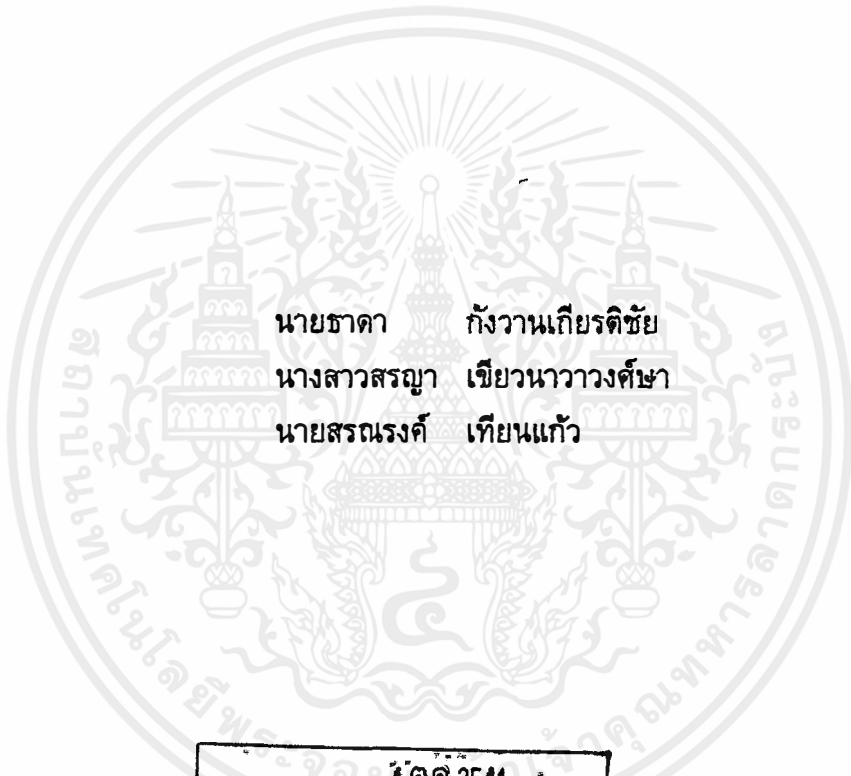




การจำลองการแตกตัวของอิเทินเป็นเอทิลีนด้วยความร้อนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



นายธาดา กังวานเกียรติชัย
นางสาวสรณญา เขียวनावวงศ์ษา
นายสรณรงค์ เทียนแก้ว

วัน เดือน ปี..... - 4 ต.ค. 2541

เลขทะเบียน..... 038645

เลขเรียกหนังสือ..... 1-AC028-ค 541ท

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2540

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำ

038645

A Simulation of Noncatalytic Thermal Cracking of Ethane to Ethylene



Mr.Thada Kangwankiatichai
Ms.Sorraya Khiewnavawongsa
Mr.Sornnarong Theinkaew

**A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Bachelor of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
1997**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาบัตรเรื่อง การจำลองการแตกตัวของอีเทนเป็นเอทิลีนด้วยความร้อนโดยไม่ใช้ตัวเร่ง
ปฏิกิริยา

โดย นายธาดา กังวานเกียรติชัย รหัสประจำตัว 37017168
นางสาวสรญา เขียวนาวางค์ษา รหัสประจำตัว 37014470
นายสรณรงค์ เทียนแก้ว รหัสประจำตัว 37014472

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ประกอบ กิจไชยา
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม นายบุญชัย โชติวิริยวาณิชย์

ปริญญาบัตรนี้ได้รับการอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาบัตร

.....ประธานกรรมการ
(ดร.ประกอบ กิจไชยา)

.....กรรมการ
(ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์)

.....กรรมการ
(นายบุญชัย โชติวิริยวาณิชย์)

.....กรรมการ
(นายสุรัตน์ อารีรัตน์)

เรื่อง การจำลองการแตกตัวของอีเทนเป็นเอทิลีนด้วยความร้อนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย นายธาดา กังวานเกียรติชัย รหัสประจำตัว 37017168

นางสาวสรญา เขียวนาวางค์ษา รหัสประจำตัว 37014470

นายสรณรงค์ เทียนแก้ว รหัสประจำตัว 37014472

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ประกอบ กิจไชยา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม นายบุญชัย โชติวิริยวาณิชย์

ปริญญาานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

โครงการนี้เป็นการศึกษาการจำลองการแตกตัวของอีเทนเป็นเอทิลีนด้วยความร้อนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ความดัน Conversion และ Yield ตลอดช่วงความยาวของเครื่องปฏิกรณ์แบบขดในกรณีศึกษาต่าง ๆ ได้แก่ กรณีพิจารณาความดันตกคร่อมและไม่พิจารณาความดันตกคร่อมที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ โดยในแต่ละกรณีนั้นได้แบ่งเป็นกรณีศึกษาย่อยอีก คือ กรณีที่ใช้ Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ ซึ่งค่า Heat flux นี้จะมีค่าแตกต่างกันไปตามแต่ละช่วงความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ โดยในแบบจำลองของ Froment และคณะนั้นได้ทำการศึกษาที่ 60% Conversion ของอีเทน อุณหภูมิของสารป้อนที่จุดเข้าคือ 680°C และจุดออกคือ 835°C และอีกกรณีคือกรณีที่ใช้ Heat flux ที่เป็นค่าเฉลี่ยของ Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ ซึ่งจะมีค่าคงที่ตลอดช่วงความยาวของเครื่องปฏิกรณ์

แบบจำลองที่ได้จากกรณีศึกษาต่าง ๆ นั้นจะเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจริงจากโรงงานอุตสาหกรรม และพบว่าแบบจำลองที่พัฒนาขึ้นมาในกรณีที่พิจารณาความดันตกคร่อมจะให้ผลการคำนวณทั้งค่าอุณหภูมิ ความดัน Conversion และ Yield ที่จุดออกของเครื่องปฏิกรณ์สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลองจริงในอุตสาหกรรม

Report Title A Simulation of Noncatalytic Thermal Cracking of Ethane to Ethylene

By Mr.Thada Kangwankiatichai ID.37014168
Ms.Sorraya Khiewnavawongsa ID.37014470
Mr.Sornnarong Theinkaew ID.37014472

Advisor Dr.Prakob Kijchaiya

Co-Advisor Mr.Boonchai Chotiviriyavanit

Report for Bachelor Degree of Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

This project is to study a simulation of noncatalytic thermal cracking of ethane to ethylene which shows a change in temperature, pressure, conversion and yield along the length of a reactor tube. This simulation will be studied in two cases which are calculation with and without pressure drop in the reactor tube. For each case used heat flux from Froment et.al which varied along the length of reactor. The operating conditions from Froment et.al were 60% conversion of ethane, the inlet and outlet temperatures of feed were 680°C and 835°C, respectively. The other heat flux to be used was the average of that of Froment et.al.

Results of all the above simulations were compared with one obtaining from the factory. The results of the simulation which considered pressure drop, i.e., temperature, pressure, conversion and yield are corresponding which those of the factory.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สามารถสำเร็จได้ เพราะขอเสนอแนะ ความช่วยเหลือ และกำลังใจจาก บุคคลหลายท่าน ผู้จัดทำขอขอบพระคุณทุกท่านมา ณ โอกาสนี้

1. ดร.ประกอบ กิจไชยา สำหรับคำเสนอแนะแนวทางแก้ไขปัญหา แรงผลักดัน และกำลังใจที่มีให้จนกระทั่งโครงการนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี
2. อาจารย์บุญชัย โชติวิริยวาณิชย์ สำหรับความถูกต้อง ความสมบูรณ์ และรายละเอียดของตัวรายงาน
3. อาจารย์นริศรา ทองบุญชู ที่กรุณาจัดหาและจัดส่งเอกสารอ้างอิงที่สำคัญให้
4. ดร.อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ และอาจารย์สุรัตน์ อารีรัตน์ ที่ให้คำเสนอแนะและแนวทางแก้ไขปรับปรุงโครงการนี้
5. เจ้าหน้าที่กรมวิทยาศาสตร์และบริการทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการจัดหาเอกสารอ้างอิงและข้อมูลที่ต้องการต่าง ๆ
6. อาจารย์ทุก ๆ ท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ หลายสิ่งที่ท่านมอบให้ได้นำมาใช้ในโครงการนี้ และหลายสิ่งที่ท่านมอบให้เป็นพื้นฐานที่จะนำไปใช้ต่อไปในอนาคต
7. เพื่อน ๆ และรุ่นน้อง ๆ ทุกคน ที่ให้กำลังใจตลอดมา
8. ร้านยิ่งยงพลาสติก ที่เอื้อเฟื้อเครื่องคอมพิวเตอร์ สถานที่ อาหาร เครื่องดื่ม ฯลฯ

ธาดา กังวานเกียรติชัย
สรญา เขียวนาววงศ์ษา
สรณรงค์ เทียนแก้ว

20 เมษายน 2541

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ซ
สารบัญภาพ.....	ฅ
คำอธิบายสัญลักษณ์.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. ความรู้พื้นฐานที่เกี่ยวกับเอทิลีน.....	3
3. โครงการและทฤษฎีที่ใช้ในโครงการ.....	18
4. ขั้นตอนการคำนวณ.....	29
5. ผลการประมวลผลด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์.....	48
6. สรุปและวิเคราะห์ผล.....	62
7. ข้อเสนอแนะโครงการต่อเนื่อง.....	67
เอกสารอ้างอิง.....	75
ภาคผนวก	
ก. โปรแกรมปาสคาล.....	ก-1
ข. โปรแกรม Mathematica.....	ข-1
ค. การประมวลผลของโปรแกรมปาสคาล.....	ค-1

สารบัญตาราง

	หน้า ..	
ตารางที่ 2.2.1	คุณสมบัติทางกายภาพของเอทิลีน	4
ตารางที่ 2.2.2	คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเอทิลีนในสภาวะก๊าซ	4
ตารางที่ 2.2.3	คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเอทิลีนในสภาวะของเหลว	5
ตารางที่ 2.3.1	คุณลักษณะของ Pyrolysis heater	11
ตารางที่ 2.3.2	การกระจายของผลิตภัณฑ์สำหรับสารป้อนต่าง ๆ ของเตาเผาที่มี Residence time น้อย ที่ความดัน 172 กิโลปาสกาล	16
ตารางที่ 2.3.3	ค่าการกระจายตัวที่ขึ้นกับ Severity ของสารป้อนแนฟทา	17
ตารางที่ 3.1	Kinetic parameters ในแต่ละปฏิกิริยา	20
ตารางที่ 3.2	ค่า Conversion factor (α) ในสมการ Fanning pressure drop	21
ตารางที่ 4.1	ค่า Kinetic parameters สำหรับการคำนวณการแตกตัวของอีเทน	30
ตารางที่ 4.2	ค่าคงที่ a,b,c,d ในสมการ (4.22) ของสารแต่ละชนิด	33
ตารางที่ 4.3	ค่า Standard heat of formation ของสารแต่ละชนิด	34
ตารางที่ 4.4	ผลการคำนวณค่า $\Delta H_i^0(T_R)$ ของแต่ละปฏิกิริยา	35
ตารางที่ 4.5	ค่า M, σ , ϵ/k ของสารแต่ละชนิด	39
ตารางที่ 4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า KT/ϵ และ Ω_μ	40
ตารางที่ 4.7	ผลการป้อนข้อมูลลงในโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อหาความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ระหว่าง Ω_μ และอุณหภูมิ (T) ของสารแต่ละชนิด	41
ตารางที่ 4.8	Group contributions C_i สำหรับหาค่า a^* ในสมการที่ (4.29)	42
ตารางที่ 5.1	ผลการประมวลผลด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ และเปรียบเทียบกับผลการทดลองจากโรงงาน โดยแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด	49

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.3.1 Pyrolysis heater	10
รูปที่ 2.3.2 ลักษณะเส้นโค้งของอุณหภูมิ ความดัน Conversion และ Residence time สำหรับแตกโมเลกุลแอฟทากับกับความยาวขดท่อ	11
รูปที่ 2.3.3 อุณหภูมิขาออกของ TLE ขึ้นอยู่กับชนิดของสารป้อน	14
รูปที่ 5.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีไม่พิจารณาความดันตกคร่อมและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะกับ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	51
รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีไม่พิจารณาความดันตกคร่อมและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะกับ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	52
รูปที่ 5.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีพิจารณาความดันตกคร่อมและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะกับ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	53
รูปที่ 5.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีพิจารณาความดันตกคร่อมและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะกับ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	54
รูปที่ 5.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ โดยเปรียบเทียบค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะกับ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	55
รูปที่ 5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีเปรียบเทียบเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมความดันตกคร่อม โดยใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ	56

รูปที่ 5.7	ความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีเปรียบเทียบเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมความดันตกคร่อม โดยใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ	57
รูปที่ 5.8	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีเปรียบเทียบเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมความดันตกคร่อม โดยใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	58
รูปที่ 5.9	ความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีเปรียบเทียบเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมความดันตกคร่อม โดยใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	59
รูปที่ 5.10	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Yield และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ โดยพิจารณาความดันตกคร่อมในเครื่องปฏิกรณ์ และใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ	60
รูปที่ 5.11	ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นรวมของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อพิจารณาความดันตกคร่อมโดยเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ และใช้ค่า Heat flux เฉลี่ย จากแบบจำลองของ Froment และคณะ	61
รูปที่ 7.1	เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการศึกษากระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยา	68
รูปที่ 7.2	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาที่สภาวะอัตราส่วน $O_2/C_2H_6 = 0.14$, $H_2O/C_2H_6 = 1.0$; GHSV = $7,370 h^{-1}$	69
รูปที่ 7.3	ผลของอัตราส่วน O_2/C_2H_6 ที่มีต่อกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาที่ 800 องศาเซลเซียส สภาวะอัตราส่วน $H_2O/C_2H_6 = 1.0$; GHSV = $7,370 h^{-1}$	70
รูปที่ 7.4	ผลของ Space velocity ที่มีต่อกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาที่ 800 องศาเซลเซียส สภาวะอัตราส่วน $O_2/C_2H_6 = 0.14$, $H_2O/C_2H_6 = 1.0$	71
รูปที่ 7.5	ผลของอัตราส่วน H_2O/C_2H_6 ที่มีต่อกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยา ที่ 800 องศาเซลเซียส สภาวะอัตราส่วน $O_2/C_2H_6 = 0.16$; GHSV = $1,970 h^{-1}$	72

