



บทที่ 3

การแตกสลายโมเลกุลด้วยความร้อน

วัตถุดิบที่สำคัญชนิดหนึ่งในการผลิตโอเลฟินส์ก็คือแก๊สปิโตรเลียมเหลว การที่โรงงานจะเลือกแก๊สปิโตรเลียมเหลวเป็นวัตถุดิบในกระบวนการแตกโมเลกุลหรือไม่นั้น จะต้องพิจารณาถึง แหล่งวัตถุดิบที่จะป้อนให้กับโรงงาน , ราคาของแก๊สปิโตรเลียมเหลวที่จะซื้อเมื่อเทียบกับวัตถุดิบอื่นๆ , สารที่เป็นผลพลอยได้ รวมไปถึงการตลาดของผลิตภัณฑ์ด้วยการทำกระบวนการแตกโมเลกุลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ มักจะขึ้นกับชนิดหรือองค์ประกอบของวัตถุดิบ, อุณหภูมิ, ความดันที่ใช้ในกระบวนการ และ เวลาที่สารเข้าทำปฏิกิริยา (residence time)

องค์ประกอบหนึ่งที่สำคัญมาก ซึ่งจะบอกถึงผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ อัตราส่วนผสมของสารที่ใช้เป็นวัตถุดิบ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการแตกโมเลกุลเท่าๆกัน แล้ววัตถุดิบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่ามีแนวโน้มจะแตกตัวได้ง่ายกว่า ความรุนแรงของปฏิกิริยาคัดโดยอุณหภูมิด้านแก๊สออกจากชุดความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์จะต่ำกว่า วัตถุดิบที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลพลอยได้หลายๆชนิด การแตกตัวของอีเทนและ โพรเพนจะให้ผลพลอยได้ต่ำกว่าแก๊สชนิดอื่น ตารางที่ 3.1 จะแสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสิ่งป้อนต่างๆ

ตารางที่ 3.1 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสิ่งป้อนต่างๆ [37]

Feedstock	Product (in pounds/100 pounds feedstock)				
	Ethylene	Propylene	Butadiene	BTX	Other
Ethane	82.3	1.8	2.6	0.7	12.6
Propane	43.7	21.2	4.1	4.8	26.2
Butane	42.2	14.6	3.9	4.8	34.5
Light naphtha	29.3	14.4	4.0	13.8	38.5
Full-range naphtha	27.2	12.8	4.5	11.3	44.2
Gas oil	25.0	12.4	4.8	11.2	46.6
Crude oil	25.2	8.3	3.5	15.3	47.7

3.1 ลักษณะของปฏิกิริยาทั่วไป

การแตกโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนเบา จะพิจารณาที่สภาวะสมดุลก่อน สำหรับการแตกตัวของแก๊สเอเทนปฏิกิริยาหลักอธิบายได้โดยสมการเดียว



สำหรับการแตกโมเลกุลของโพรเพน จะมีปฏิกิริยาหลัก 2 ปฏิกิริยา ที่สำคัญ ได้แก่



ปัจจุบันเราทราบว่า การแตกโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนเบาไม่ได้มีขั้นตอนง่ายดังกล่าว แต่มีสารที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาข้างเคียงมากมาย ไรซ์ (Rice) และ เฮอร์ตเฟล (Herzfeld) [52] เสนอว่า ปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลจะเกิดโดยกลไกของเรดิคัลอิสระ (free radical) มีผู้พิสูจน์ทฤษฎีนี้ในปี ค.ศ. 1962 จากทฤษฎีนี้ ปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของเรดิคัลอิสระอย่างมาก แต่มีการตั้งสมมติฐานว่าปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลอยู่ในสภาวะสมดุล (steady state) ซึ่งนำไปสู่การสรุปที่ผิดพลาด ลักษณะของปฏิกิริยาของเรดิคัลอิสระจะรวดเร็วมาก บางครั้งก็ใกล้เคียงกับความถี่ของการชนของแก๊สเลยทีเดียว ด้วยเหตุผลอันนี้ปฏิกิริยาจะมีระดับความเข้มข้นของเรดิคัลอิสระเข้าใกล้สภาวะสมดุลอย่างรวดเร็ว (pseudoequilibrium concentration of free radical) ระดับของความเข้มข้นดังกล่าวจะขึ้นกับอุณหภูมิ ตารางที่ 3.2 แสดงความเข้มข้นของเรดิคัลอิสระในการทำการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนของอีเทนและโพรเพน

