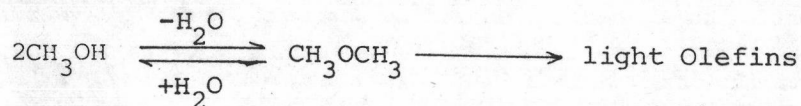


จลนพลศาสตร์และกลไกของปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นก๊าซโซลีน

โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

การเกิดสารไฮโดรคาร์บอนจากเมทานอลสามารถสรุปเป็นขั้นตอนได้ดังต่อไปนี้ (8.9)

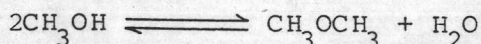


Light Olefins \longrightarrow paraffins, cycloparaffins and aromatics

โดยที่กลไกของแต่ละขั้นตอนสามารถกล่าวได้ดังต่อไปนี้

3.1 ปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน (Etherification Reaction)

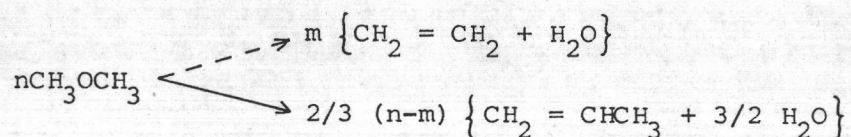
เป็นการแยกน้ำออกจากเมทานอล โดยปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำได้ผลิตภัณฑ์คือ ไดเมทิลอีเทอร์ (dimethyl ether, DME) และปฏิกิริยาจะเกิดการสมดุลอย่างรวดเร็ว (8.10,11) ดังสมการ



ในขั้นแรกของปฏิกิริยานี้กลุ่ม $-\text{OCH}_3$ (methoxylate group) จะแทนที่กลุ่ม $-\text{OH}$ บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากนั้นก็ทำปฏิกิริยากับเมทานอล (12) ซึ่งเข้าไปในโครงสร้างของโพรง (structure cavities) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

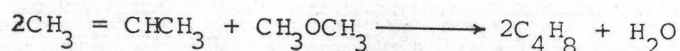
3.2 ปฏิกิริยาการเกิดสารไฮโดรคาร์บอน

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาจำกัด (limiting step) ของกระบวนการ (13) โดยสรุปขั้นตอนอย่างง่ายของการเปลี่ยนเมทานอลและ DME เป็นสารโอเลฟิน (14)

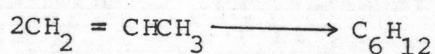


เนื่องจากอิทธิพลของความว่องไวในการทำปฏิกิริยาดำเมื่อเทียบกับโพรพีน ดังนั้นการเกิดโอลิฟิน น้ำหนักโมเลกุลสูงจึงขึ้นกับโพรพีนดังสมการ

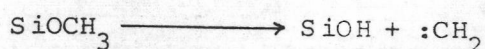
เมทิลเลชัน (Methylation)



โอลิโกเมอไรเซชัน (Oligomerization)



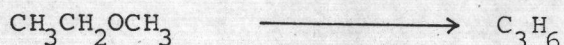
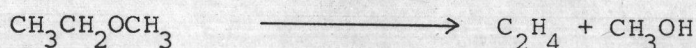
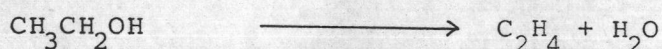
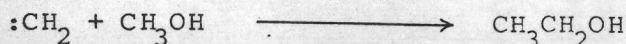
กลไกของการเกิดปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นจะขึ้นอยู่กับคาร์บิน (carbine, $:\text{CH}_2$) (15) ซึ่งเป็นอนุมูลของสารประกอบที่ร้อน (hot radical) และมีพลังงานส่วนเกิน คาร์บินนี้เกิดจากการสลายตัวของผิวเมทอกซีเลด (methoxylate) โดยจะขึ้นกับอุณหภูมิ (12,15) ดังสมการ



สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ การสลายตัวของ MeOH และ DME เป็นคาร์บินที่มีกำลังเป็นหนึ่งเมื่อเทียบกับสารประกอบพวกออกซิเจนเนต (oxygenate) (10) ซึ่งคือเมทานอลและ DME