คำอธิบายสัญลักษณ์

A, A_0	=	Frequency factor หรือ Preexponential factor, 1/s
a^*	=	ผลรวมของ Group contribution, dimensionless
C_j	=	ความเข้มข้นของก๊าซ j, kmol/m ³
C_{p_j}	=	ค่าความจุความร้อนขององค์ประกอบ j, kJ/kg K
C_t	=	ความเข้มข้นรวมของก๊าซ, kmol/m ³
d_t	=	เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ, m
E	=	พลังงานกระตุ้น, kJ/kmol
F	=	อัตราการไหลเชิงโมล, kmol/s
F_j	=	อัตราการไหลเชิงโมลของ j, kmol/s
F_r	=	เทอมความเสียดทานของท่อ, 1/m
F_t	=	อัตราการไหลเชิงโมลรวม, kmol/s
f	=	Fanning friction factor
G	=	ฟลักซ์เชิงมวล, kg/m ² s
$\Delta H_i(T)$	=	Heat of reaction i ที่อุณหภูมิ T ใดๆ, kJ/kmol
$\Delta H_i^0(T_R)$	=	Heat of reaction ที่อุณหภูมิ T_R , kJ/kmol
k	=	ค่าคงที่ความเร็วของปฏิกิริยา, 1/s หรือ m ³ /kmol s
M	=	น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ, kg/kmol
M_A	=	น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ A, kg/kmol
M_B	=	น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ B, kg/kmol
M_C	=	น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ C, kg/kmol
M_e	=	น้ำหนักโมเลกุลของ Effluent, kg/kmol
M_f	=	น้ำหนักโมเลกุลของสารป้อน, kg/kmol
M_m	=	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของก๊าซ, kg/kmol
\dot{m}	=	อัตราการไหลเชิงมวล, kg/s
n_t	=	จำนวนโมลรวมของก๊าซ, kmol
P_c	=	ความดันวิกฤติ, bar
p_t	=	ความดันรวมของก๊าซ, atm
q	=	Heat flux, kJ/m ²

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

R	=	ค่าคงที่ของก๊าซ, kJ/kmol K
Re	=	Reynolds number, dimensionless
R _j	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยาสุทธิขององค์ประกอบ j ตั้งแต่ปฏิกิริยาที่ 1 ถึง q ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\sum_{i=1}^q r_{ij}$, kmol/m ³ s
r _b	=	รัศมีของส่วนโค้ง, m
r _i	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ i, kmol/m ³ s
T	=	อุณหภูมิ, Kelvin
T _c	=	อุณหภูมิวิกฤติ, Kelvin
T _r	=	อุณหภูมิลด, dimensionless
u	=	ความเร็วเฉลี่ยของก๊าซ, m/s
V	=	ปริมาตรก๊าซ, m ³
v	=	อัตราการไหลเชิงปริมาตร, m ³ /s
W _i	=	น้ำหนักรวมของก๊าซ, kg
X	=	Conversion
y _A	=	สัดส่วนโดยโมลของก๊าซ A
y _B	=	สัดส่วนโดยโมลของก๊าซ B
y _C	=	สัดส่วนโดยโมลของก๊าซ C
y _j	=	สัดส่วนโดยโมลของก๊าซ j
z	=	ความยาวของท่อ, m
α	=	Conversion factor
ζ	=	พจน์ที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากท่อที่มีความโค้ง
η	=	ความหนืดของก๊าซ, kg/m s
Λ	=	มุมของความโค้งของท่อ, rad
γ	=	Molar expansion factor
γ _E	=	Molar expansion factor ของ Effluent
γ _F	=	Molar expansion factor ของสารป้อน
μ	=	ความหนืดของก๊าซ, kg/m s หรือ Dipole moment, debyes
μ _j	=	ความหนืดของก๊าซ j, kg/m s
μ _m	=	ความหนืดของก๊าซผสม, kg/m s
μ _r	=	Reduced dipole moment, dimensionless

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ρ_g	=	ความหนาแน่นของก๊าซ, kg/m^3
σ_j	=	Collision diameter, Å
Ω	=	พื้นที่หน้าตัดของท่อ, m^2
$\Omega_{\mu j}$	=	Collision integral
Π	=	ผลคูณ

ความหมายของ Subscript

A	=	สาร A
B	=	สาร B
b	=	ส่วนโค้ง
C	=	สาร C
E,e	=	Effluent
F,f	=	สารป้อน
g	=	ก๊าซ
i	=	ปฏิกิริยาที่ i
j	=	องค์ประกอบ j
m	=	ของผสม
p	=	ความดันย่อย
t	=	ท่อ หรือ ทั้งหมด
0	=	สถานะที่เข้า

บทที่ 1

บทนำ

มูลเหตุจูงใจ

กระบวนการสร้างแบบจำลอง (Simulation) เป็นปฏิบัติการอย่างหนึ่งที่สำคัญในอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมี เนื่องจากไม่ทราบความเป็นไปของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องได้เมื่อสารเคมีถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ จึงเป็นสิ่งที่นำศึกษาถึงความเป็นไปของปฏิกิริยาดังกล่าวที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งสามารถทำได้โดยการสร้างแบบจำลองที่จะอธิบายความเป็นไปดังกล่าว และแบบจำลองที่สร้างขึ้นนั้นจะต้องมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จริงจากการปฏิบัติงานตามสภาวะต่างๆ

ด้วยเหตุนี้จึงมีความสนใจที่จะเสนอตัวอย่างการสร้างแบบจำลองของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลอีเทนด้วยความร้อนขึ้นมาเป็นตัวอย่างการศึกษา โดยมีข้อมูลของสภาวะการปฏิบัติงานในโรงงานอุตสาหกรรมเป็นตัวเปรียบเทียบ ซึ่งจะเปรียบเทียบค่าต่าง ๆ ที่สภาวะ ณ จุดออกของเครื่องปฏิกรณ์อันได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน Conversion และ Yield การเปรียบเทียบจะเป็นการตรวจสอบการใช้งานของแบบจำลองว่ามีความละเอียด ความเหมาะสม และความถูกต้องเพียงใดกับการใช้งาน

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาและออกแบบจำลองที่จะนำมาใช้งานกับเครื่องปฏิกรณ์แบบขดของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน
2. เพื่อศึกษาขั้นตอนของการแก้สมการอนุพันธ์ที่ได้จากแบบจำลองที่ศึกษาโดยใช้วิธีการแก้สมการอนุพันธ์ของออยเลอร์
3. เพื่อศึกษาการเขียนโปรแกรมในการแก้ปัญหสมการอนุพันธ์หลาย ๆ สมการโดยเป็นการแก้ทุก ๆ สมการไปพร้อม ๆ กัน

ขอบเขตของงาน

1. ศึกษาปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลอีเทนไปเป็นเอทิลีนด้วยความร้อนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบชด
2. เขียนโปรแกรมสำหรับคำนวณ อุณหภูมิ ความดัน Conversion และ Yield ของเครื่องปฏิกรณ์แบบชด
3. ตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองโดยเปรียบเทียบค่าที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลองจากโรงงานอุตสาหกรรม [1-2]

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความรู้และความเข้าใจในด้านการออกแบบแบบจำลองของเครื่องปฏิกรณ์
2. สามารถเขียนโปรแกรมในการแก้ปัญหาสมการอนุพันธ์หลาย ๆ สมการโดยแก้ทุก ๆ สมการไปพร้อม ๆ กันได้
3. สามารถวิเคราะห์และแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในระหว่างการดำเนินโครงการ

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับเอทิลีน

1. นิยาม

เอทิลีน (C_2H_4) เป็นไฮโดรคาร์บอนประเภทไฮโดรฟินที่เบาที่สุด [3] และเนื่องจากว่าเอทิลีนมีพันธะคู่ จึงเป็นสารประกอบที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้นกับเอทิลีน ได้แก่ ปฏิกิริยา Addition, Oxidation และ Polymerization สามารถเปลี่ยนไปสู่สารตัวกลางและผลิตภัณฑ์ได้หลายอย่าง เอทิลีนสามารถผลิตได้หลายวิธี เช่น วิธีการแตกโมเลกุลอีเทนด้วยความร้อน การดึงน้ำออกจากเอทานอล หรือผลิตจากถ่านหิน เป็นต้น ประโยชน์ของเอทิลีน คือ นำไปผลิตผลิตภัณฑ์ เช่น พลาสติก เรซิน เส้นใย ฯลฯ

2. คุณสมบัติ

2.1 คุณสมบัติทางกายภาพ [3]

เอทิลีนเป็นสารที่ไม่มีสี เป็นก๊าซที่ติดไฟได้ มีกลิ่นเล็กน้อย คุณสมบัติทางกายภาพของเอทิลีนสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.2.1

ตารางที่ 2.2.2 และ 2.2.3 แสดงคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเอทิลีนในสภาวะก๊าซและของเหลว ตามลำดับ

2.2 คุณสมบัติทางเคมี [3]

2.2.1 โครงสร้าง เอทิลีนมีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลแบบระนาบ ความยาวพันธะของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน ($C=C$) เท่ากับ 0.134 nm (ซึ่งสั้นกว่าความยาวพันธะเดี่ยวในอีเทนที่ยาว 0.153 nm) และความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน เท่ากับ 0.110 nm ส่วนมุมระหว่างพันธะของ $\angle HCH$ เท่ากับ 117.2 องศา มุมระหว่างพันธะของ $\angle HCC$ เท่ากับ 121.4 องศา และสถานะไฮบริดซ์จัดอยู่ในประเภท sp^2

2.2.2 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เอทิลีนเป็นสารตัวกลางที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามาก เอทิลีนมีพันธะคู่ซึ่งพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว พลังงานพันธะของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนเท่ากับ 661 kJ/mol (146 kcal/mol) ซึ่งมากกว่าพันธะเดี่ยวระหว่างคาร์บอนในอีเทนที่เท่ากับ 368 kJ/mol (88 kcal/mol) พลังงานพันธะคาร์บอนกับไฮโดรเจนเท่ากับ 452 kJ/mol (108 kcal/mol) ค่าคงที่การแตกตัวเป็นไอออนของกรดมีค่าน้อยมาก (ประมาณ 10^{-45}) ดังนั้นเอทิลีนจึงทำปฏิกิริยากับสารที่ชอบอิเล็กตรอน เช่น กรดแก่

ตารางที่ 2.2.1. คุณสมบัติทางกายภาพของเอทิลีน [3]

Molecular weight	28.0536
Triple point:	
Temperature	-169.19°C
Pressure	0.11 kPa
Latent heat of fusion	3,350 J/mol
Normal boiling point:	
Temperature	-103.71°C
Latent heat of vaporization	13,540 J/mol
Density of the liquid	20.27 mol/dm ³
Specific heat of the liquid	67.4 J/mol·°K
Viscosity of the liquid	1.61 × 10 ⁻⁴ Pa·s
Surface tension of the liquid	0.0164 N/m
Specific heat of the ideal gas (at 25°C)	42.84 J/mol·°K
Critical point:	
Temperature	9.2°C
Pressure	5042 kPa
Density	7.635 mol/dm ³
Compressibility factor	0.2813
Gross heat of combustion of the gas at 25°C	1,411 kJ/mol
Limits of flammability at atmospheric pressure and 25°C:	
Lower limit in air	2.7 mol%
Upper limit in air	36.0 mol%
Auto ignition temperature in air at atmospheric pressure	490°C

ตารางที่ 2.2.2 คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเอทิลีนในสภาวะก๊าซ [3]

Temperature, °C	Specific volume, L/kg	Viscosity, mPa·s (=cP)	Thermal cond,	
			MW (m·K)	Heat capacity, C _p , J/(mol·K) ^a
<i>Pressure = 100 kPa^b</i>				
0	803.50	0.00941		40.90
25	878.63	0.01027	20.3	43.11
50	953.52	0.01108	23.3	45.48
75	1028.20	0.01180	26.7	47.95
100	1102.90	0.01260	30.2	50.43
<i>Pressure = 5000 kPa^b</i>				
25	11.10	0.01404	31.5	92.8
50	14.33	0.01310	30.3	67.2
75	16.82	0.01314	31.7	61.5
100	19.02	0.01395	34.9	60.0

^aTo convert J to cal, divide by 4.184.

^bTo convert kPa to psi, multiply by 0.145.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2.3 คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเอทิลีนในสภาวะของเหลว [3]

Temperature, °C	Vapor pressure, kPa ^a	Density, mol/L	Viscosity, mPa·s (= cP)	Thermal conductivity, W/(m·K)	Heat capacities	
					C _p , J/(mol·K) ^b	C _v , J/(mol·K) ^b
-165	0.249	23.16	0.600	0.252		44.75
-150	2.040	22.47	0.387	0.237	70.66	45.55
-125	23.76	21.29	0.229	0.214	66.76	39.54
-100	126.0	20.05	0.160	0.191	67.44	37.55
-75	422.4	18.70		0.166	70.68	37.13
-50	1063	17.15		0.140	77.15	37.39
-25	2219	15.20		0.113	92.57	38.44
0	4100	12.20		0.080	185.00	41.82

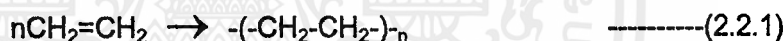
^aTo convert kPa to mm Hg, multiply by 7.5.

^bTo convert J to cal, divide by 4.184.

