยที่สุดอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้หมดไป โดยการรวมตัวกันกลายเป็นพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่าพอลิเมอร์เริ่มต้น (Termination) ดังตัวอย่างเช่น

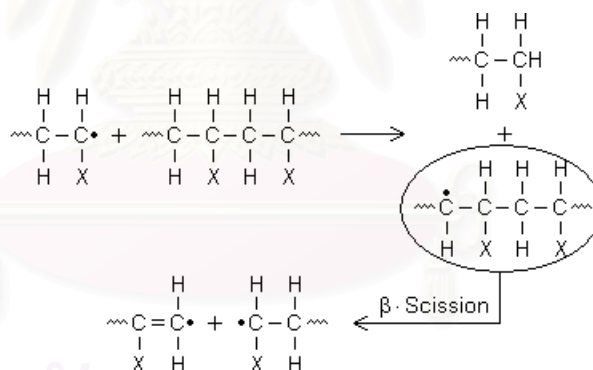
Initiation



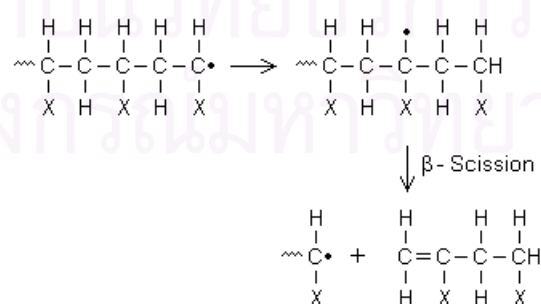
Propagation



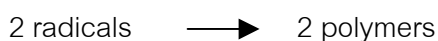
Intermolecular H-Transfer



Intramolecular H-Transfer



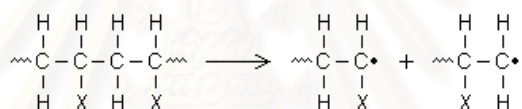
Termination by Disproportionation



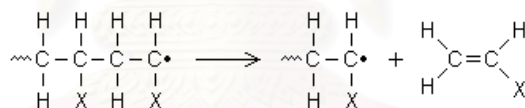
2.2.2 ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน

ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเมอร์ เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (สำหรับยางธรรมชาติเกิดได้ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ [18]) ในกรณีทั่วไปปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันจะประกอบไปด้วยปฏิกิริยาย่อย 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาเริ่มต้นการแตกพันธะของพอลิเมอร์ (Initiation) ปฏิกิริยาการเกิดมอนอเมอร์จากอนุมูลอิสระ (Depropagation) และปฏิกิริยาการกำจัดอนุมูลอิสระ (Termination) ปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกจะเกิดการแตกพันธะที่ตำแหน่งส่วนปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดอนุมูลอิสระ หลังจากนั้นอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะถูกเปลี่ยนเป็นมอนอเมอร์อย่างรวดเร็วในปฏิกิริยาขั้นตอนที่สอง และปฏิกิริยาขั้นตอนสุดท้ายจะเป็นปฏิกิริยาที่อนุมูลอิสระเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเอง กลายเป็นพอลิเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกลง ดังนั้นในทางอุดมคติแล้วผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันจึงมีแต่มอนอเมอร์เพียงเท่านั้น ตัวอย่างเช่น

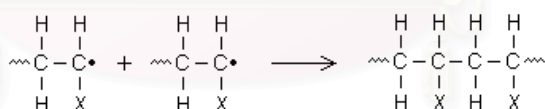
Initiation



Depropagation



Termination



สำหรับกรณีที่ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิเมอร์ ที่มีขั้นตอนของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันเป็นปฏิกิริยาหลักนั้น จะสังเกตได้ว่าสารประกอบที่เกิดขึ้นจะมีเพียงมอนอเมอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลักเท่านั้น ปัจจัยที่ใช้เป็นเกณฑ์ตัดสินว่าปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันจะเป็นปฏิกิริยาหลักสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ได้หรือไม่นั้น มีอยู่ 3 ปัจจัยด้วยกัน คือ (ก) ความเป็นไปได้ของขั้นตอนการสลายพันธะ (Initiation) ของโมเลกุลที่เป็นสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ (ข) สารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันเป็นสารที่เสถียร และ (ค) พลังงานกระตุ้นที่มีค่าต่ำในขั้นตอนการเกิดมอนอเมอร์ (Depropagation) ปัจจัย (ก) ถือเป็นเงื่อนไขที่สำคัญที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน เพราะเป็นขั้นตอนการผลิตสารตั้งต้นให้กับขั้นตอน (ข) และ (ค) แม้ว่ากระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์จะสามารถแตกตัวได้ทั้ง

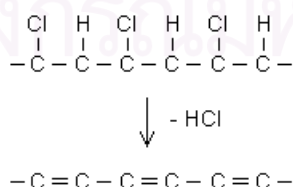
การแตกตัวแบบสุ่มของสายโซ่หลัก หรือแตกตัวได้ที่ตำแหน่งพันธะที่มีค่าพลังงานพันธะต่ำที่ต่ออยู่กับสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ แต่การแตกตัวของพอลิเมอร์ที่ทำให้เกิดสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยา (ข) และ (ค) ได้จะต้องแตกตัวที่ตำแหน่งส่วนปลายของสายโซ่พอลิเมอร์เพียงเท่านั้น ส่วนปัจจัย (ข) ถือเป็นข้อกำหนดที่ทำให้มอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นไม่เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเป็นสารประกอบอื่นอีก ซึ่งจะทำให้มอนอเมอร์กลายเป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน และปัจจัย (ค) เป็นปัจจัยที่ช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันมีมากกว่าปฏิกิริยาข้างเคียงอย่างอื่น ส่งผลให้เกิดมอนอเมอร์เป็นผลิตภัณฑ์หลัก

2.2.3 ปฏิกิริยาการเกิดถ่าน

ปฏิกิริยาการเกิดถ่าน เป็นปฏิกิริยาการเกิดกากของแข็งที่เป็นถ่านจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของสารประกอบอินทรีย์ ปฏิกิริยานี้มีกลไกซับซ้อนซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีต่างๆ มากมายที่เกิดขึ้นควบคู่กันไปกับปฏิกิริยาไพโรไลซิส ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงและอะโรแมติกด้วยวิธีดีไฮโดรจีเนชัน ปฏิกิริยาการเกิดพอลิอิน (Polyene) ด้วยวิธีการกำจัดสายโซ่กิ่ง และปฏิกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ (Cross-linking) เป็นต้น ปริมาณการเกิดถ่านในกระบวนการไพโรไลซิสนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ กล่าวคือ ยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณการเกิดถ่านก็จะเพิ่มขึ้นด้วย และจะเกิดขึ้นพร้อมกันกับปฏิกิริยาการแตกตัวแบบสุ่มของพอลิเมอร์ควบคู่กันไปด้วย การเกิดปฏิกิริยานี้อาจลดให้น้อยลงได้ด้วยการเติมน้ำให้กับปฏิกิริยาเคมี

2.2.4 ปฏิกิริยาการกำจัดกิ่งของพอลิเมอร์

คือการสลายพันธะของกิ่งเช่น หมู่ไฮโลเจน ออกจากสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ เช่น การสลายพันธะของธาตุไฮโดรเจนและคลอรีนออกจากโมเลกุลของพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) เป็นต้น



2.3 การคำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ สำหรับระบบที่มีปฏิกิริยาเคมีจำนวนมากด้วยสภาวะสมดุลเคมี

โดยทั่วไป การคำนวณปริมาณของสารประกอบชนิดต่างๆ ที่สภาวะสมดุลเคมีของระบบที่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นจำนวนไม่มากนัก เช่น 2-3 ปฏิกิริยานั้น สามารถคำนวณได้โดยการใช้ค่าคงที่สมดุลเคมี (K) ร่วมกับชุดสมการอนุรักษ์มวล [19] ได้อย่างง่ายดาย แต่สำหรับระบบที่ประกอบด้วยปฏิกิริยาเคมีจำนวนมาก การคำนวณในลักษณะดังกล่าวจะยุ่งยากซับซ้อนขึ้นอันเนื่องมาจากการแก้ชุดสมการที่ไม่ใช่ชุดสมการเชิงเส้นจำนวนมาก วิธีหนึ่งที่ยอมรับสำหรับระบบดังกล่าว คือ การคำนวณหาปริมาณของสารประกอบชนิดต่างๆ ที่ทำให้ระบบมีค่าพลังงานอิสระกิบบส์รวมน้อยที่สุด ณ อุณหภูมิและความดันที่ได้กำหนดไว้ (Gibbs Minimization) [20] วิธีนี้อ้างอิงทฤษฎีที่ว่า “ที่สภาวะสมดุลเคมี ค่าพลังงานอิสระกิบบส์รวมของระบบจะมีค่าน้อยที่สุด” หรือกล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิและความดันหนึ่งๆ ค่าพลังงานอิสระกิบบส์รวมของระบบจะอยู่ในรูปฟังก์ชันของปริมาณผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในระบบ

$$G_{T,p} = f(n_1, n_2, \dots, n_n) \quad (1)$$

จากสมการข้างต้น การจะได้ค่า $G_{T,p}$ ที่มีค่าต่ำที่สุดนั้น จะต้องคำนวณหาให้ได้ว่าปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิด (n_i) ที่เกิดขึ้นที่สภาวะสมดุลควรมีปริมาณเป็นอย่างไร วิธีการคำนวณเพื่อให้ได้ค่า $G_{T,p}$ ต่ำที่สุดนั้นมีหลายวิธีด้วยกัน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับชุดสมการอนุรักษ์มวลสารและชุดสมการอุณหพลศาสตร์ แต่โดยปกติสำหรับระบบที่ประกอบด้วยเฟสของแก๊สเพียงอย่างเดียว วิธีคำนวณของลากราง (Lagrangian-multiplier) [20] ก็เป็นวิธีที่ง่ายและเป็นที่ยอมรับ ซึ่งมีขั้นตอนการคำนวณดังต่อไปนี้

1. การสร้างชุดสมการอนุรักษ์มวลสารของแต่ละอะตอมธาตุในระบบ

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (2)$$

เมื่อ k หมายถึงอะตอมธาตุในระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิส ($k = H, C$)

2. คูณ λ_k ตลอดสมการอนุรักษ์มวลสารของแต่ละอะตอมธาตุ

$$\lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad k = H, C \quad (3)$$

โดยที่ผลรวมของการคูณของทุกอะตอมธาตุมีค่าเป็น

$$\sum_k \lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k) = 0 \quad (4)$$

3. กำหนดค่าฟังก์ชันขึ้นมาใหม่ (F) โดยให้มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานอิสระกิบส์ของระบบ (G) และเงื่อนไขของการอนุรักษ์อะตอมธาตุ ดังนี้

$$F = G + \sum_k \lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k) \quad (5)$$

จากสมการ (5), $F \equiv G$ เพราะค่าในเทอมผลรวมมีค่าเป็นศูนย์ตามสมการที่ (4)

4. ค่าของฟังก์ชัน F ที่น้อยที่สุดสามารถคำนวณได้จากอนุพันธ์ของฟังก์ชันเทียบกับปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิด ดังนี้

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (7)$$

$$= \mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (8)$$

เมื่อ i หมายถึงชนิดของสารประกอบแต่ละชนิดที่มีอยู่ในระบบ ($i = 1, \dots, N$)