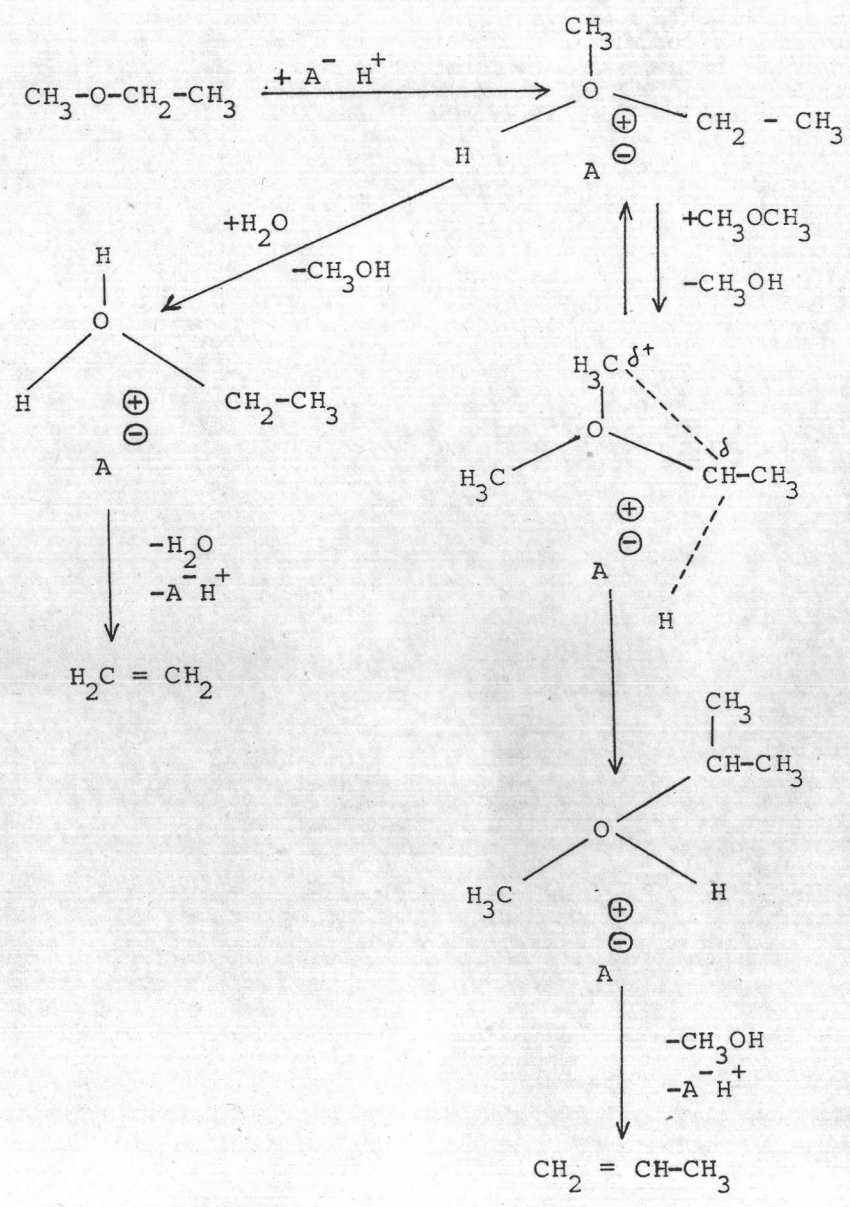
3.2.1 ปฏิกิริยาของคาร์บิน (Carbine Reaction)

เมื่อคาร์บินชนกับ MeOH หรือ DME จะทำให้เกิดแอลกอฮอล์หรืออีเทอร์ที่มีโมเลกุลสูงขึ้น (16) ซึ่งจะเปลี่ยนไปเป็นสารโอลิฟินอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการทดลองไม่พบสารประกอบพวกออกซิเจนเนตที่มีโมเลกุลสูง (11) ดังสมการ



ขั้นตอนการเกิดอีเทน (ethene) และโพรพีน (propene) ซึ่งเป็นสารโอลิฟินขั้นต้น (primarily formed olefins) ที่เกิดขึ้นจาก MeOH แสดงขั้นตอนโดยละเอียดไว้ใน

รูปที่ 3.1 โดย Van den Berg et.al. (15) และ Chang (9) ได้อธิบายการเพิ่มขึ้นของ
 คุณสมบัติการเลือกผลิตภัณฑ์ไพโรพีนในช่วงอัตราการผลิตต่ำกว่า เนื่องจากคุณสมบัติการ
 ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic character) ของซีโอไลต์ ดังนั้นภายในรูของซีโอไลต์จะต้องมี
 ปริมาณน้ำน้อยกว่าปริมาณ DME เมื่อ DME เปลี่ยนไปเป็นสารโอลิฟินจึงเปลี่ยนไปเป็นไพโรพีน
 มากกว่าอีเทน เพราะในการเกิดไพโรพีนไม่ทำให้เกิดน้ำ ซึ่งอาจจะสังเกตได้จากขั้นตอนการทำ
 ปฏิกิริยาในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การเปลี่ยนเมทิลเอทิลอีเทอร์เป็นสารโอลิฟินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (9), (15)

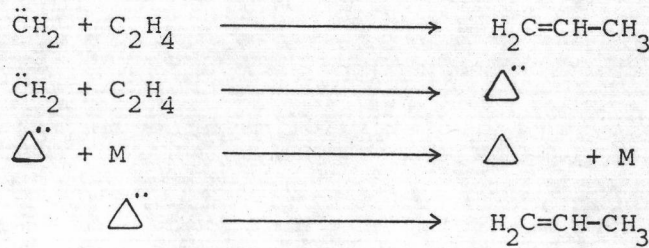
ดังนั้นคุณสมบัติการเลือกผลิตภัณฑ์ของโพรพีนจึงสูงขึ้น ในทางกลับกันถ้าป้อนน้ำ เข้าเครื่องปฏิกรณ์
 ด้วยก็จะทำให้คุณสมบัติการเลือกผลิตภัณฑ์ของอีทีนมีค่าสูงขึ้น (17)

การชนของคาร์บีนต่ออีทีนนั้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้ 2 อย่าง (15) คือ

ก) เกิดไซโครโพรเพน (cyclopropane) โดยการแทรกเข้าไปในพันธะคู่ของ
 คาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H)