ปฏิกิริยาสำคัญ ๆ ที่เกิดขึ้นกับเอทิลีน [3] ได้แก่

1. POLYMERIZATION

เอทิลีนที่มีความบริสุทธิ์มาก ๆ (มากกว่า 99.9 %) จะถูกโพลิเมอร์ไรซ์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันที่กำหนด โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ต่ำกว่า 1,000 ไปจนถึง $2 \times 10^6 - 3 \times 10^6$

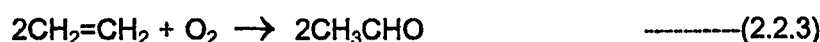
2. OXIDATION

เมื่อเอทิลีนเกิดปฏิกิริยา Oxidation จะได้เป็นเอทิลีนออกไซด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



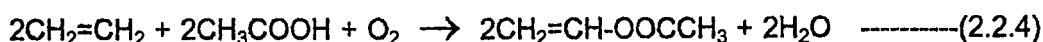
ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นโดยมีโลหะเงินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส ความดัน 10-20 บาร์ และมี 1,2-ไดคลอโรอีเทนจำนวนเล็กน้อยเป็นตัวหน่วงปฏิกิริยาเพื่อไม่ให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนเกิดคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ

ที่อุณหภูมิ 120-130 องศาเซลเซียส ความดัน 3 บาร์ ปฏิกิริยา Oxidation ของเอทิลีนจะเกิดเป็นอะซีทัลดีไฮด์ เรียกว่ากระบวนการ Wacker ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในวัฏภาคไอที่มีกรดอะซิติก ปฏิกิริยา Oxidation ของเอทิลีนจะเกิดเป็นไวนิลอะซิเตต โดยมีพัลลาเดียมบนคาร์บอนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 175-200 องศาเซลเซียส ความดัน 4-10 บาร์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



3.ADDITION

ปฏิกิริยา Addition ของเอทิลีนมีความสำคัญมาก สามารถแบ่งออกได้เป็นหลายชนิด ได้แก่

3.1 Halogenation-Hydrohalogenation

ตัวอย่างของปฏิกิริยานี้ที่สำคัญที่สุดคือ การผลิตเอทิลีนไดคลอไรด์ ซึ่งสามารถผลิตได้ทั้งจากปฏิกิริยา Chlorination หรือปฏิกิริยา Oxychlorination โดยปฏิกิริยา Chlorination จะกระทำในวัฏภาคของเหลวหรือวัฏภาคไอที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเหล็ก อลูมิเนียม หรือทองแดงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ส่วนปฏิกิริยา Oxychlorination จะกระทำใน Fixed bed หรือ Oxidized bed ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นคลอรีน

ปฏิกิริยา Chlorination ที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการ



ปฏิกิริยา Oxychlorination ที่เกิดขึ้นเป็นไปตามสมการ



เอทิลีนไดคลอไรด์ยังสามารถผลิตต่อได้เป็นไวนิลคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 500-600 องศาเซลเซียส ความดัน 25-35 บาร์ ซึ่งไวนิลคลอไรด์เป็นโมโนเมอร์ของโพลีไวนิลคลอไรด์ และในการผลิตเอทิลีนไดโบรไมด์สามารถผลิตได้โดยวิธีการเช่นเดียวกันกับข้างต้นนี้ คือเกิดปฏิกิริยา Bromination และ Oxybromination ซึ่งเอทิลีนไดโบรไมด์นั้นใช้ในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยเป็นสารป้องกันการน็อกของเครื่องยนต์

3.2 Alkylation

ปฏิกิริยา Ethylation ของเบนซีนและเอทิลีนจะได้เอทิลเบนซีน ซึ่งเกิดได้ทั้งในวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอ โดยในวัฏภาคของเหลวจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Friedel-Crafts (เช่น AlCl_3 , BF_3 และ FeCl_3) และในวัฏภาคไอจะต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เช่น ซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อลูมิเนียมคลอไรด์ เอทิลเบนซีนจะนำไปผลิตเป็นสไตรีนที่สภาวะอุณหภูมิ 550-640 องศาเซลเซียส ความดันน้อยกว่า 1 บาร์

3.3 Hydration

เอทิลีนสามารถทำปฏิกิริยา Hydration โดยตรงบนตัวเร่งปฏิกิริยา $H_3PO_4-SiO_2$ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 70 บาร์ จะได้เอทานอลและมีไดเอทิลอีเธอร์ออกมาด้วย สมการที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



ในกระบวนการอื่น เอทิลีนจะถูกดูดซึมในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 90-98% ที่ 50-85 องศาเซลเซียส 10-14 บาร์ ได้เอทิลซัลเฟตซึ่งเมื่อถูกไฮโดรไลซ์จะได้เอทานอลและกรดซัลฟูริกเจือจาง

เอทิลีนอาจเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ ขึ้นได้อีก เช่น

3.4 ปฏิกิริยา Hydrogenation ของเอทิลีนได้เป็นอีเทนในสภาวะต่าง ๆ เช่น ที่อุณหภูมิห้อง ความดันบรรยากาศ โดยมีแพลตินัมและพัลลาเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5 เอทิลีนทำปฏิกิริยากับเฮลโลเจนไฮไดรด์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอลูมิเนียมคลอไรด์ จะได้ Halogenated ketone

3.6 ที่อุณหภูมิต่ำ เอทิลีนจะทำปฏิกิริยากับฮาโลเจนไดไดฮาโลอีเทน ถ้าที่อุณหภูมิสูง จะได้ไตรฮาโลเอทิลีน และเปอร์ฮาโลเอทิลีน

2.3 คุณสมบัติทางชีวภาพ [3]

เอทิลีนที่มีความเข้มข้นมากกว่า 1.4 กรัมต่อลิตร จะมีฤทธิ์ในการทำให้สลบมากกว่าในตรีออกไซด์เล็กน้อย เมื่อเอทิลีนเข้าสู่ร่างกายจะแพร่ผ่านเนื้อเยื่ออย่างรวดเร็ว เกิดสมดุลงระหว่างโพรงเล็ก ๆ และเส้นเลือดฝอยที่ปอด เอทิลีนถูกดูดซึมทั้งในเซลล์และพลาสมาในเซลล์เม็ดเลือดแดง แต่ไม่รวมตัวกับฮีโมโกลบิน

ในทางเกษตรกรรมใช้เอทิลีนปริมาณน้อย (น้อยกว่า 10 ppm) ช่วยในการบ่มผักผลไม้ให้สุก โดยความเข้มข้นของเอทิลีนที่ใช้จะขึ้นกับชนิดของผักผลไม้และสภาพแวดล้อม แต่เอทิลีนจะทำให้เกิดผลเสียต่อพืช โดยไปฟอกคลอโรฟิลล์ของพืช และทำให้เซลล์พืชบวม

จะเห็นว่าเอทิลีนมีประโยชน์มากมายในชีวิตประจำวันของมนุษย์ ทั้งในทางตรงและทางอ้อม การศึกษาถึงวิธีการที่จะผลิตเอทิลีนให้มีราคาถูก มีประสิทธิภาพสูง ประหยัดพลังงาน และเกิดมลพิษต่ำจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง

3. การผลิตเอทิลีนโดยวิธีแตกโมเลกุลด้วยความร้อน

3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

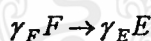
เอทิลีนสามารถผลิตได้จากหลายวิธี การผลิตเอทิลีนที่สำคัญในอุตสาหกรรมได้แก่ วิธีแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งวิธีนี้ [3] จะได้ทั้งผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น โพรพิลีน เบนซีน บิวตะไดอิน และไม่ต้องการ เช่น มีเทน ออกมาด้วย ปัจจัยที่สำคัญในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ คือ ค่า Selectivity ที่ได้ของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนของไฮโดรคาร์บอนจะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ

1. Initiation เป็นขั้นตอนการแตกพันธะระหว่างโมเลกุลคาร์บอนเกิดเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical)
2. Propagation เป็นปฏิกิริยาภายในระหว่างอนุมูล (Radical) และเกิดเป็นโมเลกุล แล้วปล่อยก๊าซไฮโดรเจน
3. Termination ปฏิกิริยาเช่นเดียวกับในขั้นตอน Initiation แต่มีทิศทางตรงกันข้าม คือ อนุมูลอิสระที่เหลืออยู่จะหายไป

สำหรับสารป้อนที่มีองค์ประกอบเดียว [4] Conversion คือ สัดส่วนที่หายไปของสารตั้งต้น ส่วนสารป้อนที่มีหลายองค์ประกอบ Conversion จะขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของสารป้อน และ Effluent ที่ได้จากการดูลมวลสาร

จากสมการ



จะได้

$$X = \frac{(M_f/M_e) - 1}{\gamma - 1} = \frac{M_f - M_e}{M_e \left(\frac{\gamma_E}{\gamma_F} - 1 \right)} \quad \text{-----}(2.3.1)$$

ถ้า $M_f < M_e$; X มีค่าเป็นลบ

$\gamma_E = \gamma_F$; X มีค่าเป็นลบ

ซึ่ง X คือ Conversion

M_f คือ น้ำหนักโมเลกุลของสารป้อน, kg/kmol

M_e คือ น้ำหนักโมเลกุลของ Effluent, kg/kmol

γ คือ Molar expansion factor โดย $\gamma = \frac{\gamma_E}{\gamma_F}$

Yield ที่ได้เพิ่มขึ้นกับคุณภาพของสารป้อน สารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะแบ่งออกเป็น 4 ชนิด ได้แก่พาราฟิน แนฟทีน อะโรแมติก และโอเลฟิน โดยทั่วไปแล้วถ้าโครงสร้างโมเลกุลเป็นเส้นตรงมาก Yield ของโอเลฟินก็จะน้อย

ในระหว่างการแตกตัวด้วยความร้อน ไฮโดรคาร์บอนหนัก ๆ ควรมีการปรับสภาพในขั้นต้นก่อน หรืออาจเติมไฮโดรเจน เพื่อกำจัดอะโรแมติก กำมะถัน และแอสฟัลทีน เนื่องจากจะทำให้เกิดการกัดกร่อนและเกิดโค้กในเครื่องปฏิกรณ์ นอกจากนี้กำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงยังไปเพิ่มมลพิษอีกด้วย ดังนั้นจึงควรมีการกำจัดกำมะถันออกจากสารป้อนก่อน

3.2 ปฏิกริยาที่เกิดในกระบวนการ [4]

ปัจจัยทางกายภาพที่มีผลต่อกระบวนการ ได้แก่ อุณหภูมิและความดันขาออก เวลาทำปฏิกริยาภายใต้ Conversion ที่ต้องการ Yield ที่ต้องการ ความดันย่อยของไฮโดรคาร์บอน และ Profile ของอุณหภูมิตลอดความยาวท่อ ปัจจัยเหล่านี้บางอย่างมีความสัมพันธ์กัน ดังนั้นจึงเป็นหน้าที่ของผู้ออกแบบที่จะต้องหาขนาดของขดท่อเพื่อให้ได้ค่า Conversion และระยะเวลาเดินเครื่องที่ต้องการ

รูปที่ 2.3.1 แสดง Pyrolysis heater ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

1. ส่วนเพิ่มอุณหภูมิสารป้อน

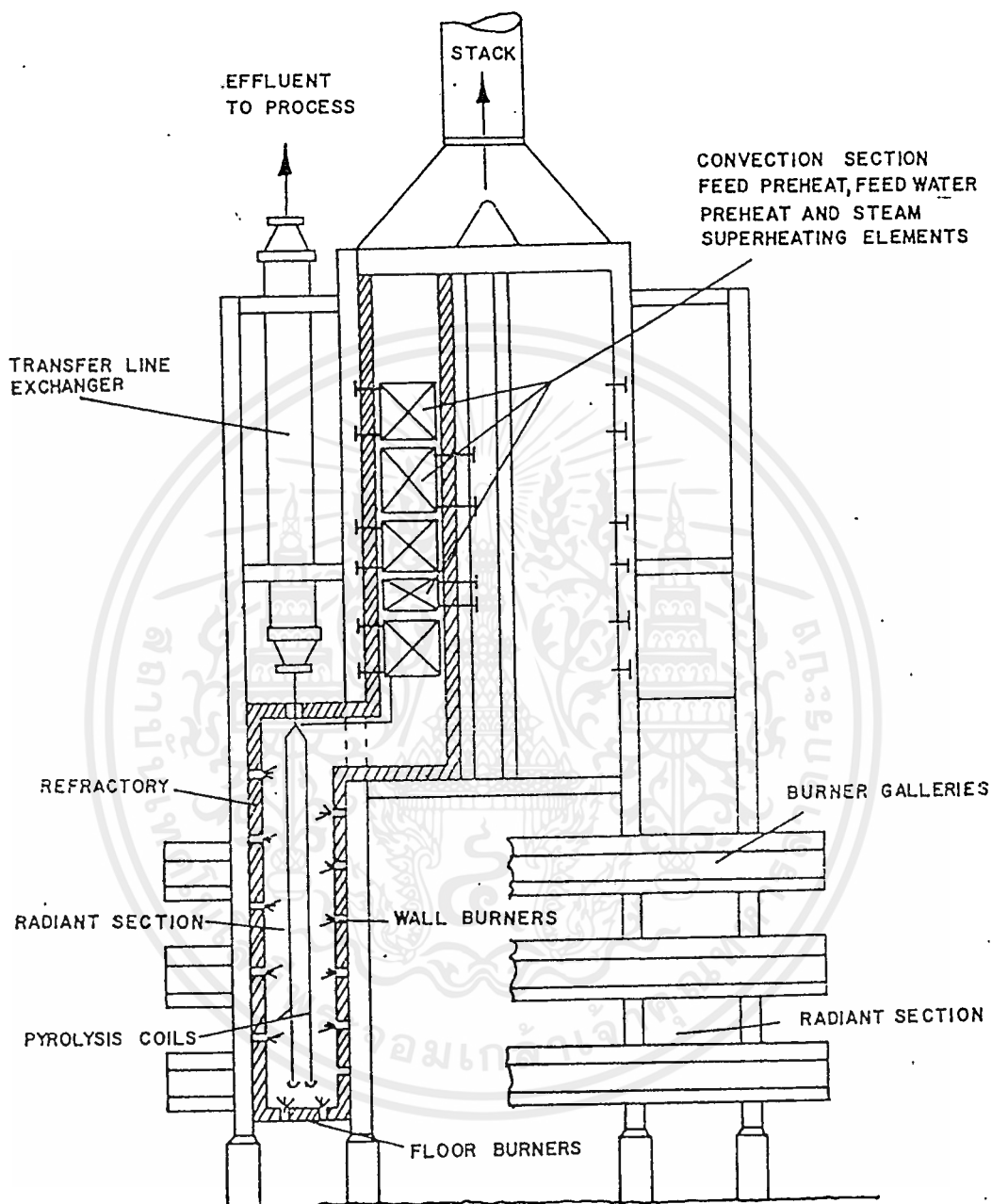
การเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อนทำได้โดยการผ่านสารป้อนเข้าไปในขดท่อที่ได้รับความร้อนจาก Flue gas ที่อยู่ภายนอกขดท่อ ในส่วนนี้จะเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อนให้มีอุณหภูมิ 550-700 องศาเซลเซียส และใช้ความร้อนนี้ผลิตไอน้ำอิมตัว การแลกเปลี่ยนความร้อนในส่วนนี้จะแบบไหลสวนทางกัน การถ่ายเทความร้อนจะเป็นแบบการพาความร้อน

2. ส่วนขดท่อปฏิกริยา

ในเครื่องปฏิกรณ์ขดท่อจะถูกยึดจับกับเพดาน และแขวนอยู่ระหว่างผนังที่มีอุณหภูมิสม่ำเสมอ 1200-1300 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิที่ขาออกลดลงเล็กน้อย การถ่ายเทความร้อนในส่วนนี้จะแบบการแผ่รังสีความร้อน