ตารางที่ 3.2 แสดงความเข้มข้นของแรดดิคัลอิสระที่ทางออกของเครื่อง
ปฏิบัติการเคมีในการแตกโมเลกุลของอีเทนและโพรเพน

Radical	Ethane pyrolysis (concentration, mol L ⁻¹)	Propane pyrolysis (concentration, mol L ⁻¹)
H	10 ^{-8.3}	10 ^{-9.3}
CH ₃	10 ^{-8.3}	10 ^{-7.7}
C ₂ H ₃	10 ^{-6.6}	10 ^{-7.0}
C ₂ H ₅	10 ^{-6.7}	10 ^{-7.7}
C ₃ H ₃	10 ^{-7.9}	10 ^{-6.4}
1-C ₃ H ₇	N.S.	10 ^{-9.3}
2-C ₃ H ₇	N.S.	10 ^{-8.0}
C ₄ H ₇	10 ^{-6.6}	10 ^{-7.4}
1-C ₄ H ₉	10 ^{-10.3}	N.S.
2-C ₄ H ₉	N.S.	10 ^{-10.6}



สำหรับปฏิกิริยาการแตกตัวได้มีการแบ่งกลุ่มปฏิกิริยาเนื้อเดียว
(Homogeneous) โดยทั่วไปเป็น 3 กลุ่ม ที่มีแรดดิคัลอิสระเข้ามาเกี่ยวข้อง

1. ปฏิกิริยาการแยกโมเลกุลและการเข้าร่วมของโมเลกุล (Scission and Coupling) การแยกโมเลกุลจะได้คู่ของแรดดิคัลอิสระ ปฏิกิริยานี้จะใช้พลังงานสูง ฉะนั้นการแตกโมเลกุลจึงต้องการอุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาการรวมตัว (coupling) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับและแทบจะไม่ต้องการพลังงานกระตุ้นเลย พิจารณาโดยรวมแล้วปฏิกิริยาทั้งสองนี้ทำให้ความเข้มข้นของแรดดิคัลอิสระที่ใกล้สภาวะสมดุล ขึ้นกับอุณหภูมิ

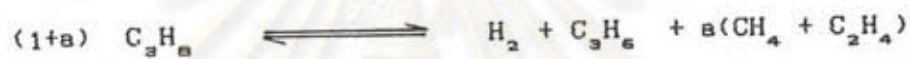
2. ปฏิกิริยาการจับไฮโดรเจน (Hydrogen Abtraction) ปฏิกิริยานี้แรดดิคัลอิสระจะได้รับไฮโดรเจนจากโมเลกุลและโมเลกุลเดิมจะกลับกลายเป็นแรดดิคัลอิสระตัวใหม่ ปฏิกิริยาย้อนกลับก็เหมือนเดิมต้องการพลังงานกระตุ้นต่ำ ปฏิกิริยานี้ทำให้ความเข้มข้นของแรดดิคัลอิสระที่สภาวะใกล้สมดุลกระจายออกไป

3. ปฏิกิริยาการแตกสลายตัวและการรวมตัว (Decomposition and Addition) การแตกตัวของโมเลกุลเดี่ยวของแรดดิคัลอิสระจะทำให้เกิดโอเลฟินส์และแรดดิคัลอิสระเล็กอีกตัวหนึ่ง มักจะเป็นแรดดิคัลของไฮโดรเจน(H.) พลังงานกระตุ้นอยู่ในราว 30-40 กิโลแคลอรี/โมล การเติมแรดดิคัลของแรดดิคัลอิสระเล็กเข้าไปในโมเลกุล

ของโอเลฟินส์จะทำให้ได้แรดดิคัลอิสระที่ใหญ่ขึ้น พลังงานกระตุ้นอยู่ในราว 1-2 กิโลแคลลอรี่/โมล สำหรับการเติมแรดดิคัลอิสระของไฮโดรเจน และ 7-9 กิโลแคลลอรี่/โมล สำหรับการเติมแรดดิคัลอิสระของหมู่เมธิล ปฏิกริยาการแตกตัวไปข้างหน้ามักจะทำให้เกิดโอเลฟินส์ ส่วนปฏิกริยาย้อนกลับมักจะเป็นปฏิกริยายับยั้ง (inhibition)

3.2 การทำการแตกโมเลกุลของโพรเพนด้วยความร้อน [52]