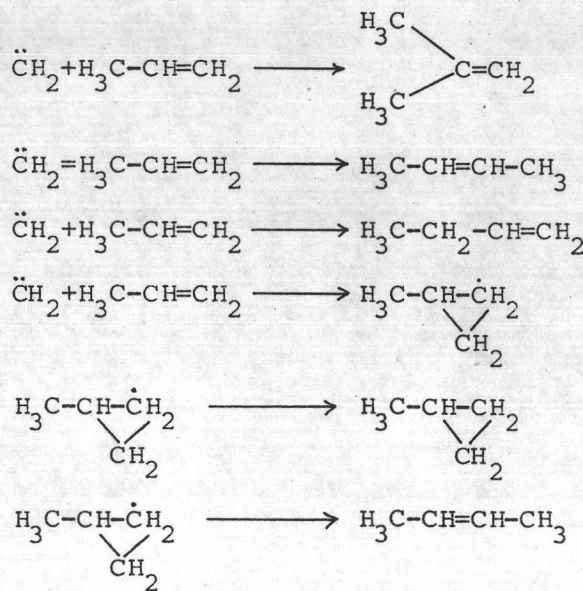
ข) เกิดโพรพีนโดยการแทรกเข้าไปในพันธะเดี่ยวของคาร์บอนและไฮโดรเจน (C-H)

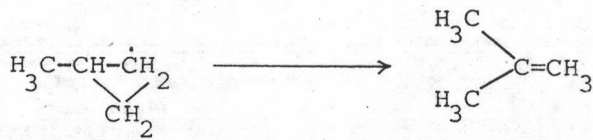
อย่างไรก็ตามในกรณีของการทำปฏิกิริยาในสถานะที่เป็นก๊าซ ไซโครโพรเพนจะเกิด
 ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) เป็นโพรพีนดังในรูปที่ 3.2 (15)



รูปที่ 3.2 การชนของคาร์บีนต่ออีทีน (15)

สำหรับการชนของคาร์บีนต่อโพรพีนและบิวทีน (butene) ก็สามารถอธิบายได้ใน
 ทำนองเดียวกัน (15) จะกระทำกับพันธะ C-H ของ CH₃ เร็วกว่าพันธะ C-H ของ CH₂
 และพันธะของ C-H ของ CH₂ เร็วกว่าและพันธะ C-H ของ CH ตามลำดับ ดังนั้นจึงปรากฏพวก
 branch isomer โดยทั่วไปดูในรูปที่ 3.3



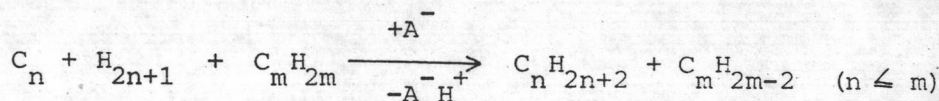
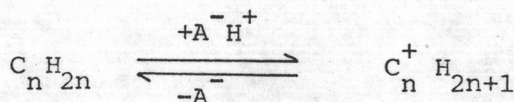


รูปที่ 3.3 การชนของคาร์บีนต่อโพรพีน (15)

3.3 การเปลี่ยนแปลงของสารไอดิฟิน เป็นสารพหุพาราฟิน

การเปลี่ยนสารไอดิฟินเป็นสารพาราฟินเป็นปฏิกิริยาดันดับ 1 เมื่อเทียบกับสารไอดิฟิน

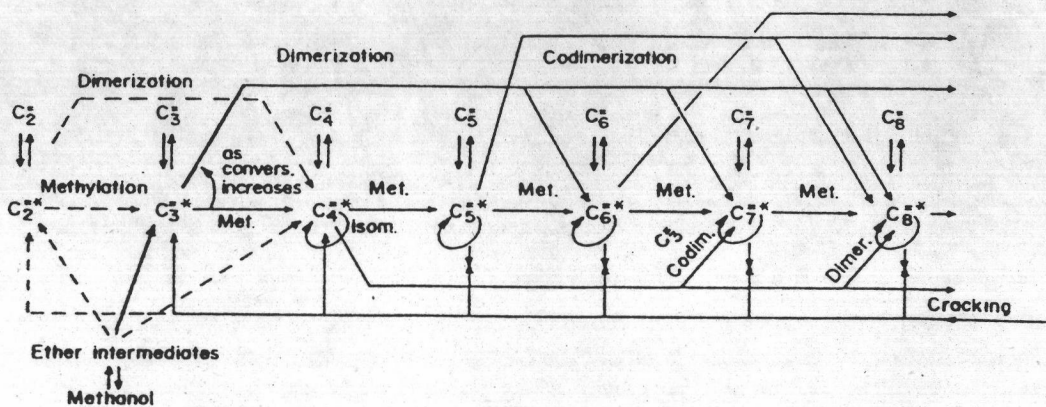
(11) และเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการถ่ายเทโปรตอนดังสมการ



และพบว่า การถ่ายเทโปรตอนของสารไอดิฟินที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าสารไอดิฟินที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (18)

Flenkenstien et al. (15) พบว่าการเกิดสารพาราฟินนี้จะเกิดได้เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีคุณสมบัติความเป็นกรด (acidic character)