การแผ่รังสีที่ขดท่อได้รับสามารถวัดได้ถ้าทำที่อุณหภูมิกงที่ ไฟที่ออกจากผนังและเพดานในทิศทางลงจะแตกต่างจากไฟที่ออกจากผนังและพื้นในทิศทางขึ้นเล็กน้อย ท่อในขดท่อครึ่งหนึ่งจะไหลตามกระแสและอีกครึ่งหนึ่งจะไหลสวนกับกระแสของ Flue gas

คุณลักษณะของ Pyrolysis heater [3] แสดงไว้ในตารางที่ 2.3.1 และลักษณะเส้นโค้ง (Profile) ของอุณหภูมิ ความดัน Conversion และ Residence time สำหรับการแตกโมเลกุลแนพทากับความยาวขดท่อแสดงในรูปที่ 2.3.2



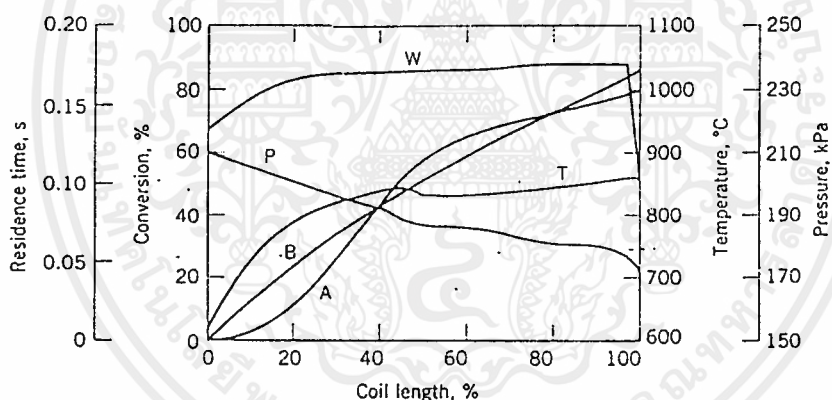
รูปที่ 2.3.1 Pyrolysis heater [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 : ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3.1 คุณสมบัติของ Pyrolysis heater [3]

Single heater characteristics	Range
number of coils	2-176
coil length, m	9-80
inside coil diameter, mm	30-200
process gas outlet temperature, °C	750-950
clean coil metal temperature, °C	900-1,080
max metal temperature, °C	1,040-1,150
average heat absorption, kW/m ² ext. area	50-110
bulk residence time, s	0.1-0.6
coil outlet pressure, kPa ^a	150-275
clean coil pressure drop, kPa ^a	10-200
ethylene capacity, t/yr	20,000-100,000

^aTo convert kPa to bar, divide by 100.



รูปที่ 2.3.2 ลักษณะเส้นโค้งของอุณหภูมิ (T) ความดัน (P) Conversion (A) และ Residence time (B) สำหรับแตกโมเลกุลแอฟทากับความยาวของขดท่อ W คือ อุณหภูมิสูงสุดที่ผนัง [3]

ปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ซึ่งในกระบวนการนี้มีค่าเท่ากับ 1.6-2.8 MJ/kg (700-1200 Btu/lb) [3] โดยความร้อนนี้จะได้รับเปลวไฟจาก Burner ที่ติดตั้งอยู่ผนัง ด้านข้างและพื้นหอด้านล่าง การกระจายของความร้อนที่ผนังด้านข้างสม่ำเสมอ แต่ต้องใช้ burner ถึง 40-200 ตัว ในขณะที่ Burner ที่พื้นหอด้านข้างมีการกระจายของ Heat flux ได้อย่างสม่ำเสมอที่ความสูง 10 เมตร สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวางและใช้ Burner เพียง

ไม่กี่ตัว การเลือกใช้ Burner ขึ้นอยู่กับชนิดของสารป้อนว่าเป็นของเหลวหรือก๊าซ แหล่งของอากาศที่ใช้เผาไหม้ และระดับปริมาณไนโตรเจนออกไซด์

เพื่อที่จะได้ค่า Yield สูงจะต้องให้ความดันย่อยต่ำ ความดันรวมที่ขาออกจากจะต้องไม่น้อยกว่าความดันบรรยากาศ ควรจะมีค่าประมาณ 1.72-2.05 บาร์ [4] โดยจะมีการสูญเสียความดันที่ส่วนอื่นอีก

ในปัจจุบันนี้ [4] จะออกแบบให้มีลักษณะเส้นโค้งของอุณหภูมิต่อความยาวขดท่อให้ตรง ความต้องการมากที่สุด คือมี Conversion สูงที่ Residence time น้อย ซึ่งค่า Conversion จะขึ้นอยู่กับ Residence time และความเร็วปฏิกิริยาของสารป้อน ซึ่งปัจจัยประการหลังจะเป็นไปตามสมการ Arrhenius

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \text{---(2.3.2)}$$

ซึ่ง k คือ ค่าคงที่ความเร็วของปฏิกิริยา (1/s)

A คือ Frequency factor (1/s)

E คือ พลังงานกระตุ้น (kJ/kmol)

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (kJ/kmol·K)

T คือ อุณหภูมิ (K)

เมื่อมีการให้ความร้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบขด จะทำให้เกิด Conversion ต่ำลง และมี Residence time น้อยลง แต่ไม่ควรใส่เข้าไปเกินกว่าระดับที่ขดท่อสามารถรับได้ เพราะอุณหภูมิที่สูงขึ้นมากนี้จะไปลด Yield อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยา Condensation ข้างเคียง

3. ส่วน Transfer line exchanger (TLE)

Transfer line exchanger (TLE) จะติดตั้งอยู่ที่ปลายทางออกของท่อส่วนขดท่อ pyrolysis โดยจะทำให้ส่วนผสมที่ได้จากปฏิกิริยาที่ออกจากเตาเผาเย็นลงอย่างรวดเร็ว ในยุคต้น ๆ จะทำได้โดยการสัมผัสโดยตรงกับน้ำมันหรือน้ำ ซึ่งมักใช้กับสารป้อนที่เป็นของเหลว แต่ปัจจุบันมักทำให้เย็นลงทางอ้อมโดยนำความร้อนจากส่วนนี้ไปผลิตไอน้ำที่ความดันสูง ๆ [3]

ในการทำให้ส่วนผสมเย็นลงจนถึงระดับที่ต้องการ มี 2 วิธีการ คือ เป็นขั้นตอนเดียวหรือสองขั้นตอน ซึ่งทั้งสองวิธีจะมีประสิทธิภาพเท่ากัน แต่จะแตกต่างกันที่วิธีที่จะลดค่าความดันตกคร่อม และการออกแบบ ในขั้นตอนแรก ก๊าซจะถูกทำให้เย็นในอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนประเภทท่อสองชั้นหรือเซลล์และท่อ ในขั้นตอนที่สองจะใช้อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนประเภทเซลล์และท่อผลิตไอน้ำและทำให้สารป้อนร้อนขึ้น อุณหภูมิของก๊าซขาออกเท่ากับ 350-650 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับประเภทของสารป้อนและการออกแบบ ถ้าส่วนผสม

จากปฏิกิริยาไม่เย็นลงทันทีจะมีผลทำให้ค่า Selectivity ลดลง เพราะจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้น

ส่วนผสมที่ได้จะทำให้เย็นลงอีกหลังจากออกจาก Transfer line exchanger โดยการฉีดส่วยผสมด้วยน้ำมันที่เย็น แยกน้ำมันและน้ำออกจากส่วนผสมวัฏภาคก๊าซ จากนั้นจะส่งส่วนผสมไปยังส่วน Recovery เพื่อแยกต่อไป

3.3 ระยะเวลาเดินเครื่องปฏิกรณ์ [3]

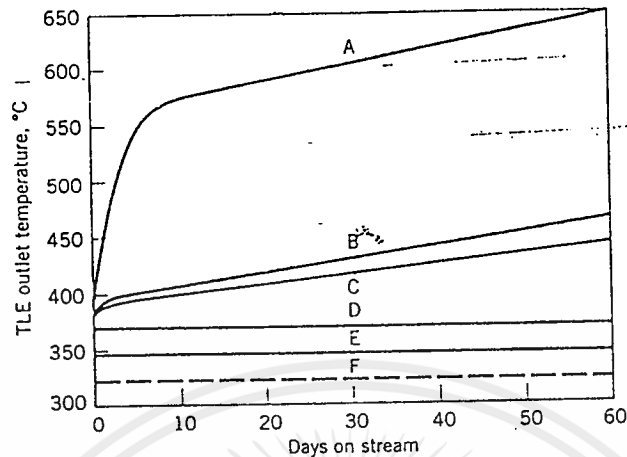
ในกระบวนการผลิตเอทิลีน ภายหลังจากใช้งานเครื่องปฏิกรณ์ไประยะหนึ่งจะต้องหยุดเครื่องเพื่อขจัดโค้ก (Coke) ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งโค้กจะไปลดการถ่ายเทความร้อนที่มีต่อท่อ เพิ่มความดันขาเข้าที่ตกคร่อมขดท่อ และยังเพิ่มอุณหภูมิของท่ออีกด้วย โดยปกติจะต้องขจัดโค้กทุก 40-100 วัน โค้กจะเกิดทั้งในส่วนขดท่อส่วนแผล่งสี่ และ TLE ซึ่งจะมีกลไกการเกิดโค้กแตกต่างกัน

การขจัดโค้กในขดท่อส่วนแผล่งสี่ ส่วนใหญ่มักจะเผาโค้กด้วยไอน้ำหรือส่วนผสมของไอน้ำและอากาศที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน ที่อุณหภูมิ 800-1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12-48 ชั่วโมง [3,4] และเนื่องจากไฮโดรคาร์บอนนั้นถูกเผาออกได้อย่างรวดเร็ว จึงต้องรักษาความเข้มข้นขาเข้าของออกซิเจนให้ต่ำเพื่อไม่ให้เกิดการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว โดยทั่วไปแล้วจะทำการขจัดโค้กในขดท่อทั้งหมดและส่งโค้กที่ถูกขจัดนี้ต่อไปเผา

ภายในท่อส่วนพาความร้อนมักจะไม่เกิดโค้ก แต่บางครั้งของเหลวไม่อิมัตวจะถูกโพลีเมอไรซ์ทำให้ติดกับผนัง ดังนั้นการถ่ายเทความร้อนจะลดลง โดยทั่วไปแล้วจะขจัดได้ง่ายโดยวิธีเชิงกล เช่น ล้างออก ในบางกรณีที่มีข้อจำกัดในการกำจัด สามารถเผาได้โดยอากาศและไอน้ำ โดยทั่วไปแล้วผิวนอกของท่อส่วนพาความร้อนจะมีฝุ่นและอนุภาคที่อยู่ใน Flue gas มาเกาะอยู่ จึงต้องทำความสะอาดพื้นผิวด้านนอก โดยการปล่อยไอน้ำเป็นระยะๆ (ทุกๆ 6-36 เดือน) ถ้าสารเชื้อเพลิงเป็นของเหลวจะต้องล้างบ่อยขึ้น

สำหรับ TLE นั้น การเกิดโค้กของสารป้อนที่เป็นก๊าซจะแตกต่างไปจากของเหลวดังรูปที่ 2.3.3 เมื่อเวลาผ่านไปนาน ๆ โค้กที่สร้างขึ้นมามีความหนาพอที่จะไปอุดตันท่อ ทำให้การถ่ายเทความร้อนที่พื้นผิวลดลง อุณหภูมิที่ขาออกเพิ่มขึ้น ความดันตกสูงขึ้น ในปัจจุบันนี้จะใช้ท่อที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อป้องกันการอุดตัน ทำให้อุณหภูมิระหว่างขาเข้าและขาออกแตกต่างกันเล็กน้อยเท่านั้น

ในระหว่างที่ขจัดโค้กที่ขดท่อส่วนแผล่งสี่ จะทำการขจัดโค้กที่อยู่ใน TLE ไปพร้อม ๆ กันด้วย โดยให้เตาเผาเย็นลงและแยก TLE ออกจากขดท่อ และฉีด TLE ด้วยน้ำที่มีความดันสูง ในบางกรณีสามารถเผาโค้กใน TLE ได้โดยตรง



รูปที่ 2.3.3 อุณหภูมิขาออกของ TLE ขึ้นอยู่กับชนิดของสารป้อน โดย A:HVGO high severity ; B:Naphtha high severity ; C:Naphtha moderate severity ; D:n-butane ; E: Ethane and F:Steam [3]

3.4 ประสิทธิภาพ [3]

เนื่องจากในส่วนแฉ่งรังสี ความร้อนจากไฟถูกใช้เพียง 35-50% เท่านั้น ทำให้ Flue gas ที่ออกจากส่วนแฉ่งรังสีนี้มีพลังงานอยู่มาก ซึ่งสามารถนำมาใช้ในส่วนพาความร้อนได้ ในส่วนพาความร้อนนี้ สารป้อนจะถูกทำให้ร้อนก่อนด้วยไอน้ำให้ถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ความร้อนที่เหลืออยู่จะนำไปผลิตเป็นไอน้ำ เตาเผาสมัยใหม่จะมีประสิทธิภาพความร้อนโดยรวมสูงถึง 93%

ส่วนพาความร้อนจะเป็นอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนที่มี Flue gas อยู่ที่ด้านหนึ่งและสารป้อนอยู่อีกด้าน เนื่องจากเป็นการถ่ายเทความร้อนระหว่างก๊าซ ดังนั้นจะใช้ท่อที่มีครีป (Fin) เพื่อช่วยเพิ่มอัตราการถ่ายเทความร้อน และเนื่องจากอาจเกิดการสูญเสียการถ่ายเทความร้อนขึ้นทั้งภายนอกและภายในพื้นผิว ดังนั้นสามารถลดการสูญเสียได้ โดยถ้าต้องการลดการสูญเสียการถ่ายเทความร้อนภายนอกจะล้างโดยการปล่อยไอน้ำ สำหรับการลดการสูญเสียการถ่ายเทความร้อนภายในจะเผา

ในการออกแบบโรงงานสมัยใหม่ นิยมใช้พลังงานทั้งจากไฟฟ้าและไอน้ำ ในการผลิตไฟฟ้าจะใช้ก๊าซเชื้อเพลิงเผากับอากาศที่มีออกซิเจนอยู่มาก ดังนั้นก๊าซเสียไม่เพียงแต่ร้อนแต่ยังมีออกซิเจนอยู่มาก ดังนั้นแทนที่จะสร้างไอน้ำจากก๊าซเสียโดยตรง จะส่งก๊าซเสียไปในเครื่องปฏิกรณ์แทนเพราะว่ามีออกซิเจนที่ใช้ในการเผาไหม้อยู่มาก โดยทั่วไปแล้ว ก๊าซเสียมีอุณหภูมิเท่ากับ 400-590 องศาเซลเซียส มีออกซิเจนมากกว่า 14 โมล% และสามารถประหยัดพลังงานได้ 10-30%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในบางโรงงานจะใช้อากาศร้อนแทนก๊าซเสียเพื่อลดปริมาณการใช้เชื้อเพลิง โดย Flue gas ที่ออกจากปล่องของเตาเผา (Furnace stack) จะผ่านเครื่องที่ทำให้ร้อน และอากาศร้อนนี้จะถูกส่งไปใน Burner ในการใช้ก๊าซเสียและอากาศที่ร้อนแล้วจะลดค่าใช้จ่ายอย่างมาก