การทำการทดลองในช่วงต้นๆคือก่อนปี ค.ศ. 1960 มักจะเป็นระบบไม่ต่อเนื่อง (static) ใช้ควอตซ์เป็นวัสดุเครื่องมือ ไรซ์ (Rice) และ คณะ [53] เป็นผู้เสนอกลไกแบบแรดดิคัลอิสระเป็นคนแรก ลีทาร์ด (Leathard) และ เพอเนล (Purnell) หาความสัมพันธ์เชิงมวลที่อุณหภูมิ 510-560 °C จะได้ว่า



a เป็นสัมประสิทธิ์ของสมการขึ้นกับอุณหภูมิไม่ขึ้นกับความดัน และที่อัตราการเปลี่ยนต่ำ (low conversion) น้อยกว่า 0.1 % ปรากฏการณ์การเกิดปฏิกริยายับยั้ง (self inhibition) จะสำคัญ

ระยะต่อมากการทดลองเป็นแบบการไหลต่อเนื่องในท่อ (Tubular flow reactor) ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญที่ได้จากการแตกโมเลกุลคือ มีเทน, เอทิลีน, ไฮโดรเจน โพรพิลีนและ อีเทน อาจมีบิวเทนบ้าง ที่อัตราการสลายตัวสูงกว่า 40 % จะเกิดเอทิลีนมาก อันดับของปฏิกริยาเป็น 3/2 เลดเลส (Laidles) และ คณะ หาค่า $A = 5.5 \times 10^{13}$ พลังงานกระตุ้น $E_a = 51,500$ แคลลอรี่/โมล

ในระบบที่อุณหภูมิไม่คงที่ (nonisothermal pyrolysis) ระหว่าง 800-1000 °C ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องจะไม่สามารถใช้เวลาที่เข้าทำปฏิกริยาสั้นๆ จึงจำเป็นต้องใช้ไนโตรเจน (N_2) มาทำให้เจือจาง เพื่อที่จะศึกษาจลนศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกริยา (primary kinetic) อันดับของปฏิกริยาจะอยู่ระหว่าง 1 ถึง 1.2 ค่าสัมประสิทธิ์ของปฏิกริยารวม

$$K_{\text{overall}} = 2.4 \times 10^{11} \exp(-52,100 / RT_{\text{max}}) \text{ วินาที}^{-1}$$

บัคเคนส์(Buckens) และ โฟรเมนต์(Froment) ศึกษาปฏิกิริยาที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 625-850 °ซ เขาสรุปว่าเมื่ออัตราการสลายตัวเพิ่มขึ้น พลังงานกระตุ้นจะเพิ่มขึ้น โพรพิลีนจะลดอัตราการสลายตัวของ โพรเพนและลดผลได้(yield) ของเอทิลีนและบิวทะ ไดอิน ขณะที่เพิ่มผลได้ของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่เพนเทนขึ้นไป (C₅₊) พลังงานกระตุ้นอยู่ระหว่าง 50,000-70,000 แคลลอรี่/โมล

ตารางที่ 3.3 แสดงรูปแบบทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกตัวของโพรเพนและข้อมูลของอัตราเร็วของปฏิกิริยา

Reactions	A (s ⁻¹) or (kmol ⁻¹ M ³ s ⁻¹)	E (cal/mol)
C ₃ H ₈ → C ₂ H ₄ + CH ₄	1.6 × 10 ⁹	44 000
C ₃ H ₈ → C ₃ H ₆ + H ₂	1.4 × 10 ⁹	44 000
2C ₃ H ₈ → C ₇ H ₆ + C ₄ H ₁₀	2.2 × 10 ⁹	54 000
2C ₃ H ₈ → C ₃ H ₆ + C ₂ H ₆ + CH ₄	1.1 × 10 ⁹	48 000
C ₃ H ₈ + C ₂ H ₄ → C ₃ H ₆ + C ₂ H ₆	3.0 × 10 ¹⁰	40 000
C ₂ H ₆ → H ₂ + C ₂ H ₄	8.0 × 10 ¹³	60 000
2C ₂ H ₆ → C ₂ H ₄ + 2CH ₄	4.0 × 10 ¹²	67 000
2C ₃ H ₈ → 3C ₂ H ₄	1.3 × 10 ¹⁰	50 000
C ₃ H ₆ + H ₂ → C ₂ H ₄ + CH ₄	1.0 × 10 ¹⁵	60 000
C ₃ H ₆ → C ₂ H ₂ + CH ₄	1.4 × 10 ¹⁰	50 000
C ₂ H ₄ + H ₂ → C ₂ H ₆	1.0 × 10 ¹⁴	52 000
C ₂ H ₄ → C ₂ H ₂ + H ₂	6.0 × 10 ¹³	76 000
3C ₂ H ₄ → 2C ₃ H ₆	1.3 × 10 ¹¹	45 000
2C ₂ H ₂ → C ₄ Product	6.0 × 10 ¹³	45 000
C ₂ H ₂ + 2H ₂ O → 2CO + 3H ₂	3.5 × 10 ¹¹	62 000
C ₂ H ₂ + C ₃ H ₆ → C ₅ product	9.0 × 10 ¹⁶	64 000

ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 °ซ การสลายตัวของเอทิลีนและโพรพิลีนไปเป็นอัลลีน (allene), โพรพีน(propyne) และ อะเซทิลีน (acetylene) จะมีความสำคัญ

3.2.1 ผลของแก๊สอื่นต่อการแตกโมเลกุลของโพรเพน

แก๊สผสมโพรเพน-โพรพิลีน

แก๊สผสมของโพรเพน-โพรพิลีนจะทำให้เกิดบิวทีน (butene-1) พบว่า ถ้ามีโพรพิลีนน้อยจะมีบิวทีน (butene-1) น้อย ในทางกลับกันแก๊สผสมที่มีโพรพิลีนมาก ก็จะมีบิวทีน (butene-1) มาก ระบบจะเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ที่อุณหภูมิ 1100 °C ใน กวอตซ์ พิจารณาปฏิกิริยา



โพรเพนจะเร่งการสลายตัวของโพรพิลีน ฮารากุชิ (Haraguchi) และ คณะ ศึกษาปฏิกิริยานี้ที่ 820-940 °C พบว่าโพรเพนจะช่วยเร่งการสลายโพรพิลีนโดยลด ค่าพลังงานกระตุ้นของ C_3H_6 จาก 60,700 ไปเป็น 52,800 แคลลอรี่/โมล ในทาง กลับกันโพรพิลีนจะไปห้ามการสลายตัวของโพรเพน เคอเชนเบอม (Kerchenbaum) และ มาร์ติน (Martin) ก็ยืนยันการยับยั้งการสลายตัวของโพรเพนโดยโพรพิลีน

แก๊สผสมอื่นๆ

แก๊สเฉื่อย แก๊สพวงอีเลียม, อาร์กอน, ไนโตรเจน ไม่มีผลต่ออัตราการสลาย ตัวของโพรเพน สารเหล่านี้จะใช้เพื่อให้ได้โพรเพนความเข้มข้นต่ำในสิ่งป้อน (feed) เพื่อให้มีอัตราการสลายตัวต่ำ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก็ไม่มีผลต่ออัตราการสลายตัวของ โพรเพนเช่นกัน

ออกซิเจน แก๊สออกซิเจนจะเร่งปฏิกิริยาอย่างมากถ้าระบบไม่ใช่ระบบปิด ที่อัตราส่วนนี้แผ่วต่อปริมาตรสูง ออกซิเจนจะหน่วงอัตราเร็วของปฏิกิริยาการสลายตัวของ โพรเพน เบนสัน (Benson) [54] ว่า ร้อยละ 0.2 ของออกซิเจนในอาร์กอนไม่มีอิทธิ พลต่อรูปแบบของการเลือกผลิตภัณฑ์ที่ได้ (selectivity)

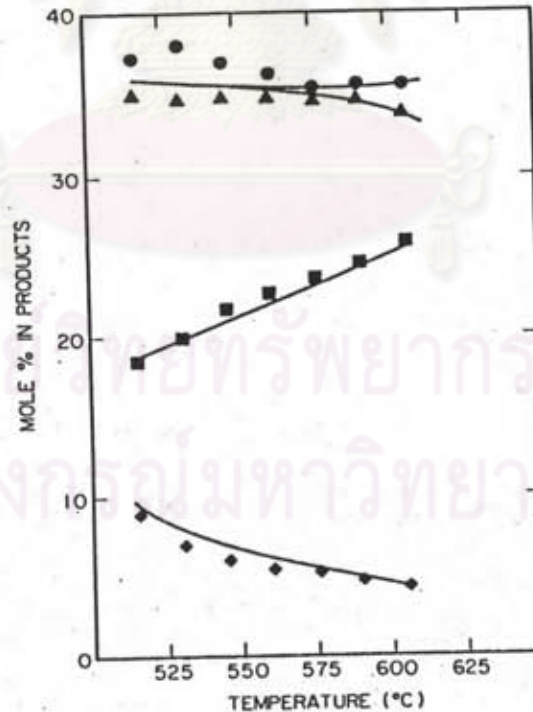
ไฮโดรเจน คูนูกิ(Kunugi)และ คณะ [55] ไฮโดรเจนเร่งการสลายตัวของโพรเพนและเพิ่มสัดส่วนการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์(selectivity)มีเทน และ อีเทน