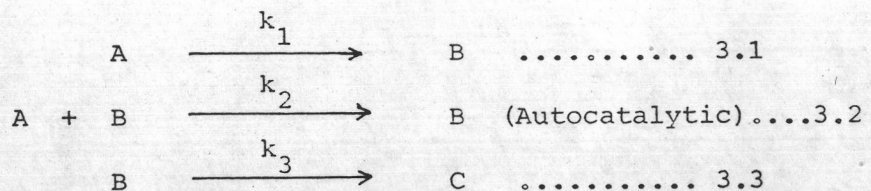
จากกลไกที่กล่าวมา Espinoza (14) ได้สรุปขั้นตอนต่าง ๆ ในการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสารไฮโดรคาร์บอนดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงขั้นตอนการเปลี่ยน เมทานอล เป็นสารไฮโดรคาร์บอน (14)

3.4 การศึกษาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสารไฮโดรคาร์บอน

จากกลไกต่าง ๆ ที่กล่าวมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับแบบจำลองสำหรับปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 โดย Voltz, Wise et al (11) ได้พัฒนากลุ่มของแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Lumped Kinetic Model) ซึ่งเพียงพอที่จะสามารถอธิบายการสูญหายของเมทานอลและ DME ในกระบวนการตลอดจนการศึกษาการเปลี่ยนเมทานอลเป็นก๊าซโซลีนในระดับโรงงานต้นแบบ Chen และ Reagan (10) ได้ทำการศึกษาและสังเกตเกี่ยวกับความประพฤติของปฏิกิริยาแบบ Autocatalytic ของเมทานอล, DME และสารโอลิฟินและศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาในขั้นเริ่มต้นของการเกิดไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียสในช่วงการเปลี่ยนแปลงของสารออกซิเจนเนตมีค่าต่ำ โดยคำนวณผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอนให้อยู่ในรูปของร้อยละของสัดส่วนของไฮโดรคาร์บอน (-CH₂) ต่อไฮโดรคาร์บอน (-CH₂) ในสารออกซิเจนเนตและได้ทำการฟิต (fit) แบบจำลองซึ่งฟังก์ชันที่ได้เป็นความสัมพันธ์ของสารออกซิเจนเนตและสารโอลิฟินที่ได้กับเวลาสัมผัส แบบจำลองที่สร้างขึ้นสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้



โดย A = สารออกซิเจนเนต
 B = สารโอลิฟิน
 C = สารพาราฟิน + อโรมาติก

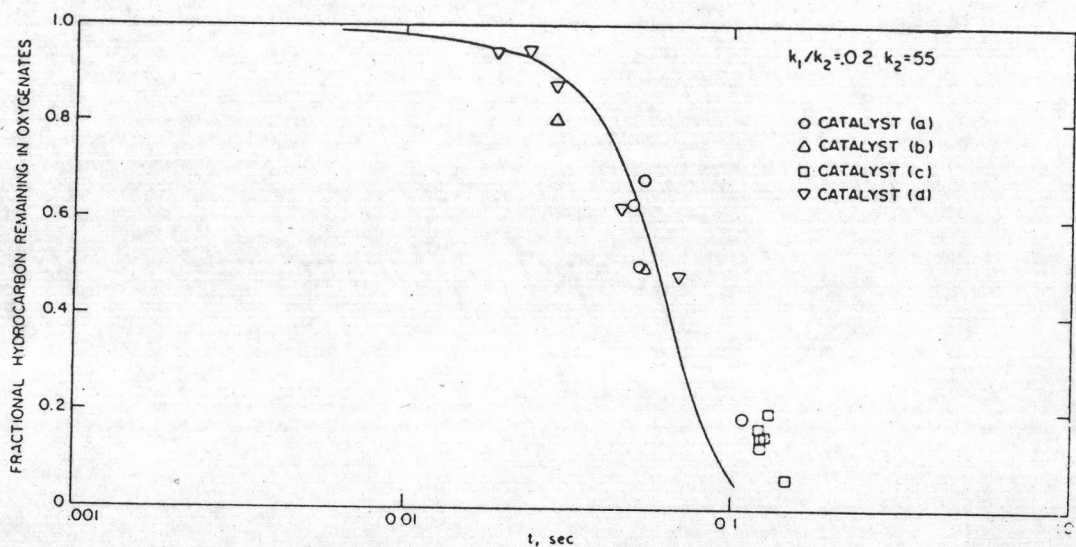
$$\frac{-dA}{dt} = k_1 A + k_2 AB \quad \dots\dots\dots 3.4$$

สำหรับในช่วงการเปลี่ยนแปลงมีค่าต่ำ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนสารโอลิฟินเป็นสารพาราฟินและสารอโรมาติกสามารถตัดทิ้งได้ ดังนั้นโดยการอินทิเกรตสมการที่ 3.4 จะได้ว่า

$$k_2 = \frac{1}{(1 + R)t} \left\{ \ln \frac{(R+B) A_0}{RA} \right\} \dots\dots\dots 3.5$$

โดยที่ R = k₁/k₂

โดยการหาค่าตัวแปรที่เหมาะสมกับข้อมูลจากการทดลองพบว่าได้ค่า $k_2 = 55$ และ $k_1 = 0.02 k_2$ ดูในรูปที่ 3.5 และพบว่าในกรณีที่อัตราการเปลี่ยนแปลงอยู่ในระดับสูง (ร้อยละ 50 ขึ้นไป) อัตราการเปลี่ยนแปลงที่ได้จากการทดลองจะมีน้อยกว่าค่าที่คำนวณจากแบบจำลอง ที่เป็นเช่นนี้เพราะในระดับนี้ไม่สามารถที่จะตั้งสมการการเกิดสารออกซิเจนไดคและพาราฟินได้ จึงสรุปว่าในระบบปฏิกิริยา Isothermal อัตราของปฏิกิริยาระหว่างสารออกซิเจนไดคกับสารโพลิฟินแบบ Autocatalytic จะเป็น 50 เท่าของปฏิกิริยาการเกิดอีทีนจากเมทานอล