3.5 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ [3]

ในปฏิกิริยา Addition สำหรับผลิตเอทิลีนจะได้ผลิตภัณฑ์อื่นออกมามาก ตารางที่ 2.3.2 แสดงการกระจายของผลิตภัณฑ์สำหรับสารป้อนต่าง ๆ ของเตาเผาที่มี Residence time น้อย โดยค่าการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์นี้ขึ้นอยู่กับ Residence time ความดันย่อย อัตราส่วนของไอน้ำต่อน้ำมัน และความดันขาออกของขดท่อ

ตารางที่ 2.3.3 แสดงค่าการกระจายตัวที่ขึ้นกับ Severity ของสารป้อนแนฟทา จากตารางจะเป็นการสมมติว่าปฏิกิริยาเกิดรุนแรงที่สุด แต่ในความเป็นจริงแล้วไม่เป็นเช่นนั้น ในทางทฤษฎีแล้วเป็นไปได้ที่เมื่อเพิ่ม Severity แล้ว Yield ของเอทิลีนจะเพิ่ม แต่ในทางปฏิบัติถ้า Severity มีค่าเพิ่มขึ้น จะไปเพิ่มการเกิดน้ำมันเชื้อเพลิงและมีเทน ซึ่งจะมีผลไปลด Yield ของเอทิลีนมาก ระยะเวลาดำเนินการก็ลดลง ดังนั้นจึงไม่ใช่ Yield ที่มีค่าสูงสุดที่แท้จริง ในแง่ทางเศรษฐศาสตร์จะสามารถดำเนินการที่ Severity สูงสุดได้ แต่ภายหลังระดับนั้นแล้ว Yield ของเอทิลีนจะลดลง และไม่ควรมีการปฏิบัติการใกล้จุดนี้ เนื่องจากจะเกิดโค้กอย่างมาก

3.6 ความปลอดภัยและผลต่อสภาวะแวดล้อม [4]

ถึงแม้ว่าเอทิลีนจะเป็นก๊าซไม่มีสี มีกลิ่นอ่อนๆ ที่ไม่ระคายเคืองต่อระบบหายใจและตา แต่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่สามารถติดไฟได้ อุปกรณ์ทั้งหมดจะต้องออกแบบให้สามารถควบคุมของเหลวและก๊าซในระหว่างกระบวนการได้ ต้องใช้วาล์วนิรภัยและอุปกรณ์ลดความดันที่เกินออกมา ไม่ควรปล่อยไฮโดรคาร์บอนออกไปในอากาศเป็นจำนวนมาก เพราะอาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพและอาจลุกติดไฟได้ ดังนั้นถ้าจะปล่อยออกไปในอากาศจะต้องดำเนินการภายใต้สภาวะที่มีไอน้ำเพื่อป้องกันไฟไหม้ และต้องมีการใช้ระบบป้องกันไฟระหว่างกระบวนการ จะต้องตรวจสอบที่ขั้นตอนต่าง ๆ เพื่อให้แน่ใจว่าระบบการผลิตนี้มีความปลอดภัย ในกระบวนการจะมีของเสียออกมาทั้งที่เป็นของเหลว ก๊าซ และของแข็ง ซึ่งในการกำจัดทิ้งจะต้องไม่เป็นพิษต่อสภาวะแวดล้อม ของเสียที่เป็นของเหลวจากหน่วยต่าง ๆ ในระบบ จะต้องมีการแยกตามคุณลักษณะก่อนที่จะนำไปบำบัด

ตารางที่ 2.3.2 การกระจายของผลิตภัณฑ์สำหรับสารป้อนต่าง ๆ ของเตาเผาที่มี Residence time น้อย ที่ความดัน 172 กิโลปาสกาล^a [3]

Property	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	Light naphtha	Light AGO	HVGO ^b
sp gr --				0.662	0.8191	0.852
boiling range, °C				35-150	185-335	360-540
mol wt	30.0	44.0	58.0	81.0	205.0	425.0
feed H ₂ , wt %	20.10	18.29	17.34	16.00	13.93	14.20
steam/HC, wt/wt	0.30	0.30	0.40	0.50	0.75	0.75
severity/conv, %	65	95	96	c	c	c
yields, wt %						
H ₂	3.93	1.56	1.17	1.00	0.63	0.65
CH ₄	3.82	25.30	21.70	18.00	11.20	12.60
C ₂ H ₂	0.43	0.64	0.78	0.95	0.47	0.33
C ₂ H ₄	53.00	39.04	39.20	34.30	26.50	29.00
C ₂ H ₆	35.00	3.94	3.02	3.80	3.40	3.70
C ₃ H ₄	0.06	0.53	1.15	1.02	0.80	0.95
C ₃ H ₆	0.89	11.34	15.34	14.10	13.40	13.10
C ₃ H ₈	0.17	5.00	0.16	0.35	0.25	0.24
C ₄ H ₆	1.19	4.50	4.08	4.45	5.00	5.00
C ₄ H ₈	0.18	0.80	1.69	3.70	3.70	3.40
C ₄ H ₁₀	0.22	0.09	4.00	0.20	0.10	0.07
C ₅	0.27	1.61	1.38	2.10	2.75	1.90
C ₆ -C ₈ ^d	0.39	0.31	1.45	0.80	1.20	1.40
benzene	0.37	2.74	2.48	6.40	6.90	7.30
toluene	0.08	0.67	0.52	2.30	3.20	3.65
xylene + ethylbenzene	0.00	0.09	0.20	0.21	1.30	1.10
styrene	0.00	0.51	0.23	0.75	0.79	0.65
C ₉ -205°C	0.00	0.93	0.87	1.40	2.96	2.90
fuel oil -	0.00	0.40	0.58	4.17	15.45	12.06
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

^aAbsolute = 1.72 bar.

^bHydrocracked vacuum gas oil.

^cMaximized ethylene product.

^dNonaromatic.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3.3 ค่าการกระจายตัวที่ขึ้นกับ Severity ของสารป้อนแนฟทา^{a,b,c} [3]

Product	Max C ₃ H ₆	Max olefin	Max C ₂ H ₄	Max C ₂ H ₄ ^d	Max C ₂ H ₄ ^e
H ₂	0.75	0.86	0.91	0.91	0.91
CH ₄	12.60	14.65	15.70	15.95	15.30
C ₂ H ₂	0.43	0.66	0.78	0.66	0.95
C ₂ H ₄	25.50	29.00	30.80	29.95	32.20
C ₂ H ₆	4.30	4.10	3.30	3.62	2.80
C ₃ H ₄	0.56	0.80	1.00	0.91	1.15
C ₃ H ₆	17.00	15.90	14.00	13.70	14.40
C ₃ H ₈	0.45	0.34	0.28	0.32	0.22
C ₄ H ₆	4.50	4.75	4.70	4.55	4.90
C ₄ H ₈	6.50	4.15	3.80	3.80	3.81
C ₄ H ₁₀	0.80	0.30	0.20	0.20	0.20
C ₅	4.95	3.20	2.93	2.78	3.10
C ₆ -C ₈ non- aromatic	6.40	2.60	1.80	1.55	2.20
benzene	4.00	6.00	6.70	7.15	5.95
toluene	3.80	3.93	4.00	4.10	3.90
xylene + ethylbenzene	2.20	1.57	1.30	1.34	1.24
styrene	0.65	0.78	0.82	0.87	0.75
C ₉ -205°C	2.16	1.90	1.82	1.89	1.72
fuel oil	2.45	4.51	5.16	5.75	4.30
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

^aSpecific gravity = 0.7260.

^bCoil outlet pressure (COP) = 172 kPa unless otherwise noted.

^cSteam/H₂, wt/wt = 0.5 unless otherwise noted.

^dCOP = 207 kPa.

^eSteam/H₂, wt/wt = 0.75.

บทที่ 3

โครงการและทฤษฎีที่ใช้ในโครงการ

ในโครงการการแตกตัวอีเทนเป็นเอทิลีนนี้ มีจุดมุ่งหมายที่จะต้องการศึกษาการจำลองกระบวนการที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบขด การแตกโมเลกุลของสารจำพวกไฮโดรคาร์บอนด้วยความร้อนนั้นจะเกิดขึ้นในส่วนที่เป็นขดท่อยาวของเตาเผา เตาเผาที่ใช้จะเป็นแบบแนวนอนหรือแบบแนวตั้งก็ได้ เตาเผาประกอบด้วย 2 ส่วน คือ

1. ส่วน พาคความร้อน เป็นส่วนที่สารป้อนถูกทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นก่อนเข้าสู่ส่วน แผลงรังสี
2. ส่วน แผลงรังสี เป็นส่วนที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบขด

จากข้อมูลการทดลองของโรงงาน [1-2] ได้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบขดซึ่งประกอบไปด้วยขดท่อที่ยาวทั้งหมด 95 เมตร โดยความยาวของส่วนที่เป็นท่อตรงเท่ากับ 8.85 เมตร ความยาวของส่วนที่เป็นท่อโค้งเท่ากับ 0.55 เมตร รัศมีส่วนโค้งเท่ากับ 0.178 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายในท่อเท่ากับ 0.108 เมตร

ในการทดลอง [1-2] ได้กำหนดให้อีเทนถูกป้อนเข้าไปด้วยอัตรา $68.68 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ โดยประกอบด้วยอีเทน 98.2 mol% ส่วนที่เหลือเป็นสิ่งเจือปนซึ่งประกอบด้วย C_2H_4 1 mol% C_3H_6 0.8 mol% และป้อนไอน้ำเข้าไป 0.4 kg ไอน้ำ/kg อีเทน โดยวัดค่าความดันที่จุดเข้าได้เท่ากับ 2.93 บาร์ และวัดค่าความดันที่จุดออกได้เท่ากับ 1.18 บาร์ จากข้อมูลการทดลองเดียวกันพบว่าการวัดอุณหภูมิทั้งหมด 3 ตำแหน่ง คือ

- ตำแหน่งที่ 1 ที่จุดเข้า (680 องศาเซลเซียส)
- ตำแหน่งที่ 2 ที่ 80% ของความยาวขดท่อ (820 องศาเซลเซียส)
- ตำแหน่งที่ 3 ที่จุดออก (835 องศาเซลเซียส)

ส่วนค่า conversion ของอีเทนที่จุดออกมีค่าเท่ากับ 60% และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลของอีเทน ได้แก่ ไฮโดรเจน มีเทน อะเซทิลีน เอทิลีน โพรพาไดอิน โพรพิลีน โพรเพน บิวทีน บิวตะไดอิน และเบนซีนในปริมาณเล็กน้อย

ในการจำลองการแตกโมเลกุลของอีเทนนั้นจะใช้สมการหลัก 3 สมการ คือ สมการต่อเนื่อง สมการพลังงาน และสมการความดันตก [2] โดยแต่ละสมการเป็นดังนี้
สมการต่อเนื่อง

$$\frac{dF_j}{dz} = R_j \frac{\pi d_i^2}{4} \quad \text{-----(3.1)}$$



สมการพลังงาน

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum_{i=1}^q F_j C_{pi}} \left[q(z) \pi d_i + \frac{\pi d_i^2}{4} \sum \Delta H_i r_i \right] \quad \text{-----}(3.2)$$

สมการความดันตกคร่อม

$$-\frac{dp_i}{dz} = \alpha \left[\frac{2f}{d_i} + \frac{\zeta}{\pi r_b} \right] \rho_g u^2 + \alpha \rho_g u \frac{du}{dz} \quad \text{-----}(3.3)$$

รายละเอียดของแต่ละสมการมีดังนี้

1. สมการต่อเนื่อง

ค่า R_j คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาสุทธิขององค์ประกอบ j ตั้งแต่ปฏิกิริยาที่ 1 ถึง q

$$\text{มีค่าเท่ากับ } \sum_{i=1}^q r_{ij}$$

r_i คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ i สามารถคำนวณได้จาก

$$r_i = k_i \Pi C_j^{\alpha_j} \quad \text{-----}(3.4)$$

ซึ่ง

$$C_j = \frac{F_j}{\sum_{j=1}^q F_j} \left(\frac{p_i}{RT} \right) \quad \text{-----}(3.5)$$

เนื่องจากในความเป็นจริงแล้ว ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการแตกโมเลกุลของอีเทนนั้น ประกอบด้วยปฏิกิริยามากกว่า 100 ปฏิกิริยา และมีองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องอยู่หลายองค์ประกอบ ซึ่งจะทำให้การคำนวณมีความซับซ้อนและยุ่งยากมาก ดังนั้นเพื่อลดความซับซ้อนและความยุ่งยากในการคำนวณ โครงการนี้จึงใช้ปฏิกิริยาที่ได้รับการคัดเลือกแล้วว่ามีความสำคัญต่อการแตกโมเลกุลของอีเทน [5] ซึ่งได้แสดงไว้พร้อมกับ Kinetic parameters ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ค่า Kinetic parameters ในแต่ละปฏิกิริยา [2]

Reaction	Order	A_0 (s^{-1})	E (kJ/kmol)
1. $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	1	4.65×10^{13}	273,020
2. $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	2	8.75×10^{8a}	136,870
3. $2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	1	3.85×10^{11}	273,190
4. $C_3H_6 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	1	9.81×10^8	154,580
5. $C_2H_2 + CH_4 \rightarrow C_3H_6$	2	5.87×10^{4a}	29,480
6. $C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	2	1.03×10^{12a}	172,750
7. $C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	2	7.08×10^{13a}	253,010

^a ในหน่วยของ $m^3/kmol s$

2. สมการพลังงาน

ค่า C_{p_j} คือ ค่าความจุความร้อนขององค์ประกอบ j ซึ่งมีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ สามารถคำนวณได้จาก [6]

$$C_{p_j} = R(a + bT + cT^2 + dT^{-2}) \quad \text{-----}(3.6)$$

โดยค่า a , b , c และ d เป็นค่าคงที่สำหรับองค์ประกอบแต่ละชนิด ซึ่งแสดงไว้ในบทที่ 4 ตารางที่ 4.2 ในส่วนของขั้นตอนการคำนวณ