แทนค่า $\mu_i = \Delta G^\circ_{fi} + RT \ln f_i$ ลงในสมการที่ (8)

$$\Delta G^\circ_{fi} + RT \ln f_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (9)$$

แทนค่า $f_i = y_i \phi_i P$ ลงในสมการที่ (9)

$$\Delta G^\circ_{fi} + RT \ln (y_i \phi_i P) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (10)$$

$$\text{เมื่อ } y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (11)$$

โดยค่า ΔG°_{fi} มีค่าเป็นศูนย์เมื่อ i เป็นธาตุและ ϕ_i มีค่าเป็นหนึ่งในกรณีระบบเป็นแก๊สในอุดมคติ

จำนวนตัวแปรในระบบ = จำนวนของสารประกอบ ($\sum n_i$) + จำนวน λ_k ของแต่ละอะตอมธาตุ

$$= N + 2$$

$$\begin{aligned} \text{จำนวนสมการทั้งหมด} &= \text{จำนวนสมการสมดุลเคมีในสมการที่ (10) ของแต่ละสารประกอบ } i \\ &+ \text{จำนวนสมการอนุรักษ์อะตอมธาตุในสมการที่ (3)} \\ &= N + 2 \end{aligned}$$

จำนวนตัวแปรเท่ากับจำนวนสมการ ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาค่าปริมาณของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด (n) ที่สภาวะสมดุลเคมีได้ โดยอาจใช้วิธีการเชิงตัวเลขเช่น วิธีของนิวตัน ราฟสัน (Newton Raphson) มาประยุกต์ใช้ในการแก้ชุดสมการที่ไม่เป็นสมการเชิงเส้นนี้ได้

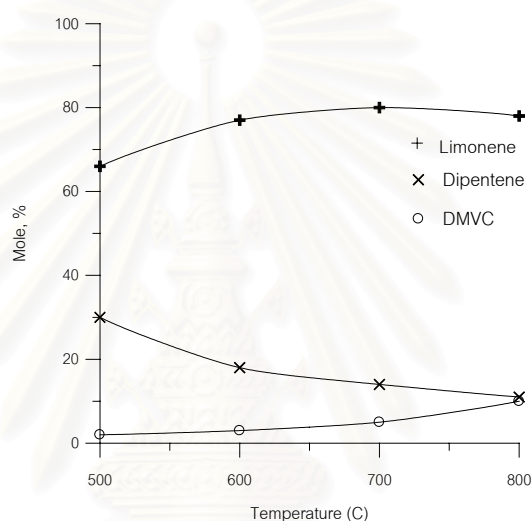
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jernejcic และ Premru [5] ได้ศึกษาถึงปริมาณและชนิดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบกับพอลิไอโซพรีน ในช่วงอุณหภูมิ 550 – 750 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ในการทดลองจะใช้ถึงปฏิกรณ์ปฏิกิริยาไพโรไลซิสร่วมกับเครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟีไว้ในเครื่องเดียวกัน (Pyrolysis-GC) จากผลการทดลองสามารถวิเคราะห์ชนิดผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นได้ 3 ชนิดคือ บิวทีน ไอโซพรีน และลิโมนีน โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณของบิวทีนและไอโซพรีนจะเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณของลิโมนีนจะลดลงทั้งในกรณีของยางธรรมชาติและพอลิไอโซพรีน ดังผลที่แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ

ปริมาณ / อุณหภูมิ (°C)	550	600	650	700	750
ยางธรรมชาติ					
บิวทีน (%)	0.0	2.0	5.2	6.9	11.8
ไอโซพรีน (%)	23.2	22.6	25.6	25.2	33.9
ลิโมนีน (%)	53.5	48.4	35.2	26.8	12.4
พอลิไอโซพรีน					
บิวทีน (%)	1.1	4.4	7.4	14.3	19.2
ไอโซพรีน (%)	24.3	27.9	29.6	32.6	30.1
ลิโมนีน (%)	49.7	35.3	24.5	11.4	6.9

Galın และ Vecherot [6] ได้ศึกษาผลของปฏิกิริยาไพโรไลซิสอย่างรวดเร็ว (rapid pyrolysis) ของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิ 500 - 800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะได้มอนอเมอร์ในปริมาณเพิ่มขึ้นด้วย ในขณะที่ไดเมอร์ของไอโซพรีนจะมีปริมาณลดลง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส มอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณน้อยลง ซึ่งอุณหภูมิจะส่งผลต่อสัดส่วนโดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ต่อไดเมอร์ที่เกิดขึ้น และเมื่ออุณหภูมิสูงมากกว่า 700 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ผลของการเกิดไอโซเมอร์ของไดเมอร์จะเริ่มมีบทบาทเด่นชัดขึ้น ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิต่างๆ

Chien และ Kiang [7] ได้ศึกษาปริมาณของสารประกอบที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอน 1-16 อะตอม (C_1-C_{16}) ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิ 384 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ จากผลการทดลองสรุปได้ว่าปฏิกิริยาไพโรไลซิสนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สามารถวิเคราะห์ได้พบไอโซพรีนและลิโมนีนเป็นผลิตภัณฑ์หลักในปริมาณร้อยละ 29 และ 60 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้มีการนำเสนอถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสไว้อีกด้วย โดยพบว่าปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันด้วยวิธีการแตกตัวของคาร์บอนที่ตำแหน่งเบต้า เป็นปฏิกิริยาหลักของกระบวนการไพโรไลซิสของพอลิไอโซพรีน

Groves และ Lehrle [8] ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของสัดส่วนการเกิดมอนอเมอร์ต่อลิโมนีน (M/D) กับขนาดความหนาของชั้นยางธรรมชาติขนาดต่างๆ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

ไพโรไลซิสในช่วง 30 นาโนเมตร ถึง 3 ไมโครเมตร (0.1 ไมโครกรัม ถึง 10 ไมโครกรัม) ที่ช่วงอุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส ผลการทดลองเมื่อพิจารณาถึงความสัมพันธ์ของ M/D ต่อขนาดความหนาของชั้นยางธรรมชาติพบว่า ที่อุณหภูมิและระยะเวลาทำการทดลองเท่ากัน ค่า M/D จะมีค่ามากขึ้นเมื่อขนาดความหนาของชั้นยางธรรมชาติเล็กลง จากผลการทดลองนี้ Groves และ Lehrle จึงสรุปว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิสของยางธรรมชาตินั้นเกิดจากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นมอนอเมอร์ ชั้นยางที่มีขนาดเล็กจะรับความร้อนได้ดีกว่าชั้นยางแผ่นใหญ่ ส่งผลให้ที่สภาวะเดียวกันการเกิดมอนอเมอร์ของชั้นยางแผ่นเล็กจะเกิดขึ้นได้ในปริมาณที่มากกว่าชั้นยางแผ่นใหญ่ หลังจากนั้นมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกันเกิดเป็นลิโมนีนตามปฏิกิริยาดีเอล เอลเดอร์ (Diels-Elder Reaction) ค่า M/D ของยางแผ่นเล็กจึงมีค่ามากกว่าแผ่นใหญ่ และจากผลการทดลองเพื่อพิจารณาถึงความสัมพันธ์ของ M/D กับอุณหภูมิ พบว่าค่า M/D จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้น ซึ่งใช้เป็นข้อสรุปที่ช่วยสนับสนุนการเกิดลิโมนีนว่าเกิดขึ้นจากการรวมตัวของมอนอเมอร์ได้เป็นอย่างดี เพราะเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการดีพอลิเมอไรเซชันจะเกิดปฏิกิริยากลายเป็นลิโมนีนได้น้อยลง เนื่องจากปฏิกิริยาดีเอล เอลเดออร์นั้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ค่า M/D จึงมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

Roy และผู้ร่วมงาน [9] ได้ศึกษาถึงการเกิดแนฟธาและปริมาณของผงคาร์บอนที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 0.8 กิโลปาสคาล จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ คือ สารประกอบที่เป็นไฮโดรคาร์บอนเหลว (Pyrolytic oil) ร้อยละ 97.3 โดยน้ำหนัก สารประกอบที่เป็นแก๊สร้อยละ 2.6 โดยน้ำหนัก และสารประกอบที่เป็นกากของแข็ง ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการวิเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลวนี้พบว่ามีแนฟธาเป็นองค์ประกอบอยู่ร้อยละ 30.3 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณของลิโมนีนเป็นองค์ประกอบอยู่ร้อยละ 54.6 โดยน้ำหนัก

Hanson และผู้ร่วมงาน [11] ได้เสนอแนวคิดในการผลิตลิโมนีนให้ได้มากที่สุดที่สภาวะความดัน 1 บรรยากาศด้วยวิธีการปรับอุณหภูมิระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส โดยได้เสนอถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิไอโซพรีนออกเป็นสองขั้นตอนคือ การเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิสูง (500-700 องศาเซลเซียส) และการเกิดปฏิกิริยาดีเอล เอลเดออร์ที่อุณหภูมิต่ำ (100-150 องศาเซลเซียส) และได้ออกแบบตั้งปฏิกรณ์ตามสภาวะดังกล่าวเพื่อควบคุมปฏิกิริยาให้เป็นไปตามที่เสนอไว้ ผลการทดลองที่ได้คือเกิดลิโมนีนร้อยละ 51 โดยน้ำหนัก

บทที่ 3

แบบจำลองคณิตศาสตร์

สำหรับปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ

ในการคำนวณหาปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นในระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่างๆ นั้น โดยทั่วไปจะมีการพัฒนาแบบจำลองคณิตศาสตร์สำหรับใช้ทำนายปริมาณของสารประกอบดังกล่าว การสร้างแบบจำลองนี้มีวิธีการสร้าง 2 แบบคือแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Chemical Kinetic Model) และแบบจำลองทางสมดุลเคมี (Chemical Equilibrium Model) ซึ่งแบบจำลองทั้งสองให้ผลการคำนวณที่แตกต่างกัน กล่าวคือแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์นั้นถูกสร้างมาบนพื้นฐานการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับ (1) ชนิดของสารเคมีที่มีในแบบจำลอง (2) กลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น (3) ชุดสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Rate Expression) และ (4) วิธีการคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic parameter) เช่น ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น [21] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์สามารถคำนวณหาปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ หรือสามารถคำนวณหาปริมาณของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นเทียบกับปริมาณของสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา แบบจำลองชนิดนี้จึงมีประโยชน์ต่อการทำนายสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี ในขณะที่แบบจำลองอีกชนิดหนึ่งคือแบบจำลองทางสมดุลเคมี ซึ่งเกี่ยวข้องกับการคำนวณหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่สภาวะสมดุลเคมี ที่ทำให้ระบบมีพลังงานอิสระกิบส์รวมน้อยที่สุด จึงมีขั้นตอนหรือวิธีการคำนวณที่ง่ายกว่ามากเพราะมีเพียงปัจจัยเดียวที่ใช้ในการคำนวณด้วยวิธีดังกล่าว คือ ชนิดของสารเคมีที่มีในระบบ แบบจำลองทางสมดุลเคมีจึงเหมาะสมสำหรับใช้ทำนายปริมาณผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่สามารถเกิดขึ้นได้มากที่สุดหรือบอกประสิทธิภาพสูงสุดของเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นไปได้เชิงทฤษฎีโดยพิจารณาจากปริมาณที่เปลี่ยนไปของสารตั้งต้น