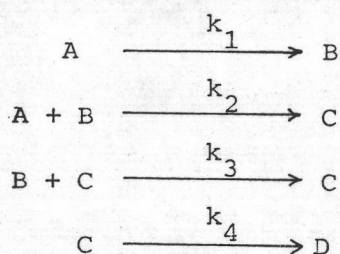
รูปที่ 3.5 การเปลี่ยนแปลงของเมทานอลที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส (10)

ต่อมา Chang (11) ได้พัฒนาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของกลไกการเปลี่ยนเมทานอลเป็นสารไฮโดรคาร์บอน ซึ่งแบบจำลองที่ได้สามารถที่จะทำนายการเปลี่ยนแปลงและคุณสมบัติการเลือกผลิตภัณฑ์ในช่วงความดันที่กว้าง ในการวิจัย Chang ได้ทำแบบจำลองขึ้นโดยไม่รวมน้ำที่เกิดขึ้น (water-free basis) และสมมุติว่าไม่เกิดไฮโดรเจนในระหว่างปฏิกิริยา ดังนั้นผลิตภัณฑ์ทุกตัวจึงจะเขียนให้อยู่ในรูปของ CH_2 และมีเงื่อนไขต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. MeOH และ DME อยู่ในสมดุลและคิดว่าสารทั้งสองชนิดนี้เป็นสารประเภทเดียวกัน (สารออกซิเจนไดค)
2. การเกิดปฏิกิริยามีอันตร (intermediate reaction) เป็นปฏิกิริยากำลังหนึ่งของสารออกซิเจนไดค

3. การเปลี่ยนของมัธยันตร์ เป็นปฏิกิริยากำลังหนึ่งของสารออกซิเจน
4. สารพวกโอเลฟินถือว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน
5. อัตราการสลายตัวของโอเลฟิน เป็นกำลังหนึ่งของโอเลฟิน

จากเงื่อนไขเหล่านี้ทำให้สามารถเขียนกลไกของปฏิกิริยาดังนี้



โดย A = สารออกซิเจน
 B = :CH_2
 C = สารโอเลฟิน
 D = สารพาราฟิน + อโรมาติก

และได้สมการว่า

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2 AB \dots\dots\dots (3.1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 AB - k_3 BC \dots\dots\dots (3.2)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 AB + k_3 BC - k_4 C \dots\dots\dots (3.3)$$

ให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของ B อยู่ในสภาวะคงที่ (steady state) ; $\frac{dB}{dt} = 0$ จะได้

$$B = \frac{k_1 A}{k_2 A + k_3 C}$$

ข้อสมมุติฐานนี้ให้เหตุผลที่ว่า :CH_2 นี้จะเกิดปฏิกิริยาโดยเร็วจึงแทนค่าสมการ 3.4 ในสมการที่ 3.1 และ 3.3

$$\frac{-dA}{dt} = k_1 A + \frac{k_1 k_2 A^2}{k_2 A + k_3 C} \dots (3.5)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_4 C \dots (3.6)$$

จากสมการ 3.5 และ 3.6 กำจัดตัวแปรเวลาออกจะได้สมการ

$$\frac{-dC}{dt} = \left(\frac{k_2 A + k_3 C}{2k_2 A + k_3 C} \right) \left(1 - \frac{k_4 C}{k_1 A} \right) \dots (3.7)$$

กำหนดให้ $U = C/A \dots (3.8)$

$$UA + U = C \dots (3.9)$$

ดังนั้น $\frac{-dU}{dA} = \frac{1}{A} \left\{ \left(\frac{1 + K_1 U}{2 + K_1 U} \right) (1 - K_2 U) + U \right\} \dots (3.10)$

โดย $K_1 = k_3/k_2$
 $K_2 = k_4/k_1$

แก้สมการที่ 3.10 โดยการอินทิเกรชันและมีเงื่อนไขเริ่มต้นคือ

$$A = 1, \quad U = 0$$

$$\ln A = \frac{(K_1 - 2)}{\gamma} \ln \left(\frac{2 \alpha U + B - \gamma}{2 \alpha U + B - \gamma} \right) \left(\frac{B + \gamma}{B - \gamma} \right) - \frac{K_1}{2 \alpha} \ln (1 + \beta U + \alpha U^2) \dots (3.11)$$