ค่า $\Delta H_i(T)$ คำนวณได้จาก [7]

$$\Delta H_i(T) = \Delta H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_{p_i} dT \quad \text{-----}(3.7)$$

โดย $\Delta H_i(T)$ คือ Heat of reaction i ที่อุณหภูมิ T ใดๆ และ

$\Delta H_i^\circ(T_R)$ คือ Heat of reaction i ที่อุณหภูมิอ้างอิง (T_R) ซึ่งคำนวณได้จาก Standard heat of formation ขององค์ประกอบต่างๆ ดังแสดงไว้ในบทที่ 4 ตารางที่ 4.3

ค่า $q(z)$ คือ ค่า Heat flux ของเตาปฏิกรณ์ ซึ่งได้มาจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ [1-2] มีค่าดังนี้

ท่อที่ 1	Heat flux มีค่าเท่ากับ	96 kJ/m ² s
ท่อที่ 2	Heat flux มีค่าเท่ากับ	84 kJ/m ² s
ท่อที่ 3	Heat flux มีค่าเท่ากับ	80 kJ/m ² s
ท่อที่ 4	Heat flux มีค่าเท่ากับ	71 kJ/m ² s
ท่อที่ 5	Heat flux มีค่าเท่ากับ	63 kJ/m ² s
ท่อที่ 6-10	Heat flux มีค่าเท่ากับ	59 kJ/m ² s

3. สมการความดันตกคร่อม

จากการใช้สมการ Fanning pressure drop กับก๊าซที่ไหลในท่อตรงเปล่า จะได้สมการความดันตก [2] คือ

$$-\frac{dp_t}{dz} = 2f\alpha \frac{\rho_g u^2}{d_t} + \alpha \rho_g u \frac{du}{dz} \quad \text{-----}(3.8)$$

โดย d_t = เส้นผ่านศูนย์กลางท่อ, m

u = ความเร็วเฉลี่ยของก๊าซ, m/s

f = Fanning friction factor

ρ_g = ความหนาแน่นของก๊าซ, kg/m³

z = ความยาวของท่อ, m

α = Convection factor ซึ่งมีค่าดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงค่า Convection factor (α) ในสมการ Fanning pressure drop [2]

P_t	α	
	$u(\text{m/s})$	$u(\text{m/h})$
N/m ² หรือ Pa	1	7.72×10^{-8}
Bar	10^{-5}	7.72×10^{-13}
Atm	9.87×10^{-6}	7.62×10^{-13}
kg _f /m ²	$\frac{1}{g_c} = \frac{1}{9.81} = 0.102$	7.87×10^{-9}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่เมื่อของไหลไหลผ่านในท่อที่มีความโค้งด้วย จะต้องมีการเพิ่มเทอมความโค้งในสมการที่ (3.8) โดยใช้

$$-\frac{dp_t}{dz} = \alpha \left[\frac{2f}{d_t} + \frac{\zeta}{\pi r_b} \right] \rho_g u^2 + \alpha \rho_g u \frac{du}{dz} \quad \text{-----}(3.3)$$

เมื่อ ζ คือ พจน์ที่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากท่อมีความโค้ง สมการที่ (3.3) ยังไม่สามารถนำมาใช้ในการคำนวณโดยตรงได้ จะต้องมีการเปลี่ยนรูปสมการก่อนจึงจะสามารถนำมาใช้ในการคำนวณการเปลี่ยนแปลงความดันได้ ในการเปลี่ยนรูปสมการมีรายละเอียด ดังนี้ จากความสัมพันธ์

$$\dot{m} = \rho_g \Omega u \quad \text{-----}(3.9)$$

โดย \dot{m} = อัตราการไหลเชิงมวล (Mass flow rate), kg/s

Ω = พื้นที่หน้าตัดของท่อ, m^2

นำสมการที่ (3.9) หาดด้วย Ω จะได้

$$\frac{\dot{m}}{\Omega} = \frac{\rho_g \Omega u}{\Omega}$$

$$G = \rho_g u \quad \text{-----}(3.10)$$

ซึ่ง G = ฟลักซ์เชิงมวล (mass flux), $kg/m^2 \cdot s$
และจากกฎของก๊าซเชิงอุดมคติ (Ideal Gas Law)

$$p_t V = n_t RT \quad \text{-----}(3.11)$$

โดย p_t = ความดันรวมของก๊าซ, atm

V = ปริมาตรก๊าซ, m^3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

n_t = จำนวนโมลรวมของก๊าซ, kmol

R = ค่าคงที่ของก๊าซ มีค่าเท่ากับ $0.082 \text{ m}^3 \text{ atm/kmol K}$

T = อุณหภูมิ, K

จะได้

$$\frac{p_t}{RT} = \frac{n_t}{V} \quad \text{-----}(3.12)$$

จาก

$$n_t = \frac{W_t}{M_m} \quad \text{-----}(3.13)$$

เมื่อ W_t = น้ำหนักรวมของก๊าซ, kg

M_m = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของก๊าซ, kg/kmol

และจาก

$$W_t = \rho_g V \quad \text{-----}(3.14)$$

รวมสมการที่ (3.12) , (3.13) และ (3.14) จะได้

$$\frac{p_t}{RT} = \frac{\rho_g}{M_m} \quad \text{-----}(3.15)$$

จากสมการที่ (3.15) จะได้

$$\frac{RT}{p_t} \times \frac{\rho_g}{M_m} = 1 \quad \text{-----}(3.16)$$

จากสมการที่ (3.10) จะได้

$$\rho_g = \frac{G}{u} \quad \text{-----}(3.17)$$

แทนค่าสมการที่ (3.17) ใน (3.16) จะได้

$$u = \frac{GRT}{M_m p_t} \quad \text{-----}(3.18)$$

จากสมการที่ (3.18) จะได้ $u = f(M_m, T, p_t)$ ซึ่งสามารถหาอนุพันธ์เทียบกับ $1/M_m$, T และ p_t ได้ดังนี้

$$du = \frac{GRT}{p_t} d\left(\frac{1}{M_m}\right) + \frac{GR}{M_m p_t} dT - \frac{GRT}{M_m} p_t^{-2} dp_t \quad \text{-----}(3.19)$$

นำสมการที่ (3.19) หารตลอดด้วย dz และจัดรูปสมการ จะได้

$$\frac{du}{dz} = \frac{GR}{p_t} \left[T \frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dz} + \frac{1}{M_m} \frac{dT}{dz} \right] - \frac{GRT}{M_m p_t^2} \frac{dp_t}{dz} \quad \text{-----}(3.20)$$

นำสมการที่ (3.18), (3.20) แทนค่าลงในสมการที่ (3.3) และจัดรูปสมการ จะได้

$$\frac{dp_t}{dz} \left[\frac{1}{M_m p_t} - \frac{p_t}{\alpha G^2 RT} \left(\frac{p_t}{RT} \frac{M_m}{\rho_g} \right) \right] = \frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dz} + \frac{1}{M_m} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + \left(\frac{2f}{d_t} + \frac{\zeta}{\pi b} \right) \right] \quad \text{-----}(3.21)$$

แทนสมการที่ (3.15) ลงในสมการที่ (3.21) และจัดรูปสมการ จะได้

$$\frac{dp_t}{dz} = \frac{\frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dz} + \frac{1}{M_m} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + \left(\frac{2f}{d_t} + \frac{\zeta}{\pi b} \right) \right]}{\frac{1}{M_m p_t} - \frac{p_t}{\alpha G^2 RT}} \quad \text{-----}(3.22)$$

จากความสัมพันธ์

$$v = \Omega u \quad \text{-----}(3.23)$$

โดย v = อัตราการไหลเชิงปริมาตร (Volumetric flow rate), m^3/s
จะได้

$$u = \frac{v}{\Omega} \quad \text{-----}(3.24)$$

จาก

$$F_t = C_t v \quad \text{-----}(3.25)$$

โดย F_t = อัตราการไหลเชิงโมลรวม (Total molar flow rate), kmol/s

C_t = ความเข้มข้นรวมของก๊าซ, kmol/m^3

จะได้

$$v = \frac{F_t}{C_t} \quad \text{-----}(3.26)$$

และจาก

$$n_t = C_t V \quad \text{-----}(3.27)$$

จะได้

$$C_t = \frac{n_t}{V} \quad \text{-----}(3.28)$$

แทนสมการที่ (3.13) ลงในสมการที่ (3.28) จะได้

$$C_t = \frac{W_t}{M_m V} \quad \text{-----}(3.29)$$

จากสมการที่ (3.14) จะได้

$$V = \frac{W_t}{\rho_g} \quad \text{-----}(3.30)$$

แทนสมการที่ (3.26) , (3.29) และ (3.30) ลงในสมการที่ (3.24) จะได้

$$u = \frac{F_t M_m}{\rho_g \Omega} \quad \text{-----}(3.31)$$

นำสมการที่ (3.18) = (3.31)

$$u = \frac{GRT}{M_m p_t} = \frac{F_t M_m}{\rho_g \Omega} \quad \text{-----}(3.32)$$

แทนสมการที่ (3.15) ลงในสมการที่ (3.32) จะได้

$$\frac{G}{M_m} = \frac{F_t}{\Omega} \quad \text{-----}(3.33)$$

จัดรูปแล้ว จะได้

$$\frac{1}{M_m} = \frac{F_t}{G\Omega} \quad \text{-----}(3.34)$$

หาอนุพันธ์ของสมการที่ (3.34) เทียบกับ z จะได้

$$\frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dz} = \frac{d\left(\frac{F_t}{G\Omega}\right)}{dz} = \frac{d\left(\frac{\sum_j F_j}{G\Omega}\right)}{dz} = \frac{\sum_j \frac{dF_j}{dz}}{G\Omega} \quad \text{-----}(3.35)$$

นั่นคือ ค่า $\frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dz}$ ในสมการที่ (3.22) สามารถหาได้จากสมการที่ (3.35)

ค่า Fanning friction factor ในสมการที่ (3.22) สำหรับท่อตรงหาได้จากความสัมพันธ์

$$f = 0.046 \text{Re}^{-0.2} \quad \text{-----}(3.36)$$

โดย $\text{Re} = \text{Reynolds number}$ ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก

$$\text{Re} = \frac{d_i G}{\mu} \quad \text{-----}(3.37)$$

โดย $\mu = \text{ความหนืดของก๊าซ, kg/m s}$

ζ จะใช้ในสมการความดันตกคร่อมสำหรับท่อที่มีความโค้ง ซึ่งมีรายละเอียด ดังนี้

$$\zeta = \left(0.7 + \frac{\Lambda}{90^\circ} 0.35\right) \zeta' \quad \text{-----}(3.38)$$

โดยที่

$$\zeta' = \left(0.051 + 0.19 \frac{d_i}{r_b}\right) \quad \text{-----}(3.39)$$

ซึ่ง $\Lambda = \text{มุมของความโค้งของท่อ}$ สำหรับโครงการนี้มีค่า 180 องศา

$r_b = \text{รัศมีของส่วนโค้ง, m}$

สำหรับค่าความหนืดของก๊าซผสม อาจคำนวณได้จากสมการ Mixing rule ดังนี้

$$\mu_m = \sum y_i \mu_j \quad \text{-----}(3.40)$$

โดย μ_m = ความหนืดของก๊าซผสม, kg/m s

y_j = สัดส่วนโดยโมลของก๊าซ j

μ_j = ความหนืดของก๊าซ j, kg/m s

ค่า μ_j ในสมการที่ (3.40) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.41) [8]

$$\mu_j = 2.6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{M_j T}}{\sigma_j^2 \Omega_{\mu_j}} \quad \text{-----}(3.41)$$

โดย M = น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ, kg/mol

σ_j = Collision diameter, A°

Ω_{μ_j} = Collision integral, dimensionless

รายละเอียดการคำนวณจะแสดงในบทที่ 4

บทที่ 4

ขั้นตอนการคำนวณ

ในขั้นตอนการคำนวณนั้นสมการหลักที่ใช้ในการคำนวณมี 3 สมการ คือ

1. สมการต่อเนื่อง

$$\frac{dF_j}{dz} = R_j \frac{\pi d_t^2}{4} \quad \text{-----}(3.1)$$

2. สมการพลังงาน

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum_{i=1}^9 F_j C_{p,i}} \left[q(z) \pi d_t + \frac{\pi d_t^2}{4} \sum \Delta H_i r_i \right] \quad \text{-----}(3.2)$$

3. สมการความดันตกคร่อม

$$-\frac{dp_t}{dz} = \alpha \left[\frac{2f}{d_t} + \frac{\zeta}{\pi r_b} \right] \rho_g u^2 + \alpha \rho_g u \frac{du}{dz} \quad \text{-----}(3.3)$$

ในโครงงานนี้จะแบ่งขั้นตอนการคำนวณออกเป็น 2 ส่วน คือ

ส่วนที่ 1 เป็นการคำนวณโดยใช้เพียง 2 สมการหลัก คือ สมการต่อเนื่อง และ สมการพลังงาน ไม่มีการใช้สมการความดันตกคร่อมในการคำนวณ

ส่วนที่ 2 เป็นการคำนวณโดยใช้ 3 สมการคือ สมการต่อเนื่อง สมการพลังงาน และ สมการความดันตกคร่อม

หลังจากจากนั้นจึงนำค่าที่ได้จากการคำนวณทั้ง 2 ส่วน มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของโรงงาน [1-2] เพื่อพิจารณาถึงเปอร์เซ็นต์ความแตกต่าง สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกตัวของอีเทนนั้น ประกอบด้วย 7 ปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ส่วนที่ 1 ขั้นตอนการคำนวณโดยไม่ใช่สมการความดันตกคร่อมในแบบจำลอง
มีลำดับการคำนวณดังนี้

1. คำนวณหาค่า Rate constant โดยใช้สมการของ Arrhenius equation ดังสมการ (2.3.2)

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad \text{-----(2.3.2)}$$

ค่า A และ E ของแต่ละปฏิกิริยามีค่าดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่า Kinetic parameters สำหรับการคำนวณการแตกตัวของอีเทน [2]

ปฏิกิริยาที่	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น	Order	A(s ⁻¹)	E (kJ/kmol)
1	C ₂ H ₆ → C ₂ H ₄ + H ₂ (A) (B) (D)	1	4.65x10 ¹³	273,020
2	C ₂ H ₄ + H ₂ → C ₂ H ₆ (B) (D) (A)	2	8.75x10 ^{8a}	136,870
3	2C ₂ H ₆ → C ₃ H ₈ + CH ₄ (A) (E) (F)	1	3.85x10 ¹¹	273,190
4	C ₃ H ₆ → C ₂ H ₂ + CH ₄ (C) (G) (F)	1	9.81x10 ⁸	154,580
5	C ₂ H ₂ + CH ₄ → C ₃ H ₆ (G) (F) (C)	2	5.87x10 ^{4a}	29,480
6	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄ → C ₄ H ₆ (G) (B) (H)	2	1.03x10 ^{12a}	172,750
7	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ → C ₃ H ₆ + CH ₄ (B) (A) (C) (F)	2	7.08x10 ^{13a}	253,010

^a ในหน่วยของ m³/kmol s.