สำหรับในงานวิจัยนี้ ได้เลือกใช้แบบจำลองทางสมดุลเคมีในการคำนวณปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติด้วยเหตุผลว่า โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ การใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติจึงอาจประกอบไปด้วยขั้นตอนหรือปฏิกิริยาเคมีจำนวนมากที่ใช้อธิบายถึงกลไกของปฏิกิริยาไพโรไลซิส จึงยุ่งยากต่อการทำความเข้าใจ ตัวอย่างเช่น จำนวนปฏิกิริยาเคมีที่แสดงถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสของโพรเพน ถึงแม้ว่าโพรเพนจะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติอย่างมาก แต่ก็ยังมีจำนวนปฏิกิริยาในแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์มากถึง 276 ปฏิกิริยา [21] ดังนั้นการเลือกใช้

แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ จึงอาจจะไม่สะดวกนัก อีกทั้งข้อมูลทางจลนพลศาสตร์จากงานวิจัยที่ผ่านมาอาจจะมีไม่เพียงพอ การเลือกใช้แบบจำลองทางสมดุลเคมีจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมต่อการคำนวณสำหรับงานวิจัยนี้มากกว่า เพราะแบบจำลองทางสมดุลเคมีต้องการแค่ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ในระบบเพื่อใช้ในการคำนวณเพียงอย่างเดียวเท่านั้น แต่จะไม่คำนึงถึงรายละเอียดของกลไกปฏิกิริยาอย่างแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เลย

3.1 การจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น แบบจำลองทางสมดุลเคมีต้องการตัวแปรเพียงอย่างเดียวคือชนิดของสารเคมีทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบที่สภาวะสมดุล ดังนั้นการจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสจึงเป็นวิธีหนึ่งที่จะทำให้ทราบถึงชนิดของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวที่มีอยู่ในระบบ เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณหาปริมาณของสารผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่เกิดขึ้นที่สภาวะสมดุลเคมี การจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสสำหรับงานวิจัยนี้จึงเป็นการเขียนชุดของสมการสมดุลเคมีตามสมมติฐานและแนวเหตุผลดังต่อไปนี้

1.) กำหนดให้ไอโซพรีนเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาไพโรไลซิสโดยตรงแทนการใช้ยางธรรมชาติเป็นสารตั้งต้น ทั้งนี้เพราะองค์ประกอบหลักของยางธรรมชาติเป็นพอลิไอโซพรีนถึงร้อยละ 94 โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงสามารถกำหนดให้พอลิไอโซพรีนเป็นตัวแทนของยางธรรมชาติได้ และเนื่องจากโมเลกุลของพอลิไอโซพรีน เป็นพอลิเมอร์ชนิดที่ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียว คือ ไอโซพรีน จึงสามารถกำหนดให้ไอโซพรีนเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติได้ เพราะผลจากงานวิจัยที่ผ่านมา [3-8] พบว่าผลิตภัณฑ์หลัก (ประมาณร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก) ที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ ก็คือไอโซพรีนและไดเมอร์ของไอโซพรีนนั่นเอง นอกจากนี้การคำนวณทางอุณหพลศาสตร์ไม่ขึ้นกับเส้นทางการเปลี่ยนสภาวะ แต่ขึ้นกับสภาวะสุดท้ายเท่านั้น ดังนั้นไอโซพรีนจึงเป็นสารประกอบที่เกิดขึ้นบนเส้นทางการเปลี่ยนสภาวะตามเส้นทางจากสภาวะเริ่มต้น (พอลิไอโซพรีน) ก่อนถึงสภาวะสุดท้าย ณ อุณหภูมิและความดันที่กำหนด

2.) ปฏิกิริยาการเกิดถ่านจะไม่ถูกรวมอยู่ในแบบจำลองทางสมดุลเคมี เพื่อให้ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติเกิดขึ้นอยู่ในเฟสเดียวกัน ซึ่งช่วยให้สะดวกต่อการคำนวณยิ่งขึ้น นอกจากนี้ค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของถ่านที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาไพโรไลซิส

นั้นไม่มีอยู่ในฐานข้อมูลทั่วไป และไม่สามารถที่จะประมาณค่าที่แม่นยำจากโครงสร้างโมเลกุลของถ่านที่เกิดขึ้นได้

3.) สมการสมดุลเคมีของปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไอโซพรีนจะพิจารณาเฉพาะปฏิกิริยาเคมีชนิดที่เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนเพียงอย่างเดียวเท่านั้น โดยรวมเอาปฏิกิริยาการแตกตัวของไอโซพรีนที่เกิดเป็นกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลโคน์ และไดอีนไว้ด้วย สาเหตุที่ต้องรวมเอาผลิตภัณฑ์ทั้งสองกลุ่มนี้ไว้ในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ ในขณะที่กลุ่มสารประกอบเหล่านี้ตามที่มีรายงานไว้ในปฏิกิริยาไพโรไลซิสของอัลเคนนั้น มีรายงานไว้ในปริมาณที่น้อยมากหรือแทบไม่มีเลย เพราะในงานวิจัยนี้โมเลกุลของสารตั้งต้นถูกกำหนดให้เป็นสารประเภทไดอีน ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงงานวิจัยที่ผ่านมาเช่น กรณีปฏิกิริยาไพโรไลซิสของบิวเทน [22] จะได้กลุ่มผลิตภัณฑ์หลักเป็นกลุ่มของอัลคีน ในขณะที่ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของบิวทีน [23] พบว่ามีสารประกอบประเภทไดอีน (1,3-Butadiene) เกิดขึ้นอยู่ด้วยในปริมาณมาก ซึ่งเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้น ปริมาณของอัลโคน์และไดอีนที่เกิดขึ้นก็จะมีปริมาณมากขึ้นตามไปด้วย ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องระบุกลุ่มสารประกอบดังกล่าวเข้าไปในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสด้วยเพื่อให้ได้ผลการคำนวณที่ถูกต้องมากขึ้นที่สภาวะดังกล่าว

ดังนั้น การพัฒนาแบบจำลองระบบปฏิกิริยาเคมีเพื่อใช้ในการคำนวณปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สภาวะสมดุลเคมีตามข้อสมมติฐานข้างต้น สามารถปฏิบัติได้โดยการเขียนชุดสมการสมดุลเคมี ให้ครอบคลุมกับชนิดสารประกอบที่มีรายงานไว้ตามงานวิจัยที่ผ่านมา โดยมีผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีอะตอมคาร์บอน 1-10 อะตอม [6-7] แล้วจึงคัดเลือกปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยพิจารณาความเป็นไปได้ของสมการสมดุลเคมีที่เขียนขึ้นจากค่าคงที่สมดุลเคมี ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามวิธีการทางอุณหพลศาสตร์ และนำเอาชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในชุดสมการสมดุลเคมีดังกล่าวมาใช้ในการคำนวณด้วยวิธีของลากราง ชุดสมการสมดุลเคมีที่ใช้เป็นแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาตินี้ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 3.1 จากชุดของสารประกอบที่มีอยู่ในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสนี้ ก็ได้แสดงให้เห็นแล้วว่าเพียงพอต่อการนำไปใช้ในการคำนวณปริมาณของสารประกอบที่สมดุลเคมี เพราะนอกจากจะมีสารประกอบตามที่มีรายงานไว้จากงานวิจัยที่ผ่านมาครบแล้ว ยังมีสารประกอบชนิดอื่นๆ ถูกเพิ่มเติมเข้าไปในแบบจำลองอีกด้วย เหตุผลที่ต้องเพิ่มสารประกอบบางชนิดเข้าไปในแบบจำลอง เพราะผลที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมาปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถระบุได้ป็นอยู่ด้วย ดังนั้นการเพิ่มสารประกอบที่นอกเหนือจากผลจากการทดลองที่ได้รายงานไว้ จะทำให้แบบจำลองมีชนิดสารประกอบที่ใกล้เคียงความเป็นจริงยิ่งขึ้น

3.2 การทดสอบแบบจำลองระบบปฏิริยาไฟโรไลซิสของยางธรรมชาติ

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า ผลการคำนวณปริมาณของสารประกอบชนิดต่างๆ สำหรับระบบปฏิริยาไฟโรไลซิสที่สภาวะสมดุลเคมีด้วยวิธีของลากรางนั้น จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในแบบจำลองระบบปฏิริยาไฟโรไลซิส ดังนั้นการดำเนินงานวิจัยจึงเกี่ยวข้องกับวิธีการปรับแบบจำลองของระบบปฏิริยาไฟโรไลซิส หรือการปรับชุดปฏิริยาสมดุลเคมีที่มีอยู่ในตารางที่ 3.1 เพื่อให้ได้มาซึ่งชุดของสารประกอบที่เหมาะสมที่สามารถให้ผลการคำนวณมีแนวโน้มเป็นไปตามที่ผลการทดลองรายงานไว้ โดยในการคำนวณจะกำหนดให้ถึงปฏิริกอนสำหรับปฏิริยาไฟโรไลซิสอยู่ในสภาวะอุณหภูมิ 384 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งผลที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองที่สภาวะดังกล่าว จะถูกเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองของงานวิจัยที่ผ่านมา [6-7] ที่สภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกัน

วิธีการคำนวณปริมาณของสารประกอบที่สภาวะสมดุลเคมีสำหรับงานวิจัยนี้ ได้ใช้โปรแกรมสำเร็จรูป PRO/II มาช่วยในการคำนวณตามวิธีของลากราง และได้เลือกใช้วิธีการคำนวณค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ทางอุณหพลศาสตร์ด้วยสมการสภาวะของโซฟ เรดลิช กวง (Soave Redlich Kwong หรือ SRK) และเพ็ง โรบินสัน (Peng Robinson หรือ PR) เหตุผลที่เลือกใช้สมการสภาวะทั้งสองดังกล่าวนี้ เพราะระบบปฏิริยาไฟโรไลซิสมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอยู่เป็นจำนวนมาก ดังนั้นการประยุกต์ใช้สมการสภาวะของแก๊สอุดมคติเพื่อใช้ในการคำนวณค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ทางอุณหพลศาสตร์สำหรับงานวิจัยนี้จึงอาจไม่เหมาะสมอันเนื่องมาจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารประกอบที่อยู่ในระบบ จากคู่มือการใช้โปรแกรมสำเร็จรูป PRO/II และ ASPEN Plus ระบุว่าสมการสภาวะสำหรับระบบของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหัวหรือมีหัวอย่างอ่อนๆ และอยู่ในสถานะแก๊ส โดยมีขอบเขตสภาวะของอุณหภูมิและความดันของระบบอยู่ในช่วง -260 ถึง 1700 องศาเซลเซียส และ 0 ถึง 340 บรรยากาศ ตามลำดับ จะมีสมการสภาวะที่เหมาะสมอยู่ 2 สมการคือ SRK และ PR ด้วยเหตุผลนี้งานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้สมการสภาวะทั้งสองสมการดังกล่าวเพื่อใช้เป็นเกณฑ์เปรียบเทียบว่าผลการคำนวณที่ได้มีค่าแตกต่างกันมากน้อยเพียงใด