$$\alpha = K_1 (1 - K_2)$$

$$\beta = K_1 - K_2 + 2$$

$$\gamma = \sqrt{(\beta^2 - 4 \alpha)}$$

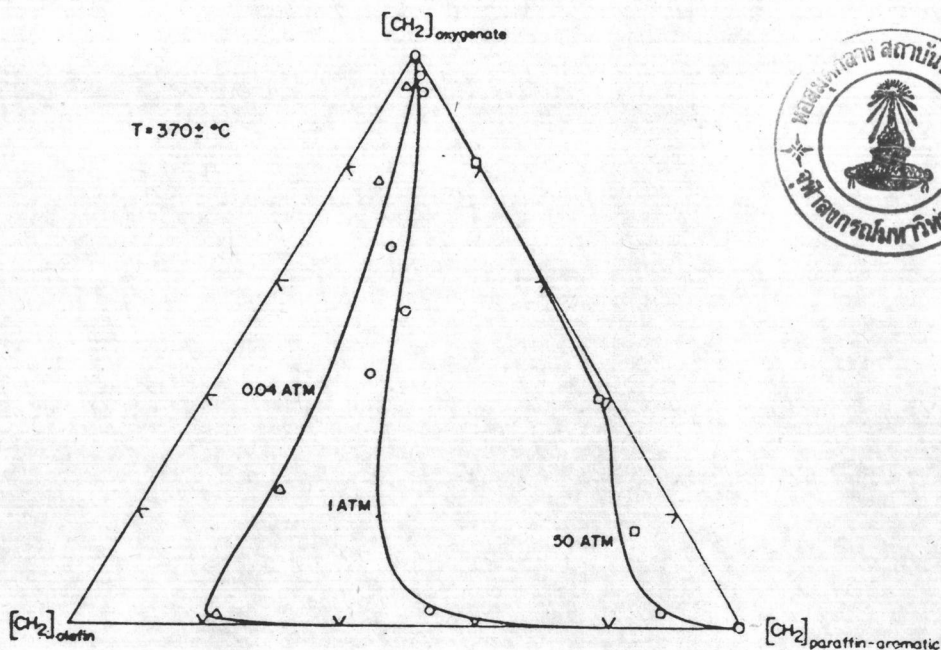
จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองโดยเปลี่ยนความดันต่าง ๆ ที่ 0.04, 1 และ 50 บรรยากาศ หาค่าตัวแปร K_1 และ K_2 ที่เหมาะสมโดยวิธีของ Marquardt สำหรับสมการที่ไม่ใช่สมการเส้นตรง (non-linear equation) ดังในตารางที่ 3.1 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลองและผลที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งจะเห็นว่าให้ผลที่ใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 3.1 การเปลี่ยนแปลงของเมทานอลเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส (11)

$P = 1 \text{ atm.}$ $K_1 = 2.77$ $K_2 = 1.97 \times 10^{-1}$					$P = 0.04 \text{ atm.}$ $K_1 = 2.64$ $K_2 = 2.47 \times 10^{-2}$				
$t \times 10^3$ sec	A obs	C obs.	D obs.	A calc.	$t \times 10^3$ sec	A obs.	C obs.	D obs.	A calc.
(0)	(1)	(0)	(0)	(1)	(0)	(1)	(0)	(0)	(1)
1.7	0.998	0.0003	0.0017	0.999	1.2	0.937	0.046	0.017	0.929
2.6	0.994	0.0049	0.0011	0.990	3.7	0.777	0.171	0.052	0.744
2.6	0.995	0.004	0.001	0.990	11.0	0.240	0.572	0.188	0.244
3.9	0.979	0.007	0.014	0.996	110.0	0.008	0.771	0.221	0.008
5.8	0.956	0.022	0.022	0.956	(S.E. = 0.019)				
7.5	0.983	0.010	0.007	0.980	$P = 50 \text{ atm.}$ $K_1 = 2.32 \times 10^3$ $K_2 = 5.70 \times 10^{-1}$				
26.0	0.660	0.215	0.125	0.622	$t \times 10^3$ sec	A obs.	C obs.	D obs.	A calc.
39.0	0.549	0.216	0.235	0.579	(0)	(1)	(0)	(0)	(1)
78.0	0.437	0.336	0.223	0.421	1.5	0.813	0.002	0.185	0.754
120.0	0.033	0.446	0.521	0.033	4.6	0.407	0.027	0.566	0.402
2800.0	0.0002	0.012	0.9878	0.005	13.9	0.171	0.076	0.753	0.214
(S.E. = 0.017)					110.0	0.030	0.117	0.853	0.026
(a) A = oxygenates; C = olefins;					(S.E. = 0.042)				
D = paraffins + aromatics									

และสิ่งที่น่าสนใจคือค่า $K_2 < K_3$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราการที่คาร์บอนแทรกเข้าไปในพันธะ C-H นั้นมีค่าน้อยกว่าการที่คาร์บอนเข้าไปในพันธะ C=C ในรูปที่ 3.6 แสดงสมดุลยศาสตร์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองและจากทฤษฎี

A kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons



รูปที่ 3.6 การเปรียบเทียบวิถีของปฏิกิริยา (reaction paths) การเปลี่ยนเมทานอลเป็นสารไฮโดรคาร์บอนจากการทดลองและจากทฤษฎี (11)

ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าคงที่ K_1 , K_2 นั้น Chang ได้อธิบายความสัมพันธ์นี้อย่างง่าย ๆ ในรูปของสมดุลการดูดซับ (sorption equilibria) โดยสมมุติให้อยู่ในรูปของแลงหม่าไอโซเทอม (Langmuire-isotherm) จะได้ว่า

$$K = \frac{k_i^o \theta_i}{k_j^o \theta_j} = K^o \left(\frac{b_j}{b_i} \right) \left(\frac{1 + b_i p}{1 + b_j p} \right)$$

โดยที่ k_i^o , k_j^o = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา i และ j