2. กำหนด Rate law ของแต่ละปฏิกิริยา โดยมีอันดับของปฏิกิริยาตามตารางที่ 4.1 จะได้

$$r_{1A} = -k_1C_A \quad \text{-----(4.1)}$$

$$r_{2B} = -k_2C_B C_D \quad \text{-----(4.2)}$$

$$r_{3A} = -k_3C_A \quad \text{-----(4.3)}$$

$$r_{4C} = -k_4 C_C \quad \text{-----(4.4)}$$

$$r_{5G} = -k_5 C_G C_F \quad \text{-----(4.5)}$$

$$r_{6G} = -k_6 C_G C_B \quad \text{-----(4.6)}$$

$$r_{7B} = -k_7 C_B C_A \quad \text{-----(4.7)}$$

3. กำหนดความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดโดยใช้ สมการที่ (4.8)

$$C_j = \frac{F_j}{\sum_{j=1}^9 F_j} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \quad \text{-----(4.8)}$$

โดย F_j = อัตราการไหลเชิงโมลของสาร j (Molar flow rate), kmol/s

ซึ่งในสภาวะเริ่มต้นนั้น สามารถหาอัตราการไหลเชิงโมลของสารแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบของสารป้อนได้ดังนี้

3.1 คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารป้อน

จากข้อมูลการทดลอง [1-2] สารป้อนถูกป้อนด้วยอัตรา $68.68 \text{ kg/m}^2\text{s}$ และประกอบด้วย

$$C_2H_6 (A) = 98.2 \text{ mol\%}$$

$$C_2H_4 (B) = 1 \text{ mol\%}$$

$$C_3H_6 (C) = 0.8 \text{ mol\%}$$

$$\text{ดังนั้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารป้อน} = y_A M_A + y_B M_B + y_C M_C \quad \text{-----(4.9)}$$

โดย y_A, y_B, y_C = สัดส่วนโมลของสาร A, B และ C ตามลำดับ

M_A, M_B, M_C = น้ำหนักโมเลกุลของสาร A, B และ C ตามลำดับ

จากข้อมูลข้างต้นจะได้

$$y_A = 0.982$$

$$y_B = 0.01$$

$$y_C = 0.008$$

สำหรับน้ำหนักโมเลกุลกำหนดดังนี้ [8]

$$M_A = 30.07$$

$$M_B = 28.05$$

$$M_C = 42.08$$

แทนค่าตัวแปรต่างๆ ลงในสมการ (4.9) จะได้

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารป้อน} &= 0.982(30.07)+0.01(28.05)+0.008(42.08) \\ &= 30.145 \end{aligned}$$

3.2 คำนวณหาอัตราการไหลเชิงโมลของสารแต่ละชนิด

สาร A : สารป้อน 100 kmol/s ประกอบด้วยสาร A จำนวน 98.2 kmol/s

$$\text{ถ้าสารป้อน } [68.68(9.16 \times 10^{-3})]/30.145 \text{ kmol/s}$$

$$\text{จะประกอบด้วยสาร A จำนวน } 2.05 \times 10^{-2} \text{ kmol/s}$$

หมายเหตุ 9.16×10^{-3} ตารางเมตร คือ พื้นที่หน้าตัดของท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 0.108 เมตร

ด้วยวิธีการคำนวณลักษณะเดียวกัน จะได้อัตราการไหลเชิงโมลของสารที่ไหลดังนี้

$$\text{สาร B : } 2 \times 10^{-4} \text{ kmol/s}$$

$$\text{สาร C : } 1.6 \times 10^{-4} \text{ kmol/s}$$

ไอน้ำ : เนื่องจากอัตราการไหลเชิงโมลของสาร A คือ 2.05×10^{-2} kmol/s

$$\text{หรือ } 2.05 \times 10^{-2} \text{ kmol/s} \times 30.07 \text{ kg/kmol} = 0.616 \text{ kg/s}$$

และไอน้ำถูกป้อนด้วยอัตรา 0.4 kg/kg ของสาร A

$$\text{ดังนั้น ไอน้ำ ถูกป้อนด้วยอัตรา } 0.616(0.4) = 0.2464 \text{ kg/s}$$

และเนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของไอน้ำ [8] คือ 18.016

$$\text{ดังนั้นไอน้ำถูกป้อนด้วยอัตราการไหลเชิงโมล} = 0.2464/18.016 = 1.36 \times 10^{-2} \text{ kmol/s}$$

จากสมการ (4.8) ค่า p_1 ใช้ค่าเฉลี่ยของความดันขาเข้า และความดันขาออก ซึ่งมีค่าเท่ากับ

$$2.028 \text{ atm} \text{ และ ค่า } R \text{ มีค่าเท่ากับ } 0.082 \text{ (m}^3 \text{ atm)/(kmol K)}$$

4. กำหนด สมการต่อเนื่อง ของสารแต่ละชนิด ดังนี้

$$\text{สาร A : } dF_A / dZ = \text{Area} \times [r_{1A} - r_{2B} + r_{3A} + r_{7B}] \text{ -----(4.10)}$$

$$\text{สาร B : } dF_B / dZ = \text{Area} \times [-r_{1A} + r_{2B} + r_{6G} + r_{7B}] \text{ -----(4.11)}$$

$$\text{สาร C : } dF_C / dZ = \text{Area} \times [r_{4C} - r_{5G} - r_{7B}] \text{ -----(4.12)}$$

$$\text{สาร D : } dF_D / dZ = \text{Area} \times [-r_{1A} + r_{2B}] \text{ -----(4.13)}$$

$$\text{สาร E : } dF_E / dZ = \text{Area} \times [-0.5r_{3A}] \text{ -----(4.14)}$$

$$\text{สาร F : } dF_F / dZ = \text{Area} \times [-0.5r_{3A} - r_{4C} + r_{5G} - r_{7B}] \text{ -----(4.15)}$$

$$\text{สาร G : } dF_G / dZ = \text{Area} \times [-r_{4C} + r_{5G} + r_{6G}] \text{ -----(4.16)}$$

$$\text{สาร H : } dF_H / dZ = \text{Area} \times [-r_{6G}] \text{ -----(4.17)}$$

โดย Area คือ พื้นที่หน้าตัดของท่อ = $\pi(d_i)^2/4 = 9.16 \times 10^{-3}$ ตารางเมตร

5. แก้มการอนุพันธ์ในข้อ 4. โดยใช้วิธีของ Euler's one-step method ดังนี้

$$F_j = F_{j0} + [\text{Area} \times \text{net rate of formation}] (\Delta Z) \quad \text{-----}(4.18)$$

โดย ค่าของ ΔZ คือ ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในช่วงสั้น ๆ ถ้ายังมีค่าน้อยจะยิ่งมีความถูกต้อง ในโครงการนี้ได้ทดลองใช้ค่า $\Delta Z = 0.01$ เมตร

6. นำค่า F_j ของสารทุกชนิดมารวมกันจะได้ค่า $\sum F_j$ นำไปแทนในสมการที่ (4.8) จะสามารถหาค่าความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดได้

7. กำหนด สมการพลังงาน โดยเทอมต่างๆ ในสมการมีค่าดังนี้

$$7.1 \sum [\Delta H_i(r_i)] = \Delta H_1(r_1) + \dots + \Delta H_7(r_7) \quad \text{-----}(4.19)$$

$$\text{โดย } \Delta H_i(T) = \left[\Delta H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_{p_i} dT \right] \quad \text{-----}(4.20)$$

ซึ่ง ΔC_{p_i} คำนวณได้จาก [7]

$$\Delta C_{p_i} = \sum (\text{Stoichiometric coefficients} \times C_p \text{ ของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยา } i) - \sum (\text{Stoichiometric coefficients} \times C_p \text{ ของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา } i) \quad \text{-----}(4.21)$$

ค่า Heat capacity ของสารต่างๆ กำหนดดังนี้ [6]

$$C_{p_i} = R (a + bT + cT^2 + dT^3) \quad \text{-----}(4.22)$$

โดยค่า a, b, c และ d ของสารต่างๆ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่ a, b, c และ d ในสมการ (4.22) ของสารแต่ละชนิด [6]

ชนิดของสาร	a	$10^3 b$	$10^6 c$	$10^5 d$
A = C ₂ H ₆	1.131	19.225	5.561	
B = C ₂ H ₄	1.424	14.394	4.392	
C = C ₃ H ₆	1.637	22.706	6.915	
D = H ₂	3.249	0.422		0.083
E = C ₃ H ₈	1.213	28.785	8.824	
F = CH ₄	1.702	9.081	2.164	
G = C ₂ H ₂	6.132	1.952		1.299

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 (ต่อ) แสดงค่าคงที่ a, b, c และ d ในสมการ (4.22) ของสารแต่ละชนิด [6]

ชนิดของสาร	a	$10^3 b$	$10^6 c$	$10^5 d$
H = C ₄ H ₆	2.734	26.786	8.882	
I = STEAM	3.470	1.450		0.121

ค่าของ $\int_{T_R}^T \Delta C_{p,i} dT$ มีค่าดังนี้

$$\int_{T_R}^T \Delta C_{p,i} dT = R \{ \Delta a(T-T_R) + (\Delta b/2)(T^2-T_R^2) + (\Delta c/3)(T^3-T_R^3) - \Delta d[(1/T)-(1/T_R)] \}$$

----- (4.23)

$T_R = 298 \text{ K}$ (อุณหภูมิอ้างอิงมาตรฐาน = 25°C)

ค่าของ $\Delta H_i^\circ(T_R)$ คือ Heat of reaction ที่อุณหภูมิอ้างอิง (T_R) หาได้จาก Standard heat of formation ของสารต่าง ๆ ซึ่ง ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3 ดังนี้

ตารางที่ 4.3 แสดงค่า Standard heat of formation ของสารแต่ละชนิด [6]

ชนิดของสาร	$\Delta H_i^\circ(T_R) \text{ kJ/kmol}$
A = C ₂ H ₆	-83,820
B = C ₂ H ₄	52,510
C = C ₃ H ₆	19,170
D = H ₂	0
E = C ₃ H ₈	-104,680
F = CH ₄	-74,520
G = C ₂ H ₂	227,480
H = C ₄ H ₆	109,240

โดย $\Delta H_i^\circ(T_R)$ คำนวณได้จากความสัมพันธ์

$$\Delta H_i^\circ(T_R) = \sum (\text{Stoichiometric coefficients} \times \Delta H^\circ(T_R) \text{ ของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยา } i) - \sum (\text{Stoichiometric coefficients} \times \Delta H^\circ(T_R) \text{ ของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา } i)$$

----- (4.24)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งผลการคำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการคำนวณค่า $\Delta H_i^\circ(T_R)$ ของแต่ละปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่	$\Delta H_i^\circ(T_R)$, kJ/kmol
1	136,330
2	-136,330
3	-5,780
4	133,250
5	-133,250
6	-170,750
7	23,500

7.2 เทอม $q(Z)$ คือ ค่า Heat flux ของ เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งหาโดยแบบจำลองของ Froment และ คณะ [1-2] มีค่าดังนี้

ท่อที่ 1	Heat flux	มีค่าเท่ากับ	96	$\text{kJ/m}^2\text{s}$
ท่อที่ 2	Heat flux	มีค่าเท่ากับ	84	$\text{kJ/m}^2\text{s}$
ท่อที่ 3	Heat flux	มีค่าเท่ากับ	80	$\text{kJ/m}^2\text{s}$
ท่อที่ 4	Heat flux	มีค่าเท่ากับ	71	$\text{kJ/m}^2\text{s}$
ท่อที่ 5	Heat flux	มีค่าเท่ากับ	63	$\text{kJ/m}^2\text{s}$
ท่อที่ 6-10	Heat flux	มีค่าเท่ากับ	59	$\text{kJ/m}^2\text{s}$

ในโครงการนี้ได้ทดลองคำนวณโดยใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ และใช้ค่า Heat flux ที่เป็นค่าเฉลี่ยของ Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ ($68.9 \text{ kJ/m}^2\text{s}$) แล้วนำผลที่ได้จากการคำนวณมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองจากโรงงาน [1-2]

8. นำค่าต่าง ๆ ที่คำนวณได้ แทนในสมการพลังงาน แล้วแก้สมการอนุพันธ์ โดยใช้วิธี

Euler 's one-step method ดังสมการที่ (4.25)