ไอน้ำ ไอน้ำจะเร่งการสลายตัวของโพรเพน แต่ไม่ทำให้ออกซิเจนเออร์เรียต(Herriot) [56] แสดงให้เห็นว่า H_2S จะป้องกันการเร่งปฏิกิริยาโดยไอน้ำ

3.3 การทำการแตกโมเลกุลของบิวเทนด้วยความร้อน

กลไกของปฏิกิริยายังเป็นแบบแรดดิคัลอิสระอยู่ ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญที่ได้จากการสลายตัวของนอร์มัลบิวเทน คือ มีเทน , อีเทน , เอทิลีน และโพรพิลีน ส่วนผลิตภัณฑ์รองลงมาคือ ไฮโดรเจน และบิวทีน (tran-2-butene, 1-butene, cis-2-butene) ปริมาณของมีเทนและโพรพิลีนที่ได้จะใกล้เคียงกัน และอัตราส่วนของสารทั้งสองไม่ขึ้นกับอุณหภูมิมากนัก ขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณของเอทิลีนจะเพิ่มขึ้นและอีเทนจะลดลง

รูปที่ 3.1 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง



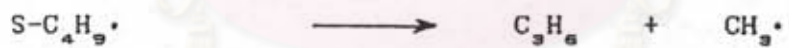
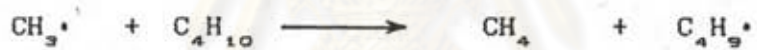
รูปที่ 3.1 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลของนอร์มัลบิวเทน เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป: ● มีเทน; ▲ โพรพิลีน; ■ เอทิลีน; ◆ อีเทน

ไรซ์ (Rice) (1931) [57] เสนอว่า การแตกโมเลกุลของนอร์มัลบิวเทน เป็นกลไกแบบเรดิคัลอิสระ กลไกที่เป็นไปได้แสดงดังต่อไปนี้

Initiation



Propagation



Termination



อันดับของปฏิกิริยาการแตกตัวของนอร์มัลบิวเทนจะเท่ากับ 1.5 ± 0.05 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่ได้เคลือบทองมาก่อน และ 1.51 ± 0.03 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีสภาวะของผิวเป็นกรด (acid reactor) ค่าพลังงานกระตุ้นอยู่ในราว 38-75 กิโลแคลลอรี่/โมล แต่จากการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ที่เคลือบด้วยทอง (acid treat gold reactor) ค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 63.3 กิโลแคลลอรี่/โมล และค่าความถี่ของอาร์เรเนียส (Arrhenius frequency factor) จะเท่ากับ 2.4×10^{16} ชม.^{1/2}/โมล^{1/2} วินาที ในการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์ที่เคลือบทองนี้ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญคือ มีเทน, โพรพิลีน เอทิลีนและอีเทน เกิดบิวทีนน้อยกว่าร้อยละ 2 ของผลิตภัณฑ์

3.3.1 บทบาทของบิวทิลแรดดิคัลปฐมภูมิและทุติยภูมิ (Primary and Secondary butyl radical)