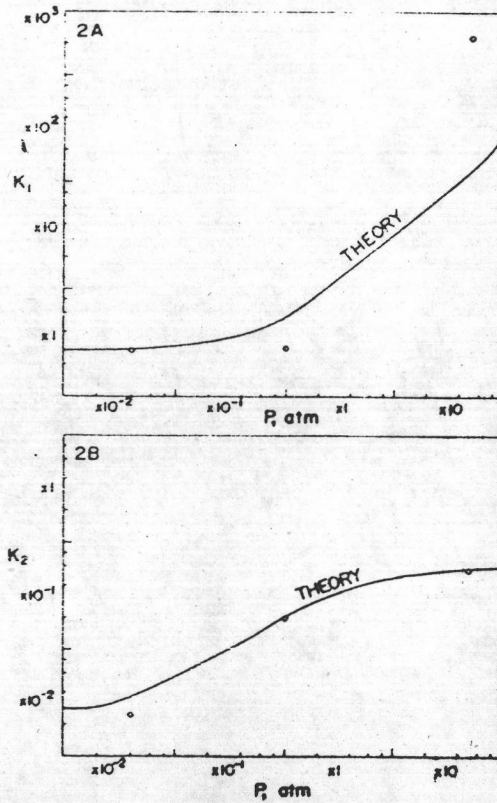
θ_i , θ_j = สัดส่วนของพื้นที่

b_i , b_j = สัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient)

มีหน่วยเป็น ต่อบรรยากาศ

p = ความดัน

จากการคำนวณโดยใช้แลงหม่าไอโซเทอมกับผลการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.7 ซึ่งจะเห็นว่าแลงหม่าไอโซเทอมจะพอดีดีกับค่า K_2 ส่วนในกรณีของ K_1 นั้นอาจมีผลเนื่องมาจากความสัมพันธ์ที่มีอันดับสูงกว่าของ K_1 กับความดัน



รูปที่ 3.7 แสดงค่าความดันขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ K_1 และ K_2 (11)

นอกจากนี้แล้ว Raul Mihall (15) ได้ทำแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ จาก MeOH เป็นสารโอลิฟิน โดยมีขั้นตอนในการสร้างแบบจำลองดังต่อไปนี้

1. สร้าง Stoichiometric Matrix ของสารที่พบจากการทดลองในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ค่า Stoichiometric Matrix A (15)

no.	molecular species	C	H	O
1.	H ₂	0	2	0
2.	CO	1	0	1
3.	CO ₂	1	0	2
4.	CH ₄	1	4	0
5.	C ₂ H ₆	2	6	0
6.	C ₃ H ₈	2	4	0
7.	C ₃ H ₆	3	8	0
8.	C ₃ H ₄	3	6	0
9.	C ₂ H ₁₀	4	10	0
10.	C ₂ H ₈	4	8	0
11.	C ₂ H ₁₂	5	12	0
12.	C ₂ H ₁₀	5	10	0
13.	C	1	0	0
14.	CH ₃ OH	1	4	1
15.	CH ₃ OCH ₃	2	6	1
16.	H ₂ O	0	2	1

2. ชุดของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่เป็นอิสระต่อกันถูกเลือกดังในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ชุดของปฏิกิริยาที่ไม่ขึ้นกับเส้นตรง (Linear Independent Reactions) (15)

no.	reaction
1.	$2\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2.	$2\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
3.	$5\text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_{10}$
4.	$2\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_4\text{H}_{10}$
5.	$3\text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{C}_3\text{H}_8$
6.	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}$
7.	$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_{12}$
8.	$3\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CH}_4 = 2\text{C}_4\text{H}_{10}$
9.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4 = \text{C}_3\text{H}_8$
10.	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CH}_3\text{OH} = 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2$
11.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OH} = 2\text{CH}_4 + \text{CO}$
12.	$2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$
13.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_8$

3. คัดและต่อเติมขั้นตอนกลไกต่าง ๆ จากการค้นคว้าทางด้านเอกสารและจากการสังเกตจากการทดลอง

4. ชุดของตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสมกับข้อมูลจากการทดลองโดยใช้เทคนิคเรื่อง Nonlinear optimization

และจากผลการทดลองได้หาค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ต่าง ๆ โดยวิธีของ Fletcher ซึ่งปรับปรุงจากวิธีของ Marquardt สำหรับสมการที่ไม่ใช่เส้นตรงดังตารางที่ 3.4 และในตารางที่ 3.5 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ต่าง ๆ ซึ่งแสดงให้เห็นปฏิกิริยาคาร์บินและ

จลนพลศาสตร์กำลังหนึ่งของการเปลี่ยนสารโอลิฟินเป็นพาราฟิน

ตารางที่ 3.4 แสดงแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (15)