ตารางที่ 3.1 แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของไอโซพรีน

ลำดับที่	ประเภทของปฏิกิริยา	ลำดับที่	ประเภทของปฏิกิริยา
ก. ปฏิกิริยาการแตกตัวของไอโซพรีน 1 โมเลกุล		ค. ปฏิกิริยาการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนแบบวง	
$\rightleftharpoons C_5 \rightleftharpoons$	$CH_4 + C_4H_4$	17	$C_5H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_7H_{12}$
$\rightleftharpoons C_4 \rightleftharpoons$	$C_2H_2 + C_3H_6$	18	$C_5H_8 + C_3H_6 \rightarrow C_8H_{14}$
$\rightleftharpoons C_3 \rightleftharpoons$	$C_2H_4 + C_3H_4$	19	$C_5H_8 + C_4H_8 \rightarrow C_9H_{16}$
ข. ปฏิกิริยาการแตกตัวของไอโซพรีน 2 โมเลกุล		20	$C_4H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_{10}$
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$CH_4 + C_4H_6 + C_5H_6$	21	$2C_5H_8 \rightarrow C_{10}H_{16}$ (ปฏิกิริยาไดเมอร์ไรเซชัน)
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$C_2H_2 + C_3H_4 + C_5H_{10}$	ง. ปฏิกิริยาการเกิดอะโรแมติก	
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$C_2H_4 + C_3H_6 + C_5H_6$	22	$C_2H_2 + C_4H_4 \rightarrow C_6H_6$
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$C_2H_4 + C_4H_4 + C_4H_8$	23	$C_2H_2 + C_5H_6 \rightarrow C_7H_8$
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$C_2H_6 + C_4H_4 + C_4H_6$	24	$C_3H_4 + C_4H_4 \rightarrow C_7H_8$
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$C_3H_4 + C_3H_6 + C_4H_6$	25	$C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2H_2$
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$C_3H_4 + C_3H_8 + C_4H_4$	26	$C_7H_{12} \rightarrow C_7H_8 + 2H_2$
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$2C_3H_4 + C_4H_8$	27	$C_8H_{14} \rightarrow C_8H_{10} + 2H_2$
$\rightleftharpoons 2C_5H_8$	$2C_3H_6 + C_4H_4$	จ. ปฏิกิริยารวมตัวของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว	
$\rightleftharpoons C_2 \rightleftharpoons$	$C_2H_4 + H_2$	28	$C_2H_4 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$
$\rightleftharpoons C_2 \rightleftharpoons$	$C_2H_2 + H_2$	29	$C_2H_4 + C_3H_6 \rightarrow C_5H_{10}$
$\rightleftharpoons C_3 \rightleftharpoons$	$C_3H_6 + H_2$	30	$C_3H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_{12}$
$\rightleftharpoons C_3 \rightleftharpoons$	$C_3H_4 + H_2$	31	$C_3H_6 + C_4H_8 \rightarrow C_7H_{14}$
\rightleftharpoons		32	$C_4H_8 + C_4H_8 \rightarrow C_8H_{16}$
\rightleftharpoons		33	$C_5H_{10} + C_4H_8 \rightarrow C_9H_{18}$

3.3 การวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณ

การคำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิส ผลการคำนวณที่ได้จึงหมายถึงปริมาณมากที่สุดของผลิตภัณฑ์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ภายใต้เงื่อนไขทางอุณหพลศาสตร์ เนื่องจากระบบของปฏิกิริยาไพโรไลซิสในงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นจำนวนมาก การเปรียบเทียบปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองกับปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่ได้จากการทดลอง ในลักษณะการเปรียบเทียบหนึ่งต่อหนึ่งนั้น จึงยากต่อการวิเคราะห์ถึงลักษณะการเกิดปฏิกิริยาของระบบหรือค่าสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ที่ได้จากแบบจำลองและการทดลอง ในการทดลองนี้จึงได้กำหนดวิธีการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณโดยการพิจารณาปัจจัยต่างๆ ดังนี้

- (1) สัดส่วนโดยน้ำหนักของสารตั้งต้น (ไอโซพรีน) ที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาไพโรไลซิสต่อสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไปในระบบ (X)
- (2) สัดส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอน 1-4 อะตอม (C_1-C_4) ที่เกิดขึ้นต่อสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไปในระบบ (Y_{C1-C4})
- (3) สัดส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงที่เกิดขึ้นต่อสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไปในระบบ (Y_{CYC})
- (4) สัดส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบอะโรแมติกที่เกิดขึ้นต่อสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไปในระบบ (Y_{AR})
- (5) สัดส่วนโดยน้ำหนักของลิโมนีนที่เกิดขึ้นต่อสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไปในระบบ (Y_L)

ดังสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned}
 X &= \frac{\text{น้ำหนักของไอโซพรีนที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักของไอโซพรีนที่ป้อนเข้าสู่ระบบ}} \\
 Y_{C1-C4} &= \frac{\text{น้ำหนักของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน } C_1-C_4 \text{ ที่เกิดขึ้น}}{\text{น้ำหนักของไอโซพรีนที่ป้อนเข้าสู่ระบบ}} \\
 Y_{CYC} &= \frac{\text{น้ำหนักของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงที่เกิดขึ้น}}{\text{น้ำหนักของไอโซพรีนที่ป้อนเข้าสู่ระบบ}} \\
 Y_{AR} &= \frac{\text{น้ำหนักของสารประกอบอะโรแมติกที่เกิดขึ้น}}{\text{น้ำหนักของไอโซพรีนที่ป้อนเข้าสู่ระบบ}} \\
 Y_L &= \frac{\text{น้ำหนักของลิโมนีนที่เกิดขึ้น}}{\text{น้ำหนักของไอโซพรีนที่ป้อนเข้าสู่ระบบ}}
 \end{aligned}$$

บทที่ 4

ผลการคำนวณและวิเคราะห์ผล

4.1 ระบบปฏิกิริยาของไอโซพรีน

จากชนิดของสารประกอบทั้งหมดที่ได้จากชุดปฏิกิริยา ก. - จ. ในตารางที่ 3.1 เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับชนิดของสารประกอบที่ได้จากการทดลอง [6-7] ดังที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าจำนวนของสารประกอบที่มีอยู่ในแบบจำลองมีจำนวนมากกว่าจำนวนของสารประกอบที่รายงานไว้ในผลการทดลอง โดยสารประกอบที่มีอยู่ในแบบจำลองจะเหมือนกันกับที่ผลการทดลองรายงานไว้ แต่มีสารประกอบชนิดอัลไคน์และอัลคีนเพิ่มเข้าไปเพื่อใช้เป็นตัวแทนของสารประกอบที่การทดลองไม่สามารถระบุได้ เมื่อนำชุดของสารประกอบทั้งหมดที่มีอยู่ในแบบจำลองของระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสในตารางที่ 3.1 มาคำนวณปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นและเปรียบเทียบผลการคำนวณที่ได้จากการใช้สมการสภาวะระหว่าง PR และ SRK ผลของการคำนวณที่ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 กลุ่มของสารประกอบที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับกลุ่มของสารประกอบที่ได้จากแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสในตารางที่ 3.1

ชนิดของ ผลิตภัณฑ์	ผลการทดลอง		แบบจำลอง	ชนิดของ ผลิตภัณฑ์	ผลการทดลอง		แบบจำลอง
	384 °C	500 °C			384 °C	500 °C	
H ₂	-	-	✓	C ₅ H ₈	✓	✓	✓
CH ₄	✓	✓	✓	C ₅ H ₁₀	✓	✓	✓
C ₂ H ₂	-	-	✓	C ₆ H ₆	-	-	✓
C ₂ H ₄	✓	✓	✓	C ₆ H ₁₀	-	-	✓
C ₂ H ₆	✓	✓	✓	C ₆ H ₁₂	-	✓	-
C ₃ H ₄ ⁼	-	-	✓	C ₇ H ₈	✓	-	✓
C ₃ H ₄ ⁼⁼	-	-	✓	C ₇ H ₁₂	✓	✓	✓
C ₃ H ₆	✓	✓	✓	C ₇ H ₁₄	-	✓	-
C ₃ H ₈	✓	✓	✓	C ₈ H ₁₀	✓	-	✓
C ₄ H ₄	-	-	✓	C ₈ H ₁₄	✓	✓	✓
C ₄ H ₆ ⁼	-	-	✓	C ₈ H ₁₆	✓	✓	-
C ₄ H ₆ ⁼⁼	-	-	✓	C ₉ H ₁₆	✓	-	-
C ₄ H ₈	✓	✓	✓	C ₉ H ₁₈	-	✓	-
C ₄ H ₁₀	-	-	✓	C ₁₀ H ₁₆	✓	✓	✓
C ₅ H ₆ ⁼⁼	-	-	✓				

เครื่องหมาย ✓ หมายถึงมีสารประกอบนั้นอยู่ในระบบ

เครื่องหมาย - หมายถึงไม่มีสารประกอบนั้นในระบบ

ตารางที่ 4.2 ผลการเปรียบเทียบการคำนวณโดยใช้สมการสถานะของ PR และ SRK โดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไฟโรไลซิสจากตารางที่ 3.1

ชนิดของผลิตภัณฑ์	สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 384 °C		สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 500 °C	
	การคำนวณ (PR)	การคำนวณ (SRK)	การคำนวณ (PR)	การคำนวณ (SRK)
H ₂	0.0001	0.0001	0.0005	0.0005
CH ₄	0.2284	0.2284	0.2280	0.2280
C ₂ H ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₂ H ₄	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001
C ₂ H ₆	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
C ₃ H ₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₃ H ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₃ H ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₄ H ₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₄ H ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₄ H ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₄ H ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₅ H ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₅ H ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₅ H ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₆ H ₆	0.6627	0.6628	0.6968	0.6968
C ₆ H ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₆ H ₁₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₇ H ₈	0.1052	0.1051	0.0728	0.0728
C ₇ H ₁₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₇ H ₁₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₈ H ₁₀	0.0034	0.0034	0.0015	0.0015
C ₈ H ₁₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₈ H ₁₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₉ H ₁₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₉ H ₁₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₁₀ H ₁₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

จากผลการคำนวณในตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าผลการเปรียบเทียบปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นโดยใช้สมการสถานะ PR และ SRK ในการคำนวณ ภายใต้เงื่อนไขของแบบจำลองระบบปฏิกิริยาเดียวกัน พบว่าค่าที่คำนวณได้มีค่าเท่ากันที่ทั้งสองอุณหภูมิ ดังนั้นจากนี้ไปงานวิจัยนี้จะเลือกใช้เฉพาะสมการสถานะของ SRK เพียงอย่างเดียวเท่านั้น ซึ่งผลการ

คำนวณเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองที่ผ่านมา [6-7] ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 และ ตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสจากตารางที่ 3.1