ในการทดลองที่มีการแตกโมเลกุลของนอร์มัลบิวเทนเพียงเล็กน้อย ปฏิกิริยาข้างเคียงแทบไม่ต้องคำนึงถึง แต่ในทางอุตสาหกรรมเมื่ออัตราการแตกตัวมากขึ้นจะต้องคำนึงถึงปฏิกิริยาข้างเคียง (secondary reaction) รวมถึงผลจากบิวทิลแรดดิคัลปฐมภูมิและทุติยภูมิ (primary and secondary butyl radical) พบว่าในการทำปฏิกิริยาการแตกโมเลกุล เมื่อปล่อยให้ชั้นของคาร์บอนที่ผิวของพื้นที่ถ่ายเทความร้อนเหมาะสมแล้ว ปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุด (chain termination) จะลดลงและอัตราการแตกตัวของนอร์มัลบิวเทนจะเข้าสู่สภาวะสมดุล (steady state) กลไกของการแตกตัวเดิมมี 13 ขั้น แต่ คอร์โคแรน (Corcoran) ได้เพิ่มอิทธิพลของปฏิกิริยาข้างเคียง (secondary reaction) และผลของแรดดิคัลปฐมภูมิและทุติยภูมิ (primary and secondary radical) เข้าไปเป็นกลไก 24 ขั้นตอน ดังตารางที่ 3.4

3.3.2 บทบาทของออกซิเจนในการแตกโมเลกุลของนอร์มัลบิวเทน

ออกซิเจนปริมาณเพียงเล็กน้อยในแก๊สขาเข้า ก็มีผลต่อการแตกตัวของนอร์มัลบิวเทน ดังรูปที่ 3.2 เพียง 2-3 ส่วนในล้านของออกซิเจน ก็ทำให้อัตราการสลายตัวของนอร์มัลบิวเทนลดลงอย่างชัดเจน การทดลองที่มีออกซิเจนอยู่ 7 ส่วนในล้านส่วนจะลดปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุล คือ มีเทน, อีเทน, เอทิลีน และโพรพิลีน ลงประมาณ 70 % เทียบกับกรณีที่ไม่มีออกซิเจน อย่างไรก็ตามพบว่าออกซิเจนเพิ่มขึ้นสารพวกบิวทีน บิวทอะไดอิน (1-butene, tran-2-butene, 1,3-butadiene)

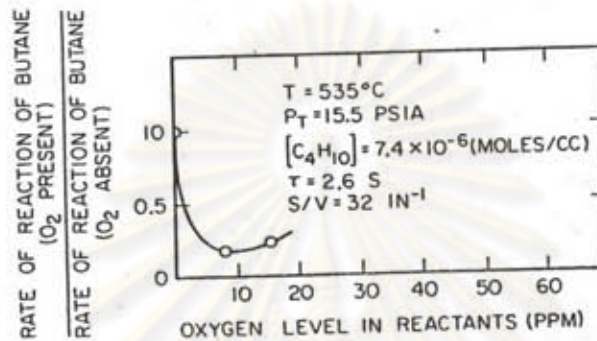
ตารางที่ 3.4 แสดงกลไกของการแตกตัวของนอร์มัลบิวเทน [37]

Elementary step ^a		Preexponential (s ⁻¹ or M ⁻¹ s ⁻¹)	Activation energy (kcal/mol)
1. Butane	→ ET + ET	5.0E 15	81.0
2. Butane	→ ME + PR	5.0E 15	85.0
3. ET + butane	→ 2-BU + ethane	3.0E 10	20.1
4. ET + butane	→ 1-BU + ethane	9.0E 10	22.8
5. ME + butane	→ 2-BU + methane	5.0E 10	18.2
6. ME + butane	→ 1-BU + methane	1.0E 11	20.9
7. ET	→ ethylene + H	1.7E 13	40.5
8. H + butane	→ 2-BU + H ₂	1.0E 12	14.0
9. H + butane	→ 1-BU + H ₂	1.3E 12	16.7
10. PR	→ propylene + H	2.6E 14	37.8
11. PR	→ ethylene + ME	2.0E 13	28.0
12. 1-BU	→ ethylene + ET	2.0E 13	24.0
13. 1-BU	→ 1-butene + H	2.6E 14	38.0
14. 2-BU	→ propylene + ME	2.0E 13	26.0
15. 2-BU	→ 2-butene + H	2.6E 14	37.5
16. ET + ET	→ butane	1.6E 09	0.0
17. ET + ET	→ ethane + ethylene	2.5E 08	0.0
18. ME + ME	→ ethane	2.0E 09	0.0
19. H + ethylene	→ ET	1.0E 10	0.5
20. ET + ethylene	→ 1-BU	5.0E 06	2.0
21. ME + ethylene	→ PR	1.0E 07	2.0
22. ME + propylene	→ 2-BU	1.0E 07	2.0
23. H + propylene	→ PR	6.0E 09	0.5
24. ME + ET	→ propane	2.0E 09	0.0

^a Radical designations: ME, methyl; ET, ethyl; PR, propyl; 1-BU, 1-butyl; 2-BU, 2-butyl.