no.	reaction	reaction rate	kinetic parameters
1	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$v_r = k_1(\text{CH}_3\text{OH})^2$ $v_r' = k_{-1}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)(\text{H}_2\text{O})$	$K = 2.71$
2	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow 2:\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$v_r = k_2(\text{CH}_3\text{OCH}_3)$	$k_2 = 6.05 \text{ 1/s}$
3	$:\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$v_r = k_3(:\text{CH}_2)(\text{CH}_3\text{OH})$	$k_3 = 3.2 \times 10^4 \text{ L/mol s}$
4	$:\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{OH}$	$v_r = k_4(:\text{CH}_2)(\text{CH}_3\text{OCH}_3)$	$k_4 = 2.89 \times 10^4 \text{ L/mol s}$
5	$:\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$v_r = k_5(:\text{CH}_2)(\text{CH}_3\text{OCH}_3)$	$k_5 = 1.2 \times 10^4 \text{ L/mol s}$
6	$:\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	$v_r = k_6(:\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$	$k_6 = 5.05 \times 10^4 \text{ L/mol s}$
7	$:\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	$v_r = k_7(:\text{CH}_2)(\text{C}_3\text{H}_6)$	$k_7 = 5.05 \times 10^4 \text{ L/mol s}$
8	$:\text{CH}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}$	$v_r = k_8(:\text{CH}_2)(\text{C}_4\text{H}_8)$	$k_8 = 1.2 \times 10^4 \text{ L/mol s}$
9	$:\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	$v_r = k_9(:\text{CH}_2)(\text{H}_2)$	$k_9 = 2.36 \times 10^4 \text{ L/mol s}$
10	$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightleftharpoons[-A^-]{+A^+H^+} \text{C}_2^+\text{H}_4$	$v_r = k_{10}(\text{C}_2\text{H}_4)$ $v_r' = k_{-10}(\text{C}_2^+\text{H}_4)$	$k_{10} = 0.111 \text{ 1/s}$ $K = 0.0302$
11	$\text{C}_3\text{H}_6 \xrightleftharpoons[-A^-]{+A^+H^+} \text{C}_3^+\text{H}_6$	$v_r = k_{11}(\text{C}_3\text{H}_6)$ $v_r' = k_{-11}(\text{C}_3^+\text{H}_6)$	$k_{11} = 0.388 \text{ 1/s}$ $K = 0.105$
12	$\text{C}_4\text{H}_8 \xrightleftharpoons[-A^-]{+A^+H^+} \text{C}_4^+\text{H}_8$	$v_r = k_{12}(\text{C}_4\text{H}_8)$ $v_r' = k_{-12}(\text{C}_4^+\text{H}_8)$	$k_{12} = 0.813 \text{ 1/s}$ $K = 0.221$
13	$\text{C}_5\text{H}_{10} \xrightleftharpoons[-A^-]{+A^+H^+} \text{C}_5^+\text{H}_{10}$	$v_r = k_{13}(\text{C}_5\text{H}_{10})$ $v_r' = k_{-13}(\text{C}_5^+\text{H}_{10})$	$k_{13} = 0.813 \text{ 1/s}$ $K = 0.221$
14	$\text{C}_n^+\text{H}_{2n+1} + \text{C}_m\text{H}_{2m} \xrightleftharpoons[-A^-H^+]{+A^+} \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{C}_m\text{H}_{2m-2}$	$v_r = k_{14}(\text{C}_n^+\text{H}_{2n+1})(\text{C}_m\text{H}_{2m})$	$k_{14} = 80.0 \text{ L/mol s}$
15	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$v_r = k_{15}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2)$	$k_{15} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ L/mol s}$
16	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	$v_r = k_{16}(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{H}_2)$	$k_{16} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ L/mol s}$
17	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$v_r = k_{17}(\text{C}_4\text{H}_8)(\text{H}_2)$	$k_{17} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ L/mol s}$
18	$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$	$v_r = k_{18}(\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{H}_2)$	$k_{18} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ L/mol s}$
19	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$v_r = k_{19}(\text{C}_2\text{H}_4)$	$k_{19} = 0.495 \text{ 1/s}$
20	$\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$v_r = k_{20}(\text{C}_3\text{H}_6)$	$k_{20} = 0.813 \text{ 1/s}$
21	$\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}_4$	$v_r = k_{21}(\text{C}_4\text{H}_8)$	$k_{21} = 2.23 \text{ 1/s}$
22	$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	$v_r = k_{22}(\text{CH}_3\text{OH})$ $v_r' = k_{-22}(\text{CO})(\text{H}_2)^2$	$K_{22} = 0.495 \text{ 1/s}$ $K = 7.0 \times 10^4 \text{ (mol/L)}^2$
23	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$v_r = k_{23}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})$	$k_{23} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ L/mol s}$
24	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}$	$v_r = k_{24}(\text{C}_2\text{H}_4)$	$k_{24} = 0.111 \text{ 1/s}$
25	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	$v_r = k_{25}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2)$	$k_{25} = 2.67 \times 10^{-3} \text{ L/mol s}$
26	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	$v_r = k_{26}(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{H}_2)$	$k_{26} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ L/mol s}$
27	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$v_r = k_{27}(\text{C}_4\text{H}_8)(\text{H}_2)$	$k_{27} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ L/mol s}$

ตารางที่ 3.5 แสดงอัตราส่วนพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ (15)

no.	kinetic parameters ratios	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	global val
1.	(carbene addition to C=C of olefin C _i)/ (carbene insertion into C-H of CH ₃ OH)	1.58	1.58	0.375	-	2.77
2.	(carbene addition to C=C of olefin C _i)/ (carbene insertion into C-H of CH ₃ OCH ₃)	1.24	1.24	0.294	-	
3.	(olefins conversion to paraffins)/ (carbene generation)	0.018	0.064	0.134	0.134	0.197
4.	(protonated species generation)/ (protonated species consumption)	0.0014	0.0047	0.0100	0.0100	-
5.	(olefins conversion to paraffins)/ (molecular hydrogenation)	1330.	776.	1620.	1620.	-
6.	(hydrogenolysis C ₂)/ (demethanization C ₃)	0.053	-	-	-	-
7.	(demethanization)/ (olefins conversion to paraffins)	-	1.27	1.0	2.74	-

° Chang (1980).