ชนิดของผลิตภัณฑ์	สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 384 °C		สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 500 °C	
	การทดลอง	การคำนวณ	การทดลอง	การคำนวณ
H ₂	-	0.0001	-	0.0005
CH ₄	0.0004	0.2281	0.0007	0.2280
C ₂ H ₂	-	0.0000	-	0.0000
C ₂ H ₄	0.0008	0.0000	0.0013	0.0001
C ₂ H ₆	0.0003	0.0003	0.0005	0.0003
C ₃ H ₄	-	0.0000	-	0.0000
C ₃ H ₆	0.0015	0.0000	0.0000	0.0000
C ₃ H ₈	0.0006	0.0000	0.0002	0.0000
C ₄ H ₄	-	0.0000	-	0.0000
C ₄ H ₆	-	0.0000	-	0.0000
C ₄ H ₁₀	-	0.0000	-	0.0000
C ₅ H ₆	-	0.0000	-	0.0000
C ₅ H ₈	0.2900	0.0000	0.5030	0.0000
C ₄ H ₈	0.0016	0.0000	0.0019	0.0000
C ₅ H ₁₀	0.0009	0.0000		0.0000
C ₆ H ₁₂	-	0.0000		0.0000
C ₇ H ₁₄	-	0.0000		0.0000
C ₆ H ₆	-	0.6627	-	0.6968
C ₆ H ₁₀	-	0.0000	-	0.0000
C ₇ H ₈	0.0002	0.1051	-	0.0728
C ₇ H ₁₂	0.0120	0.0000	0.0021	0.0000
C ₈ H ₁₆	0.0005	0.0000		0.0000
C ₈ H ₁₀	0.0033	0.0034	-	0.0015
C ₈ H ₁₄	0.0016	0.0000	0.0025	0.0000
C ₉ H ₁₈	-	0.0000		0.0000
C ₉ H ₁₆	0.0018	0.0000	-	0.0000
C ₁₀ H ₁₆	0.6250	0.0000	0.4878	0.0000

ตารางที่ 4.4 ผลการคำนวณปริมาณของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปและปริมาณของกลุ่มสารประกอบต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองในตารางที่ 3.1

อุณหภูมิ (°C)	X		Y _{C1-C4}		Y _{CYC}		Y _{AR}	
	Exp.	แบบจำลอง	Exp.	แบบจำลอง	Exp.	แบบจำลอง	Exp.	แบบจำลอง
384	0.7100	1.0000	0.0052	0.2287	0.0154	0.0000	0.0035	0.7713
500	0.4970	1.0000	0.0046	0.2284	0.0046	0.0000	0.0000	0.7711

จากผลการคำนวณในตารางที่ 4.3 และ 4.4 นั้นพบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองที่อุณหภูมิ 384 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส นั้นเป็นมีเทนและเบนซิน จากชนิดของผลิตภัณฑ์หลักที่ได้นี้ หากพิจารณาถึงค่าพลังงานอิสระกิบบส์ของปฏิกิริยา (G_{rxn}) ของชุดปฏิกิริยา ก. - จ. ที่อยู่ในตารางที่ 3.1 แล้ว พบว่าปฏิกิริยาชุด ง. ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเกิดอะโรแมติกเป็นปฏิกิริยาที่มีค่า G_{rxn} น้อยที่สุดและน้อยกว่าชุดปฏิกิริยาอื่นๆ หลายเท่า ซึ่งโดยทางอุณหพลศาสตร์แล้วเป็นที่เข้าใจกันดีว่าปฏิกิริยาสมดุลเคมีใดที่มีค่า G_{rxn} ยิ่งน้อย ปริมาณของสารประกอบที่สภาวะสมดุลที่เกิดจากปฏิกิริยานั้นก็จะยังมีปริมาณมากขึ้นด้วย ดังนั้นจากการคำนวณนี้จึงสามารถกล่าวได้ว่า การคำนวณด้วยแบบจำลองเพื่อหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่ทำให้ระบบมีพลังงานอิสระกิบบส์รวม (G^0) น้อยที่สุดนั้น ผลการคำนวณจะมุ่งเข้าหาผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากปฏิกิริยาที่มีค่า G_{rxn} น้อยที่สุดด้วยเช่นกัน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ผลการคำนวณของแบบจำลองได้เบนซินเป็นผลิตภัณฑ์หลักตามปฏิกิริยาที่ 22 ในตารางที่ 3.1 จากการที่เบนซินถูกผลิตขึ้นมาในปริมาณมากที่สุดนี้ จึงส่งผลให้ C_2H_2 และ C_4H_4 ถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาในปริมาณที่มากด้วยเช่นกัน เมื่อพิจารณาถึงปฏิกิริยาการเกิด C_2H_2 และ C_4H_4 แล้ว พบว่าปฏิกิริยาที่ 1 เป็นปฏิกิริยาการผลิต C_4H_4 ที่มีค่า G_{rxn} น้อยที่สุด จึงทำให้ผลของการคำนวณด้วยแบบจำลองได้มีเทนออกมาในปริมาณที่มากตามด้วยเช่นกัน ในทำนองเดียวกันหากปฏิกิริยาการเกิดอะโรแมติกไม่ถูกนำมาพิจารณาในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิส ผลที่ได้จากการคำนวณก็น่าจะได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงเป็นผลิตภัณฑ์หลักเพราะเป็นชุดปฏิกิริยาที่มีค่า G_{rxn} น้อยที่สุดรองจากปฏิกิริยาการเกิดอะโรแมติก เมื่อนำผลการคำนวณในตารางที่ 4.3 และ 4.4 เปรียบเทียบกับผลการทดลองของ Garlin [6] และ Chien [7] แล้ว จะพบว่าผลลัพธ์ที่ได้นั้นแตกต่างกันอย่างสิ้นเชิง เพราะจากการทดลองได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นลิโมนีน ($C_{10}H_{16}$) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบเป็นวง แต่จากการคำนวณได้อะโรแมติกเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ด้วยเหตุ

นี้จึงจำเป็นต้องปรับแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไฟโรไลซิส เพื่อให้ผลการคำนวณที่ได้เหมาะสมยิ่งขึ้น

4.2 การปรับระบบปฏิกิริยาไฟโรไลซิสของยางธรรมชาติ

จากผลการคำนวณที่ได้จากข้อ 4.1 แม้ว่าแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไฟโรไลซิสจะมีสารประกอบที่ครอบคลุมทุกสารประกอบตามที่ผลการทดลองได้รายงานไว้ก็ตาม แต่ชุดของสารประกอบที่ได้ ก็ยังไม่เหมาะสมต่อการนำมาใช้กับการคำนวณหาปริมาณของสารประกอบชนิดต่างๆ ที่สภาวะสมดุลได้โดยตรง เพราะการคำนวณของแบบจำลองจะให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์หลักที่คลาดเคลื่อนไปอย่างมากหรือเกิดผลิตภัณฑ์หลักผิดชนิดไปจากผลการทดลอง จากผลที่ได้ในตารางที่ 4.3 และ 4.4 นี้สามารถสรุปได้ว่า ชุดของสารประกอบประเภทอะโรแมติกที่มีในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไฟโรไลซิสมีผลกระทบต่อผลการคำนวณเป็นอย่างมาก การปรับแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไฟโรไลซิสโดยการคัดเลือกชุดสารประกอบใหม่เพื่อให้ผลการคำนวณมีความเหมาะสมยิ่งขึ้นจึงเป็นสิ่งจำเป็น

การเกิดขึ้นของสารประกอบอะโรแมติกดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 นั้นสามารถเกิดได้โดยปฏิกิริยาคายความร้อน (โดยปฏิกิริยาดีเอล เอลเดอร์) และปฏิกิริยาดูดความร้อน (โดยปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน) ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงแม้ว่าปฏิกิริยาการเกิดอะโรแมติกชนิดคายความร้อนจะมีค่าพลังงานอิสระกิบบส์ของปฏิกิริยามากขึ้น แต่ก็ยังมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาก่อขึ้นอีกหลายเท่า จึงทำให้ผลการคำนวณที่สภาวะอุณหภูมิสูงยังคงได้สารอะโรแมติกเป็นผลิตภัณฑ์หลัก เมื่อพิจารณาถึงปริมาณการเกิดขึ้นของอะโรแมติกที่ได้จากการทดลองที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟโรไลซิสของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นๆ เช่น แนฟธาและบิวตะไดอิน พบว่าโดยปกติปฏิกิริยาไฟโรไลซิสของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลในช่วงของแนฟธาที่มีสัดส่วนของคาร์บอนต่อไฮโดรเจนเป็น 1 ต่อ 2 หรือปฏิกิริยาไฟโรไลซิสของ 1,3 บิวตะไดอินซึ่งมีสัดส่วนของคาร์บอนต่อไฮโดรเจนเป็น 1 ต่อ 1.5 จะได้สารประกอบประเภทสารอะโรแมติกในปริมาณที่น้อยมาก [24-25] และเมื่อนำผลของงานวิจัยดังกล่าวมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองของ Chien [7] แล้ว จะเห็นได้ว่าถึงแม้ปฏิกิริยาไฟโรไลซิสของยางธรรมชาติจะดำเนินไปเกือบสมบูรณ์แล้วก็ตาม แต่ยังพบว่าปริมาณของสารอะโรแมติกมีปริมาณการเกิดขึ้นน้อยมาก ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า อัตราการเกิดของสารอะโรแมติกที่สภาวะความดันบรรยากาศและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีอัตราการเกิดที่ช้ามาก จึงทำให้แทบไม่มีสารประเภทอะโรแมติกเกิดขึ้นในการทดลองดังกล่าว ด้วยเหตุนี้ การปรับแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไฟโรไลซิส จึงอาจปฏิบัติได้โดยการไม่พิจารณาชุดของ

ปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติก (ชุดปฏิกิริยา ง. ในตารางที่ 3.1 มาร่วมในแบบจำลอง ดังนั้นชนิดของสารประกอบที่ใช้ในการคำนวณด้วยแบบจำลองในกรณีนี้ จึงยังคงเหมือนกับชุดของสารประกอบที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 เพียงแต่ไม่มี C_6H_6 , C_7H_8 และ C_8H_{10} อยู่ในแบบจำลอง ผลการคำนวณค่าปริมาณของสารประกอบที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 384 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.5 และ 4.6

ตารางที่ 4.5 ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ไม่มีปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติกร่วมในแบบจำลอง

ชนิดของผลิตภัณฑ์	สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 384 °C		สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 500 °C	
	การทดลอง	การคำนวณ	การทดลอง	การคำนวณ
H ₂	-	0.0000	-	0.0000
CH ₄	0.0004	0.0000	0.0007	0.0001
C ₂ H ₂	-	0.0001	-	0.0006
C ₂ H ₄	0.0008	0.0000	0.0013	0.0001
C ₂ H ₆	0.0003	0.0000	0.0005	0.0000
C ₃ H ₄	-	0.0000	-	0.0004
C ₃ H ₆	0.0015	0.0000	0.0000	0.0000
C ₃ H ₈	0.0006	0.0000	0.0002	0.0000
C ₄ H ₄	-	0.0072	-	0.0136
C ₄ H ₆	-	0.0010	-	0.0058
C ₄ H ₁₀	-	0.0000	-	0.0000
C ₅ H ₆	-	0.0000	-	0.0000
C ₅ H ₈	0.2900	0.0000	0.5030	0.0003
C ₄ H ₈	0.0016	0.0000	0.0019	0.0000
C ₅ H ₁₀	0.0009	0.0000		0.0000
C ₆ H ₁₂	-	0.0000		0.0000
C ₇ H ₁₄	-	0.0000		0.0000
C ₆ H ₆	-	-	-	-
C ₆ H ₁₀	-	0.0001	-	0.0001
C ₇ H ₈	0.0002	-	-	-
C ₇ H ₁₂	0.0120	0.0410	0.0021	0.0847
C ₈ H ₁₆	0.0005	0.0000		0.0000
C ₈ H ₁₀	0.0033	-	-	-
C ₈ H ₁₄	0.0016	0.0000	0.0025	0.0001
C ₉ H ₁₈	-	0.0000		0.0000
C ₉ H ₁₆	0.0018	0.0000	-	0.0000
C ₁₀ H ₁₆	0.6250	0.9506	0.4878	0.8942