และน้ำจะเพิ่มขึ้น ซึ่งยังไม่เป็นที่เข้าใจว่าทำไมจึงมีการเกิดบิวทีนมากขึ้น ในกรณีที่มีออกซิเจนทางที่เป็นไปได้กรณีหนึ่งก็คือเกิดปฏิกิริยาระหว่างบิวทิลแรดดิคัลปฐมภูมิหรือ ทุติยภูมิ

(primary or secondary butyl radical) กับออกซิเจน ออกซิเจนอาจมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้น (initiation) และสิ้นสุด (termination) ในปฏิกิริยาลูกโซ่ หรือออกซิเจนอาจจะทำปฏิกิริยากับหมู่แรดดิคัลอัลคิล ซึ่งเป็นการปิดปฏิกิริยาลูกโซ่ที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์จากการแตกโมเลกุล



รูปที่ 3.2 แสดงอัตราการสลายตัวของบิวเทนเป็นฟังก์ชันกับระดับของออกซิเจนในตัวทำปฏิกิริยาที่ 535 °ซ [37]

3.4 การทำการแตกโมเลกุลของไอโซบิวเทนด้วยความร้อน [58]

การแตกสลายโมเลกุลของไอโซบิวเทนด้วยความร้อนจะได้ผลิตภัณฑ์สำคัญ 4 ตัวคือ ไอโซบิวทีนและไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาหนึ่ง โพรพิลีนและมีเทนจากอีกปฏิกิริยาหนึ่ง ผลพลอยได้ที่สำคัญคือ เอทิลีน, อีเทน, โพรเพน, บิวทีน (butene-1), บิวทาไดอีน (1,3 butadiene), 2-เมทิล-1-บิวทีน (2-methyl-1-butene) และสารเอโรมาติก

การศึกษาตัวไอโซบิวเทนส่วนใหญ่จะเป็นระบบแบบนิ่ง (static system) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 620 °ซ

กลไกของปฏิกิริยาเป็นที่ยอมรับกันว่าเกิดแบบปฏิกิริยาลูกโซ่ของแรดดิคัลอิสระ กลไกดังกล่าวประกอบด้วย

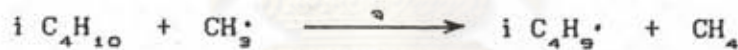
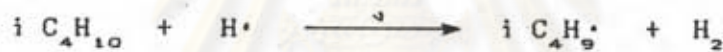
ขั้นเริ่มต้น ซึ่งได้มาจากการแตกของพันธะ C-C



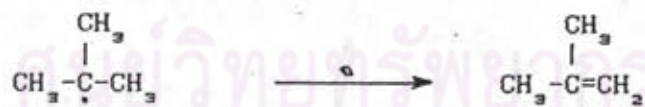
ขั้นการรวมแรดิคัลจากปฏิกิริยา



ขั้นการจับแรดิคัลของไฮโดรเจน (hydrogen abstraction) จะดึง $\text{H}\cdot$ มาทำเป็นแรดิคัลที่ตัวใหญ่ขึ้นแต่ไม่เสถียร



ขั้นการแตกตัวของแรดิคัล (radical decomposition) จะทำให้เกิดโอเลฟินส์และนำไปสู่ การเติบโตของปฏิกิริยาลูกโซ่ (chain propagation)



การรวมสมการ ง กับ ฉ และสมการ จ กับ ช จะได้สมการหลักที่ให้ผลิตภัณฑ์สำคัญ 4 ตัว คือ



กลไกโดยละเอียดเสนอโดย บัคเคน(Bucken) และ โฟรเมน(Froment) (1971)