ตารางที่ 4.6 ผลการคำนวณปริมาณของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป และปริมาณของกลุ่มสารประกอบต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองในตารางที่ 3.1 โดยไม่มีปฏิกิริยาการเกิดอะโรแมติกร่วมในแบบจำลอง

อุณหภูมิ (°C)	X		Y _{C1-C4}		Y _{CYC}		Y _L	
	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ
384	0.7100	1.0000	0.0052	0.0082	0.0154	0.0411	0.6247	0.9506
500	0.4970	1.0000	0.0046	0.0206	0.0046	0.0849	0.4878	0.8942

จากผลการคำนวณที่แสดงในตารางที่ 4.5 สารประกอบหลักที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองที่อุณหภูมิ 384 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส คือ ลิโมนีน ซึ่งผลที่ได้นี้มีแนวโน้มเช่นเดียวกับผลที่ได้จากการทดลองที่ระบุว่าได้ไอโซพรีน และลิโมนีนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก การที่ผลการทดลองมีปริมาณของลิโมนีน เกิดขึ้นน้อยกว่าปริมาณของลิโมนีนที่ได้จากการคำนวณ เพราะระบบของการทดลองนั้นยังอาจอยู่ห่างจากสภาวะสมดุล ทั้งนี้สังเกตได้จากปริมาณของไอโซพรีนที่เกิดจากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเมอไรในยางธรรมชาติ ยังคงเหลืออยู่ในระบบเป็นจำนวนมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติในการทดลองนั้นถูกจำกัด ส่งผลให้ลิโมนีนที่เกิดจากปฏิกิริยาการรวมตัวของไอโซพรีนหรือปฏิกิริยาไดเมอไรเซชันของไอโซพรีน (ปฏิกิริยาที่ 20 ในตารางที่ 3.1) เกิดขึ้นได้น้อยด้วยเช่นกัน และเมื่อพิจารณาปริมาณของชุดสารประกอบชนิดอัลคีนและชุดของสารประกอบชนิดอัลคีน และไดอินแล้ว พบว่าผลที่ได้จากการคำนวณไม่มีสารประกอบอัลคีนเกิดขึ้นเลย แต่ผลจากการทดลองจะมีสัดส่วนโดยน้ำหนัก ของชุดสารประกอบชนิดอัลคีนที่เกิดขึ้นต่อน้ำหนักของสารตั้งต้นเป็น 0.0053 และ 0.0031 ที่อุณหภูมิ 384 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ สำหรับชุดสารประกอบชนิดอัลคีนและไดอิน ผลการคำนวณให้ค่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของชุดสารประกอบชนิดอัลคีนและไดอินที่เกิดขึ้นต่อน้ำหนักของสารตั้งต้นเป็น 0.0082 และ 0.0205 ที่อุณหภูมิ 384 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แต่ผลที่ได้จากการทดลองจะไม่มีสารประกอบชนิดนี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิดังกล่าว จากความแตกต่างทางปริมาณของชุดสารประกอบชนิดอัลคีนและชุดของสารประกอบชนิดอัลคีนและไดอิน ที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณของแบบจำลองสามารถอธิบายได้ว่าสารประกอบชนิดอัลคีนที่มีอะตอมคาร์บอน 2-5 อะตอม (C₂-C₅) กับไอโซพรีนนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาดีเอล เอลเดอร์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการรวมตัวเพื่อเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงตามปฏิกิริยาที่ 17-19 ในตารางที่ 3.1 ได้เป็นอย่างดี ส่งผลให้ปริมาณของอัลคีนและไดอินที่เกิด

ขึ้นจากปฏิกิริยาที่ 3, 6, 7, 9 และ 12 ในตารางที่ 3.1 มีทิศทางเกิดการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้มากขึ้นเพื่อทดแทนสารประกอบชนิดอัลคีนที่ถูกใช้ไป ด้วยเหตุนี้ปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองจึงมีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่ชุดสารประกอบชนิดอัลคีนที่คำนวณได้กลับมีปริมาณลดลง

สำหรับผลการคำนวณในตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาผลที่ได้จากการทดลอง ถึงแม้ว่าปริมาณของไอโซพรีนที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ทั้งสองอุณหภูมิจะไม่เท่ากัน แต่ก็แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มของปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 ว่าควรจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้น และปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงควรจะมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สำหรับผลการคำนวณในตารางที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าสารประกอบชนิดอัลคีนที่มีพันธะคู่หนึ่งพันธะและมีจำนวนคาร์บอนอะตอม 6-9 อะตอม (C_6-C_9) นั้นไม่มีผลต่อการคำนวณ ดังนั้นการปรับแบบจำลองเพื่อศึกษาผลของชุดสารประกอบดังกล่าวที่มีต่อแบบจำลอง โดยการไม่นำปฏิกิริยาที่ 30-33 ในตารางที่ 3.1 เข้ามารวมในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิส สามารถปฏิบัติได้โดยอาศัยเหตุผลดังนี้

1. ในการทดลองนั้นได้ใช้ยางธรรมชาติเป็นสารตั้งต้น ซึ่งเป็นโมเลกุลพอลิเมอร์ขนาดใหญ่ จึงมีโอกาสที่จะแตกตัวด้วยความร้อนในลักษณะต่างๆ ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 2 ดังนั้นโมเลกุลของอัลคีนที่มีขนาดของช่วงคาร์บอนอะตอมดังกล่าว จึงอาจเกิดจากการแตกตัวของยางธรรมชาติแบบอื่นอีกนอกเหนือจากการแตกตัวแบบดีพอลิเมอร์ไรเซชัน จึงทำให้ได้สารประกอบที่มีขนาดช่วงคาร์บอนอะตอมดังกล่าวเจือปนอยู่เล็กน้อย

2. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติในการทดลอง [6-7] อาจใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยเกินไป เพราะผลการทดลองมีไอโซพรีนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสเหลือออกมาในปริมาณมาก สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลคีน $C_6 - C_9$ ที่เกิดขึ้นจึงอาจเป็นเพียงสารมัธยันต์ที่กำลังเกิดการแตกตัวต่อไป เพื่อเกิดเป็นสารประกอบชนิดอัลคีนที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง จนสารประกอบสุดท้ายอาจจะอยู่ในชุดของสารประกอบที่ได้จากแบบจำลองของระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสในที่สุด

3. ปฏิกิริยาที่ 30-33 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่มีค่าพลังงานอิสระกิบบส์ของปฏิกิริยาที่มากเมื่อเทียบกับชุดปฏิกิริยาอื่นๆ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาไพโรไลซิสสูงขึ้น การเกิดขึ้นของสารประกอบเหล่านี้จะมีปริมาณที่น้อยอย่างชัดเจนจนไม่เกิดปฏิกิริยาในที่สุด

ชนิดของสารประกอบที่ได้จากแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสในกรณีนี้ จึงคล้ายกับกรณีก่อนหน้านี้นี้เพียงแต่ไม่มี C_6H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{16} และ C_9H_{18} อยู่ในระบบ ซึ่งผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ไม่นำปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติก และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลคีน C_6 - C_9 มาร่วมในแบบจำลองได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.7 และ 4.8

ตารางที่ 4.7 ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ไม่มีปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติกและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลคีน C_6 - C_9 มาร่วมในแบบจำลอง

ชนิดของผลิตภัณฑ์	สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 384 °C		สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 500 °C	
	การทดลอง	การคำนวณ	การทดลอง	การคำนวณ
H ₂	-	0.0000	-	0.0000
CH ₄	0.0004	0.0000	0.0007	0.0000
C ₂ H ₂	-	0.0001	-	0.0007
C ₂ H ₄	0.0008	0.0001	0.0013	0.0001
C ₂ H ₆	0.0003	0.0000	0.0005	0.0000
C ₃ H ₄	-	0.0000	-	0.0004
C ₃ H ₆	0.0015	0.0000	0.0000	0.0000
C ₃ H ₈	0.0006	0.0000	0.0002	0.0000
C ₄ H ₄	-	0.0072	-	0.0136
C ₄ H ₆	-	0.0010	-	0.0058
C ₄ H ₁₀	-	0.0000	-	0.0000
C ₅ H ₆	-	0.0000	-	0.0000
C ₅ H ₈	0.2900	0.0000	0.5030	0.0003
C ₄ H ₈	0.0016	0.0000	0.0019	0.0000
C ₅ H ₁₀	0.0009	0.0000		0.0000
C ₆ H ₁₂	-	-	-	-
C ₇ H ₁₄	-	-	-	-
C ₆ H ₆	-	-	-	-
C ₆ H ₁₀	-	0.0000	-	0.0001
C ₇ H ₈	0.0002	-	-	-
C ₇ H ₁₂	0.0120	0.0410	0.0021	0.0847
C ₈ H ₁₆	0.0005	-		-
C ₈ H ₁₀	0.0033	-	-	-
C ₉ H ₁₄	0.0016	0.0000	0.0025	0.0001
C ₉ H ₁₈	-	-		-
C ₉ H ₁₆	0.0018	-	-	0.0000
C ₁₀ H ₁₆	0.6250	0.9506	0.4878	0.8942

ตารางที่ 4.8 ผลการคำนวณปริมาณของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปและปริมาณของกลุ่มสารประกอบต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองในตารางที่ 3.1 โดยไม่มีปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติกและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลคีน C_6-C_9 มารวมในแบบจำลอง

อุณหภูมิ (°C)	X		Y_{C1-C4}		Y_{CYC}		Y_L	
	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ
384	0.7100	1.0000	0.0052	0.0082	0.0154	0.0411	0.6247	0.9506
500	0.4970	0.9997	0.0046	0.0206	0.0046	0.0849	0.4878	0.8942

จากการเปรียบเทียบผลการคำนวณของตารางที่ 4.5 กับ 4.7 และตารางที่ 4.6 กับ 4.8 แล้วจะเห็นได้ว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลคีน C_6-C_9 จะไม่มีผลต่อการคำนวณของแบบจำลองเลย อีกทั้งจากผลการคำนวณของแบบจำลองพบว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงนั้นยังคงมีแนวโน้มของปริมาณการเกิดที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งค่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงต่อน้ำหนักของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 384 องศาเซลเซียส มีค่า 0.0411 และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปที่ 500 องศาเซลเซียส ค่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบดังกล่าวก็ยังคงเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิโดยมีปริมาณเท่ากับ 0.0849 ซึ่งจากคุณสมบัติของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงด้วยปฏิกิริยาดีเอล เอลเดอร์นั้น พบว่าปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นกลุ่มของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงจึงควรที่จะมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้นการปรับแบบจำลองเพื่อให้ปริมาณของโอเลฟิน อัลคีนและไดอีน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวง มีแนวโน้มของปริมาณที่เกิดขึ้นเช่นเดียวกับผลการทดลอง จึงเป็นอีกแบบจำลองที่ควรศึกษา ซึ่งเมื่อพิจารณาจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไพโรไลซิสของไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่แล้วพบว่า ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลมากกว่าสารตั้งต้นนั้นมีน้อยมาก ด้วยเหตุผลนี้จึงไม่พิจารณาสมการการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงรวมในแบบจำลองได้ ในการปรับแบบจำลองครั้งนี้จะไม่นำปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรคาร์บอนแบบวงที่มีการใช้โอเลฟินเป็นสารตั้งต้นมาใช้ในแบบจำลอง (ไม่พิจารณาปฏิกิริยาที่ 17-20 ในตารางที่ 3.1) เพื่อให้ผลการคำนวณมีแนวโน้มปริมาณของโอเลฟินที่เพิ่มขึ้น เพราะไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาดีเอล เอลเดอร์ เพื่อเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวง ชนิดของสารประกอบที่ได้จากแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสในกรณีนี้ จึงคล้ายกับกรณีก่อนหน้านี้เพียงแต่ไม่มี C_6H_{10} , C_7H_{12} และ C_8H_{14} อยู่ในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิส ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสกรณีนี้ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.9 และ 4.10