3.4.1 ผลของอัตราการเปลี่ยนและอุณหภูมิ

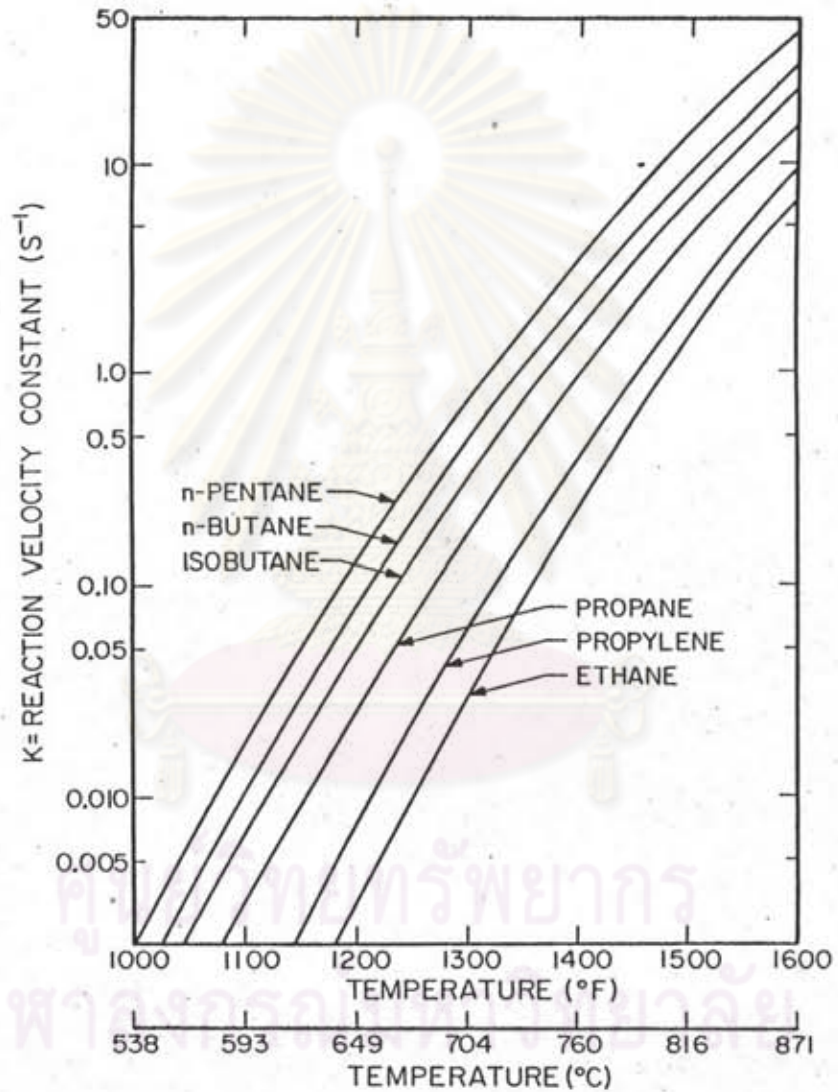
สัดส่วนการเลือกผลิตภัณฑ์ (selectivity) สำหรับมีเทน การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดมีเทนและโพรเพนมาก ขณะที่การลดอุณหภูมิจะทำให้เกิดมีเทนมากจากปฏิกิริยาข้างเคียง (secondary reaction) ที่อัตราการสลายตัวมากกว่า 30 % สัดส่วนการเลือกเกิดมีเทนไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ สำหรับอะเซทิลีน(acetylene) จะพบที่อุณหภูมิ และอัตราการสลายตัวสูงเท่านั้นและสัดส่วนการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ก็ต่ำด้วย

สัดส่วนการเกิดผลิตภัณฑ์ของโพรเพน โพรเพนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เพราะปฏิกิริยาข้างเคียง (secondary formation) อย่างไรก็ตามการเกิดโพรเพนจะดีที่อุณหภูมิต่ำ ที่อัตราการสลายตัวสูงกว่า 70 % สัดส่วนการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของโพรเพไดอีน (propadiene) จะมีมากขึ้น

สัดส่วนการเกิดผลิตภัณฑ์ที่มี 4 คาร์บอนอะตอม สัดส่วนของผลิตภัณฑ์จะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และทำนองเดียวกันเมื่อเพิ่มอัตราการเปลี่ยน ที่อัตราการสลายตัวต่ำสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่มี 4 คาร์บอนอะตอมจะประกอบด้วยไอโซบิวเทน แต่เมื่ออัตราการเปลี่ยนสูงขึ้นจะมีบิวทีน (1-butene, 2-butene และ 1,3-butadiene) ด้วย สำหรับเบนซีนจะพบเมื่ออัตราการสลายตัวสูงกว่า 70 % ขึ้นไป

ค่าพลังงานกระตุ้นของการแตกตัวของไอโซบิวเทน = 5.2 ± 0.9 กิโลแคลอรี/โมล และ $\log A = 2.50 \pm 0.24$

การแตกโมเลกุลด้วยความร้อน แสดงเป็นค่าคงที่ในการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กกับอุณหภูมิได้ ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป [37]