ตารางที่ 4.9 ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่ไม่มีปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติก สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลคีน C₆-C₉ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงที่ใช้โอเลฟินเป็นสารตั้งต้น มาร่วมในแบบจำลอง

ชนิดของผลิตภัณฑ์	สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 384 °C		สัดส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 500 °C	
	การทดลอง	การคำนวณ	การทดลอง	การคำนวณ
H ₂	-	0.0000	-	0.0000
CH ₄	0.0004	0.0000	0.0007	0.0002
C ₂ H ₂	-	0.0000	-	0.0001
C ₂ H ₄	0.0008	0.0000	0.0013	0.0003
C ₂ H ₆	0.0003	0.0000	0.0005	0.0000
C ₃ H ₄	-	0.0000	-	0.0001
C ₃ H ₆	0.0015	0.0000	0.0000	0.0001
C ₃ H ₈	0.0006	0.0000	0.0002	0.0000
C ₄ H ₄	-	0.0000	-	0.0003
C ₄ H ₆	-	0.0000	-	0.0031
C ₄ H ₁₀	-	0.0000	-	0.0000
C ₅ H ₆	-	0.0000	-	0.0000
C ₅ H ₈	0.2900	0.0000	0.5030	0.0004
C ₄ H ₈	0.0016	0.0000	0.0019	0.0000
C ₅ H ₁₀	0.0009	0.0000		0.0000
C ₆ H ₁₂	-	-		-
C ₇ H ₁₄	-	-		-
C ₆ H ₆	-	-		-
C ₆ H ₁₀	-	-	-	-
C ₇ H ₈	0.0002	-	-	-
C ₇ H ₁₂	0.0120	-	0.0021	-
C ₈ H ₁₆	0.0005	-		-
C ₈ H ₁₀	0.0033	-	-	-
C ₈ H ₁₄	0.0016	-	0.0025	-
C ₉ H ₁₈	-	-		-
C ₉ H ₁₆	0.0018	-	-	-
C ₁₀ H ₁₆	0.6250	1.0000	0.4878	0.9954

ตารางที่ 4.10 ผลการคำนวณปริมาณของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป และปริมาณของกลุ่มสารประกอบต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองในตารางที่ 3.1 โดยไม่มีปฏิกิริยาการเกิดสารอะโรแมติก

โรแมติก สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอัลคีน C_6-C_9 และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวง
ที่ใช้โอเลฟินเป็นสารตั้งต้น มารวบรวมในแบบจำลอง

อุณหภูมิ (°C)	X		Y_{C1-C4}		Y_{CYC}		Y_L	
	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ	ทดลอง	คำนวณ
384	0.7100	1.0000	0.0052	0.0004	0.0154	-	0.6247	0.9996
500	0.4970	1.0000	0.0046	0.0043	0.0046	-	0.4878	0.9954

แม้ว่าแบบจำลองระบบปฏิกิริยาในกรณีนี้ จะไม่สามารถใช้ทำนายปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงกับสารประกอบอะโรแมติกที่มีรายงานอยู่จริงในผลการทดลองได้ แต่เมื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณที่ได้จากแบบจำลองทั้ง 4 จะเห็นได้ว่าแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสในกรณีนี้ ผลการคำนวณปริมาณของสารประกอบที่เกิดขึ้นจะมีแนวโน้มใกล้เคียงกับผลจากการทดลองปฏิกิริยาไพโรไลซิสของพอลิไอโซพรีนมากที่สุด กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกลุ่มของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 จะมีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่ลิโมนีนจะมีปริมาณลดลง ดังนั้นจึงประยุกต์ใช้แบบจำลองในกรณีนี้เพื่อทำนายถึงปริมาณของสารประกอบชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้นที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 300-800 องศาเซลเซียส ณ สภาวะสมดุลได้ ซึ่งผลการคำนวณได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.11 และ 4.12

เมื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณของแบบจำลอง (ตารางที่ 4.12) กับผลการทดลองปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ในตารางที่ 2.2 [5] พบว่าชนิดของผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นยังคงเป็นลิโมนีนอยู่เช่นเดียวกัน โดยที่ผลการคำนวณได้ปริมาณลิโมนีนที่เกิดขึ้นได้ร้อยละ 76 ของน้ำหนักสารประกอบรวมทั้งหมด ในขณะที่ผลที่ได้จากการทดลองได้ปริมาณของลิโมนีนประมาณร้อยละ 12 ของน้ำหนักสารประกอบรวมทั้งหมด การที่ผลการคำนวณได้ปริมาณของลิโมนีนมากกว่าผลการทดลอง อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของการทดลองยังดำเนินไปไม่ถึงสมดุล เพราะเหลือไอโซพรีนเจือปนออกมาถึงร้อยละ 34 ของน้ำหนักสารประกอบรวมทั้งหมด แม้ว่าจะไม่สามารถตรวจสอบชนิดผลิตภัณฑ์ได้ทุกชนิดที่สภาวะอุณหภูมิสูงอันเนื่องมาจากข้อมูลจากการทดลองมีไม่เพียงพอ แต่อย่างน้อยการที่ผลการคำนวณที่ได้จากแบบจำลองสามารถคำนวณชนิดของผลิตภัณฑ์หลักได้เหมือนกันนี้ก็ช่วยยืนยันได้ว่าข้อมูลในส่วนอื่นๆ ยังคงเกิดขึ้นได้

ตารางที่ 4.11 สัดส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบชนิดต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ

สารประกอบ	สัดส่วนโดยน้ำหนัก								
	300 °C	400 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	780 °C	800 °C
H ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003
CH ₄	0.0000	0.0000	0.0006	0.0015	0.0037	0.0085	0.0196	0.0325	0.0451
C ₂ H ₂	0.0000	0.0000	0.0004	0.0012	0.0035	0.0095	0.0257	0.0473	0.0707
C ₂ H ₄	0.0000	0.0000	0.0009	0.0024	0.0058	0.0134	0.0309	0.0509	0.0702
C ₂ H ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0004	0.0005
C ₃ H ₄	0.0000	0.0000	0.0004	0.0012	0.0032	0.0080	0.0195	0.0329	0.0459
C ₃ H ₆	0.0000	0.0000	0.0003	0.0007	0.0016	0.0036	0.0078	0.0121	0.0159
C ₃ H ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₄ H ₄	0.0000	0.0000	0.0011	0.0030	0.0077	0.0183	0.0423	0.0690	0.0939
C ₄ H ₆	0.0000	0.0005	0.0069	0.0138	0.0262	0.0478	0.0855	0.1193	0.1449
C ₄ H ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003	0.0005	0.0006
C ₄ H ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₅ H ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002
C ₅ H ₈	0.0000	0.0001	0.0008	0.0015	0.0027	0.0048	0.0082	0.0108	0.0125
C ₅ H ₁₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C ₁₀ H ₁₆	1.0000	0.9994	0.9887	0.9746	0.9454	0.8857	0.7598	0.6239	0.4993

แม้ว่าที่สภาวะอุณหภูมิสูง รายละเอียดทางข้อมูลของปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติจะมีไม่เพียงพอต่อการเปรียบเทียบค่าสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ประยุกต์ใช้ผลที่ได้จากการทดลองของการทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแนฟธา [25] เพื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการคำนวณที่สภาวะอุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส โดยแนฟธาที่นำมาใช้ในการเปรียบเทียบนี้มีสัดส่วนของอะตอมคาร์บอนต่อไฮโดรเจนประมาณ 1:2 ซึ่งใกล้เคียงกับโมเลกุลของไอโซพรีนซึ่งมีสัดส่วนคาร์บอนต่อไฮโดรเจนเป็น 1:1.6 จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 780 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ผลที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแนฟธาจะมีกลุ่มของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁-C₄ อยู่ร้อยละ 67.35 โดยน้ำหนัก โดยปริมาณที่เหลือจะเป็นปริมาณของชุดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลมากกว่าไอโซพรีน ผลการเปรียบเทียบปริมาณของสารประกอบที่ได้จากการคำนวณกับผลที่ได้จากการทดลองของปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแนฟธา ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแนฟธาเทียบกับของไอโซพรีน

	แนฟธา	แบบจำลอง
ปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป (สัดส่วนโดยน้ำหนัก)	0.8147	0.9892
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	780	780
ปริมาณผลิตภัณฑ์ (สัดส่วนโดยน้ำหนัก)		
H ₂	0.0054	0.0002
CH ₄	0.1198	0.0325
C ₂ H ₂	0.0009	0.0473
C ₂ H ₄	0.1946	0.0509
C ₂ H ₆	0.0397	0.0004
C ₃ H ₄	0.0031	0.0329
C ₃ H ₆	0.1615	0.0121
C ₃ H ₈	0.0056	0.0000
C ₄ H ₄	-	0.0690
C ₄ H ₆	0.0373	0.1193
C ₄ H ₈	0.0793	0.0005
C ₄ H ₁₀	0.0263	0.0000
C ₅ ⁺	0.3265	0.6349

จากตารางที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C₁-C₄ ที่ได้จากการคำนวณ มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบต่อสารตั้งต้นเป็น 0.3649 ในขณะที่ผลการทดลองของแนฟธาเป็น 0.6735 จากชนิดของสารประกอบที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแนฟธาจะสังเกตเห็นได้ว่า การที่สัดส่วนของจำนวนอะตอมคาร์บอนกับไฮโดรเจนโดยเฉลี่ยของแนฟธามีค่าใกล้เคียงกันกับของไอโซพรีนนั้น ชนิดของสารประกอบที่ได้จากการทดลองและจากการคำนวณจะมีชนิดของสารประกอบเหมือนกัน แต่จะแตกต่างกันทางด้านปริมาณ โดยสารประกอบชนิดอัลโคเน่และไดอีนเป็นสารประกอบที่มีปริมาณแตกต่างกันมากที่สุด ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า ที่สภาวะสมดุลเคมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสจะเข้าสู่หากกลุ่มสารประกอบที่เป็นอัลโคเน่หรือไดอีน เพราะค่าที่ได้จากการคำนวณนี้จะไม่ขึ้นอยู่กับการเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี แต่ผลที่ได้จากการไพโรไลซิสแนฟธานั้น แม้ว่าจะมีสารประกอบอัลโคเน่และไดอีนเกิดขึ้น แต่ก็เกิดขึ้นในปริมาณน้อยเพราะการดำเนินไปของปฏิกิริยาอาจยังไม่เข้าใกล้สภาวะสมดุล ทั้งนี้อาจเห็นได้จากสัดส่วนโดยน้ำหนักของแนฟธาที่ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (0.8147) มีค่าน้อยกว่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของไอโซพรีนที่ถูก

ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณ (0.9892) อีกทั้งเนื่องจากแนฟธาที่ใช้ในการทดลอง มีปริมาณสารประกอบที่มีมวลโมเลกุลมากกว่าไอโซพรีนอยู่ประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลให้เมื่อเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแนฟธา กลุ่มของสารประกอบที่เกิดขึ้นจึงเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 ในปริมาณที่มากกว่าปฏิกิริยาไพโรไลซิสของไอโซพรีน เพราะการแตกตัวด้วยความร้อนของโมเลกุลใหญ่จะสามารถแตกตัวได้ดีกว่าการแตกตัวด้วยความร้อนของสารประกอบที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก

จากผลการคำนวณของแบบจำลอง ที่แสดงถึงแนวโน้มของชนิดและปริมาณของสารประกอบที่เกิดขึ้น เป็นไปในลักษณะเดียวกันกับผลการทดลองปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติหรือพอลิไอโซพรีน ด้วยเหตุนี้จึงได้นำเอาแบบจำลองมาประยุกต์ใช้เพื่อทำนายชนิดและปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นที่สภาวะอุณหภูมิในช่วง 300-800 องศาเซลเซียส ดังที่แสดงในตารางที่ 4.11 และ 4.12 นั้น จะเห็นได้ว่าไอโซพรีนซึ่งเป็นสารตั้งต้นของแบบจำลองถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาได้เกือบสมบูรณ์ (มากกว่าร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก) โดยในช่วงอุณหภูมิต่ำ 300-600 องศาเซลเซียส ไอโซพรีนมากกว่าร้อยละ 97 โดยน้ำหนัก จะถูกใช้ไปในปฏิกิริยา ไดมเมอเรชัน ส่วนที่เหลือจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆ ในปริมาณเล็กน้อย ในขณะที่ช่วงอุณหภูมิสูง 650-800 องศาเซลเซียส ปริมาณการเกิดลิโมนีนจะมีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยสัดส่วนโดยน้ำหนักของลิโมนีนที่เกิดขึ้นต่อน้ำหนักของไอโซพรีนเริ่มต้นจะลดลงจาก 0.9454 ที่ 650 องศาเซลเซียส เหลือเพียง 0.4877 ที่ 800 องศาเซลเซียส จากผลการคำนวณของแบบจำลองที่ได้นี้จะเห็นได้ว่าช่วงอุณหภูมิต่ำ 300-600 องศาเซลเซียส นั้นจะไม่ค่อยมีผลต่อชนิดและปริมาณของสารประกอบที่เกิดขึ้นเท่าไรนัก เพราะผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมินี้ยังคงได้ลิโมนีนเป็นผลิตภัณฑ์หลักเพียงอย่างเดียว แต่ที่ช่วงอุณหภูมิสูง 650-800 องศาเซลเซียส อุณหภูมิจะมีอิทธิพลต่อชนิดและปริมาณของสารประกอบที่เกิดขึ้นอย่างมาก เพราะปริมาณลิโมนีนที่เกิดขึ้นจะลดน้อยลงอย่างรวดเร็ว และเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 ในปริมาณเพิ่มขึ้นแทน

จากผลการคำนวณที่ได้จากแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสข้างต้น สามารถใช้เป็นแนวทางการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนแปลงยางธรรมชาติให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสได้ ลิโมนีนเป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นปริมาณมากที่สุดในเกือบทุกช่วงอุณหภูมิ ดังนั้นหากต้องการผลิตลิโมนีนซึ่งมีประโยชน์ต่อภาคอุตสาหกรรมตัวทำละลายโดยอาศัยปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติ จึงควรเลือกใช้สภาวะการผลิตในช่วงอุณหภูมิต่ำเพื่อให้ลิโมนีนมีความบริสุทธิ์มากที่สุด สำหรับกรณีที่สภาวะ

อุณหภูมิสูงนั้น ถึงแม้ว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นและสามารถแยกกลุ่มสารประกอบดังกล่าวออกจากลิโมนีนได้โดยวิธีการควบแน่น แต่กลุ่มของสารประกอบดังกล่าว ก็มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบแต่ละชนิดที่ไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจนมากนัก ดังนั้น แนวทางการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติเพื่อผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 จึงไม่น่าสนใจมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับการผลิตลิโมนีน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

การพัฒนาแบบจำลอง เพื่อทำนายชนิดและปริมาณของสารประกอบที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติด้วยวิธีการคำนวณทางสมดุลเคมีนี้ แม้ว่าจะถูกจำกัดในเรื่องการทำนายชนิดและปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบวงและอะโรแมติก แต่ก็เป็นแนวทางในการวิเคราะห์ที่สะดวกและให้ผลที่ใกล้เคียงความเป็นจริงอีกวิธีหนึ่ง จึงอาจประยุกต์ใช้แนวทางนี้เพื่อใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นว่า น่าจะมีสารประกอบชนิดใดที่น่าสนใจเกิดขึ้นได้บ้างจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของสารตั้งต้นชนิดอื่นก่อนลงมือทำการทดลอง ซึ่งช่วยให้ประหยัดงบประมาณและเวลาได้เป็นอย่างมาก

จากผลที่ได้จากงานวิจัยสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. ชนิดและปริมาณของสารประกอบที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของยางธรรมชาติสามารถคำนวณได้จากการใช้ไอโซพรีนเป็นสารตั้งต้น
2. ระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสของไอโซพรีน ประกอบด้วยปฏิกิริยา การแตกตัวด้วยความร้อนของไอโซพรีนที่ทำให้เกิดสารประกอบที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่าไอโซพรีนและปฏิกิริยาการรวมตัวของไอโซพรีนเป็นลิโมนีน (ปฏิกิริยาไดเมอไรเซชัน)
3. ในช่วงอุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส ไอโซพรีนจะเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่าร้อยละ 98 โดยน้ำหนัก
4. ที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส ไอโซพรีนจะเกิดปฏิกิริยาไดเมอไรเซชันเป็นลิโมนีนเพียงอย่างเดียว และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณสมดุลของลิโมนีนลดลงจากร้อยละ 99.54 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เหลือลิโมนีนร้อยละ 88.57 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และลดลงเหลือเพียงร้อยละ 49.93 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส
5. ปริมาณสมดุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีอะตอมคาร์บอน 1-4 อะตอมเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส โดยเกิดเป็นบิวตะไดอินมากที่สุดซึ่งเกิดขึ้นร้อยละ 0.31 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และเพิ่มขึ้นเป็น

ร้อยละ 14.49 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในขณะที่เอททิลีน และ โพรพิลีนเกิดขึ้นเพียงร้อยละ 7.02 และ 1.59 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ณ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากระบบปฏิกิริยาไพโรไลซิสอยู่ในสถานะแก๊ส จึงควรศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของความดันที่มีต่อชนิดและปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร. สถิติยางพาราไทย 2545.
2. Kline, G.M., Analytical Chemistry of Polymers; Part II Analysis of molecular structure and chemical groups. New York : Interscience, 1962.
3. Midgley, T., Henne, Jr. and A.L. Natural and synthetic rubber. Products of the destructive distillation of natural rubber. Journal of the American Chemical Society Vol. 51 (1929) : 1215.
4. Samuel, L., Madorsky, Sidney, S., Dorothy, T., and Laura, W. Pyrolysis of polyisobutene (vistanex), polyisoprene, polybutadiene, GR-S, and polyethylene in a high vacuum. Journal of Research of the National Bureau of Standards Vol. 42 (1949) : 499.
5. Jernejcic, M. and Premru, L. Pyrolysis gas chromatography of natural rubber and synthetic polyisoprene. Rubber Chemistry and Technology Vol. 41 (1968) : 411.
6. Galin, M., and Vacherot. Pyrolysis of polyisoprene. European Polymer Journal Vol. 7 (1970) : 1455.
7. Chien, J.C.W., and Kiang, J.K.Y. Thermal pyrolysis of poly(Isoprene). European Polymer Journal Vol. 15 (1979) : 1059.
8. Groves, S.A., and Lehrle, R.S. Natural Rubber Pyrolysis: Study of temperature and thickness-dependence indicates dimer formation mechanism. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Vol. 19 (1991) : 301.
9. Roy, C., Hans, D.S., Belhocine, B., and Carlos, A.C. Characterization of Naphtha and Carbon Black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber. Fuel Processing Technology Vol. 50 (1997) : 87.
10. Choi, S. Variation of pyrolysis pattern of polyisoprene depending on temperature. Bullion of Korean Chemical Society Journal Vol. 20 (1999) : 1348.
11. Hanson, D., Haworth, E., and Olson, A. Pyrolysis method for increasing limonene production and novel oven to facilitate such method. United States Patent No. 6,149,881 (2000) : 1.
12. Morton, M. Rubber Technology. 3rd ed.. New York : Van Nostrand Reinhold, 1987.

13. Considine, D.M. Chemical and Process Technology Encyclopedia. New York : McGraw-Hill, 1974.
14. Liebman, S.A., and Levy E.J. Pyrolysis and GC in polymer analysis. Vol. 29. New York : Marcel Dekker, 1985.
15. Wampler, T.P. Applied Pyrolysis Handbook. New York : Marcel Dekker, 1995.
16. Kelen, T. Polymer Degradation. London : Van Nostrand Reinhold, 1983.
17. Make, Bikale, Overberger and Menges. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 4. 2nd ed.. London : Van Nostrand Reinhold, 1985.
18. Geoffrey, Anthony, Savirio and Pierre. Comprehensive Polymer Science; The synthesis, characterization, reaction & applications of polymer. Vol. 6. New York : Marcel Dekker, 1989.
19. Sandler, S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics. 3rd ed.. New York : John Wiley & Sons, 1999.
20. Daubert, T.E. Chemical Engineering Thermodynamics. New York : McGraw-Hill, 1985.
21. Lukyanov, D.B. Kinetic modeling of propane aromatization reaction over HZSM-5 and GaHZSM-5. Industrial Engineering and Chemistry Research. Vol. 34 (1995) : 516.
22. Buekens, A.G., and Froment, G.F. Thermal cracking of isobutane. Industrial and Engineering Process Design and Development Vol. 10 (1971) : 309.
23. Albright, L.F., and Crynes, B.L. Industrial and laboratory Pyrolyses. Series 32. Washington D.C. : American Chemical Society, 1976.
24. Nowowiejski, G.B., and Petterson W.C. Co-cracking of ethane and naphtha in millisecond furnaces. AIChE (1982) : 49.
25. Grantom, R.L., and Royer, D.J., Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 58-59. Germany : VCH, 1987.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายวีรวัฒน์ นาควัชระ เกิดในเดือนกุมภาพันธ์ พ.ศ. 2520 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากกรมการศึกษานอกโรงเรียน ในปีการศึกษา 2536 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2540 และเข้าศึกษาต่อในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