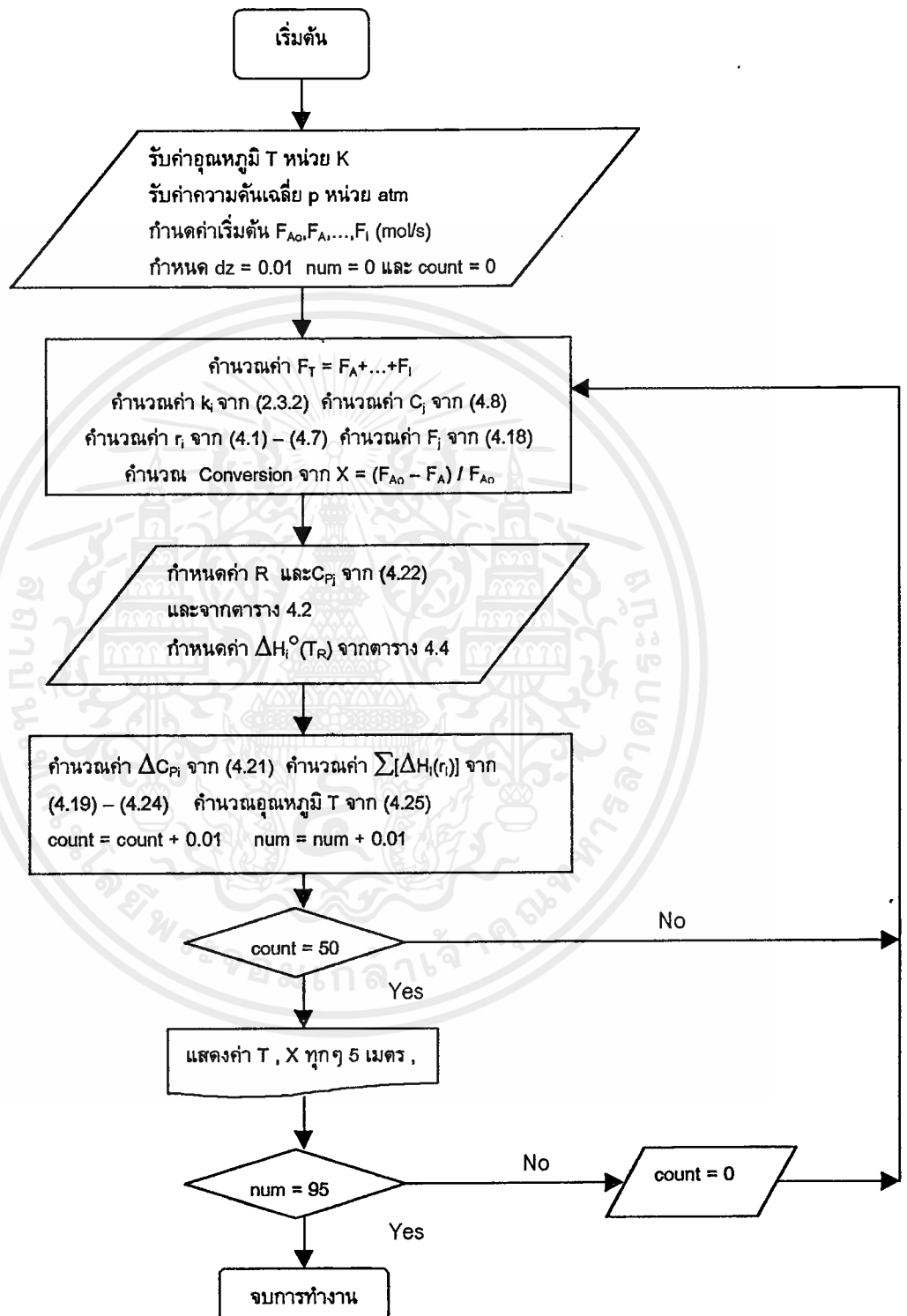
$$T = T_o + \{ (1/\sum F_j C_{pj}) [q(z)\pi d_t + (\text{area} \times \sum \Delta H_i(r_i))] \} \Delta Z \quad \text{-----}(4.25)$$

9. ทำการคำนวณซ้ำด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อหาค่าของอุณหภูมิจึง Conversion ของอีเทน ทุก ๆ 0.01 เมตร และให้แสดงผลทุก ๆ 5 เมตร เมื่อกำหนดครบ 95 เมตรแล้ว ให้แสดงค่า Yield ของ เอทิลีน ไฮโดรเจน และ มีเทน
10. นำค่าที่ได้ไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิ Conversion และ Yield กับความยาวของเครื่องปฏิกรณ์แล้วนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองของโรงงาน [1-2]

จากขั้นตอนการคำนวณดังกล่าวสามารถเขียนแผนผังลำดับการทำงานได้ดังนี้



แผนผังลำดับการทำงานในขั้นตอนการคำนวณส่วนที่ 1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนที่ 2 ขั้นตอนการคำนวณโดยเพิ่มสมการความดันตกคร่อมในแบบจำลอง

ในส่วนนี้ขั้นตอนการคำนวณจะเหมือนส่วนที่ 1 ยกเว้นค่าความดันรวม (p_t) ในสมการ (4.8) จะใช้ค่าความดันขาเข้า (2.892 atm) เป็นค่าความดันเริ่มต้น และ จะมีค่าเปลี่ยนไปเรื่อย ๆ ตลอดความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ โดยค่าที่เปลี่ยนไปนั้นคำนวณได้จากสมการความดันตกคร่อม ลำดับการคำนวณมีดังนี้

1-8. มีวิธีการคำนวณเหมือนส่วนที่ 1 ยกเว้นการเปลี่ยนแปลงค่า p_t ในสมการที่(4.8) ดังได้กล่าวไว้ข้างต้นแล้ว

9. คำนวณค่า $\frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dz}$ จากสมการที่ (3.35) เพื่อแทนค่าลงในสมการความดันตก (3.22) โดย

มีรายละเอียดดังนี้

9.1 จากสมการที่ (3.35) คำนวณค่า $\sum \frac{dF_j}{dz}$ โดยนำ (4.10)+(4.11)+...+(4.17)

9.2 จากขั้นตอนใน 9.1 จะได้ $\sum \frac{dF_j}{dz} = \Omega[-r_{1A} + r_{2B} - r_{4C} + r_{5G} + r_{6G}]$

9.3 กำหนดค่า G ในสมการที่ (3.35) ดังนี้

จากขั้นตอนการคำนวณในส่วนที่ 1 ไอ้ น้ำถูกป้อนด้วยอัตรา 0.2464 kg/s หรือ $0.2464/9.16 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2 \text{ s} = 26.90 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ และเนื่องจากสารป้อนถูกป้อนด้วยอัตรา $68.68 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ดังนั้น ค่า G หรือ ฟลักซ์เชิงมวลทั้งหมด (สารป้อน+ไอ้) จึงมีค่าเท่ากับ $68.68 + 26.90 = 95.58 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$

9.4 แทนค่าตัวแปรทั้งหมดที่ทราบลงในสมการที่ (3.35)

10. คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารทั้งหมด (M_m) จาก

$$M_m = \sum_{j=A}^I y_j M_j \quad \text{-----(4.26)}$$

โดย y_j = สัดส่วนโดยโมลของสาร j มีค่าเท่ากับ F_j / F_t

M_j = น้ำหนักโมเลกุลของสาร j ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.5

11. คำนวณค่า Friction factor (f) จากสมการที่ (3.36) โดยคำนวณค่า Re จากสมการที่ (3.37) สำหรับค่า μ ในสมการที่ (3.37) จะใช้สมการที่ (3.40) ในการคำนวณค่า ซึ่งมีรายละเอียดการคำนวณดังนี้

คำนวณหาความหนืดของก๊าซ j จากสมการ (3.41) โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า M , σ , ϵ/k ของสารแต่ละชนิด [8]

ชนิดของสาร	M	σ (Å)	ϵ/k (K)
A = C ₂ H ₆	30.07	4.418	230
B = C ₂ H ₄	28.05	4.232	205
C = C ₃ H ₆	42.08	4.807	248.9
D = H ₂	2.016	2.915	38
E = C ₃ H ₈	44.09	5.016	254
F = CH ₄	16.04	3.822	137
G = C ₂ H ₂	26.04	4.221	185
I = STEAM	18.016	2.641	809.1

จากสมการ (3.41) ในการหาค่า Ω_{μ} ของสารแต่ละชนิดนั้นสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า kT/ϵ และ ค่า Ω_{μ} ตามตารางที่ 4.6

จากข้อมูลตามตารางที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า kT/ϵ และ ค่า Ω_{μ} ของสารแต่ละชนิดสามารถแสดงให้อยู่ในรูปของความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้โดยการป้อนข้อมูลของ kT/ϵ สำหรับสารแต่ละชนิดในช่วงอุณหภูมิ 680°C – 900°C (สาเหตุที่ใช้ค่าอุณหภูมิในช่วงนี้ เพราะที่จุดเข้าสารป้อนถูกป้อนด้วยอุณหภูมิ 680°C และที่จุดออกสารป้อนมีอุณหภูมิ 835°C แต่ในการคำนวณอาจคำนวณอุณหภูมิที่จุดออกผิดพลาดได้จึงได้กำหนดอุณหภูมิที่จุดออกให้เกิน 835°C คือ 900°C เพื่อที่จะยังคงสามารถคำนวณค่าความหนืดได้ในกรณีที่อุณหภูมิเกินจาก 835°C) ซึ่งจะได้ช่วงข้อมูลของ kT/ϵ หลังจากนั้นนำช่วงข้อมูลที่ได้ไปหาความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์กับค่า Ω_{μ} โดยการป้อนข้อมูลตามตารางที่ 4.6 ลงในโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ซึ่งในโครงการนี้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการหาความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ระหว่างค่า kT/ϵ และ ค่า Ω_{μ} คือ โปรแกรม Microsoft Excel และผลปรากฏดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า kT/ϵ และ Ω_μ [8]

kT/ϵ or kT/ϵ_{AB}	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (For viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{g,AB}$ (For mass diffusivity)	kT/ϵ or kT/ϵ_{AB}	$\Omega_\mu = \Omega_k$ (For viscosity and thermal conductivity)	$\Omega_{g,AB}$ (For mass diffusivity)
0.30	2.785	2.662	2.50	1.093	0.9996
0.35	2.628	2.476	2.60	1.081	0.9878
0.40	2.492	2.318	2.70	1.069	0.9770
0.45	2.368	2.184	2.80	1.058	0.9672
0.50	2.257	2.066	2.90	1.048	0.9576
0.55	2.156	1.966	3.00	1.039	0.9490
0.60	2.065	1.877	3.10	1.030	0.9406
0.65	1.982	1.798	3.20	1.022	0.9328
0.70	1.908	1.729	3.30	1.014	0.9256
0.75	1.841	1.667	3.40	1.007	0.9186
0.80	1.780	1.612	3.50	0.9999	0.9120
0.85	1.725	1.562	3.60	0.9932	0.9058
0.90	1.675	1.517	3.70	0.9870	0.8998
0.95	1.629	1.476	3.80	0.9811	0.8942
1.00	1.587	1.439	3.90	0.9755	0.8888
1.05	1.549	1.406	4.00	0.9700	0.8836
1.10	1.514	1.375	4.10	0.9649	0.8788
1.15	1.482	1.346	4.20	0.9600	0.8740
1.20	1.452	1.320	4.30	0.9553	0.8694
1.25	1.424	1.296	4.40	0.9507	0.8652
1.30	1.399	1.273	4.50	0.9464	0.8610
1.35	1.375	1.253	4.60	0.9422	0.8568
1.40	1.353	1.233	4.70	0.9382	0.8530
1.45	1.333	1.215	4.80	0.9343	0.8492
1.50	1.314	1.198	4.90	0.9305	0.8456
1.55	1.296	1.182	5.0	0.9269	0.8422
1.60	1.279	1.167	6.0	0.8963	0.8124
1.65	1.264	1.153	7.0	0.8727	0.7896
1.70	1.248	1.140	8.0	0.8538	0.7712
1.75	1.234	1.128	9.0	0.8379	0.7556
1.80	1.221	1.116	10.0	0.8242	0.7424
1.85	1.209	1.105	20.0	0.7432	0.6640
1.90	1.197	1.094	30.0	0.7005	0.6232
1.95	1.186	1.084	40.0	0.6718	0.5960
2.00	1.175	1.075	50.0	0.6504	0.5756
2.10	1.156	1.057	60.0	0.6335	0.5596
2.20	1.138	1.041	70.0	0.6194	0.5464
2.30	1.122	1.026	80.0	0.6076	0.5352
2.40	1.107	1.012	90.0	0.5973	0.5256
			100.0	0.5882	0.5170

* Taken from J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, and E. L. Spotz, *Chem. Revs.*, **44**, 205 (1949).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 แสดงผลการป้อนข้อมูลลงในโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อหาความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ระหว่าง Ω_μ และอุณหภูมิ (T) ของสารแต่ละชนิด

ชนิดของสาร	สมการแสดงความสัมพันธ์	สมการแสดงความสัมพันธ์
	ระหว่าง μ , T และ Ω_μ	ระหว่าง Ω_μ และ T
A = C ₂ H ₆	$\mu = 0.7499 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$	$\Omega_\mu = 1.2834 \left(\frac{T}{230} \right)^{-0.2024}$
B = C ₂ H ₄	$\mu = 0.7893 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$	$\Omega_\mu = 1.2533 \left(\frac{T}{205} \right)^{-0.1872}$
C = C ₃ H ₆	$\mu = 0.7495 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$	$\Omega_\mu = 1.2962 \left(\frac{T}{248.9} \right)^{-0.209}$
D = H ₂	$\mu = 0.446 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$	$\Omega_\mu = -0.0043 \left(\frac{T}{38} \right) + 0.8286$
E = C ₃ H ₈	$\mu = 0.692 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$	$\Omega_\mu = 1.3016 \left(\frac{T}{254} \right)^{-0.2119}$
F = CH ₄	$\mu = 0.7318 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$	$\Omega_\mu = 1.2065 \left(\frac{T}{137} \right)^{-0.1661}$
G = C ₂ H ₂	$\mu = 0.7645 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$	$\Omega_\mu = 1.2365 \left(\frac{T}{185} \right)^{-0.1792}$
I = STEAM	$\mu = 1.624 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$	$\Omega_\mu = 1.5783 \left(\frac{T}{809.1} \right)^{-0.4575}$

สำหรับ C₄H₆ นั้นไม่สามารถหาข้อมูลของค่า ϵ/k ได้ ดังนั้นจึงหาค่าความหนืดจาก [9]

$$\eta = \frac{M^{1/2} T}{a^* [1 + (4/T_c)] [1 + 0.36 T_r (T_r - 1)]^{1/6}} \frac{T_r (1 + 270 \mu_r^4)}{T_r + 270 \mu_r^4} \quad \text{-----(4.27)}$$

โดย η = ค่าความหนืด, kg/m s

T_c = Critical temperature, K

T_r = Reduced temperature, dimensionless

μ_r = Reduced dipole moment, dimensionless

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่า μ_r หาจากความสัมพันธ์ [9]

$$\mu_r = 52.46 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \text{-----(4.28)}$$

โดยสำหรับสมการที่ (4.28) แล้ว

μ = Dipole moment, debyes

ค่า a^* หาได้จากความสัมพันธ์ [9]

$$a^* = \sum N_i C_i \text{-----(4.29)}$$

โดย N_i = จำนวนของ Group ที่ i

C_i = Group contribution ซึ่งมีค่าดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดง Group Contributions C_i สำหรับหาค่า a^* ในสมการที่ (4.29) [9]

Group	Contribution C_i
$-\text{CH}_3$	9.04
>CH_2 (nonring)	6.47
>CH- (nonring)	2.67
>C (nonring)	-1.53
$=\text{CH}_2$	7.68
$=\text{CH-}$ (nonring)	5.53
>C= (nonring)	1.78
$\equiv\text{CH}$	7.41
$\equiv\text{C-}$ (nonring)	5.24
>CH_2 (ring)	6.91
>CH- (ring)	1.16
>C (ring)	0.23
$=\text{CH-}$ (ring)	5.90

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.8 (ต่อ) แสดง Group Contributions C_i สำหรับหาค่า a^* ในสมการที่ (4.29) [9]

>C= (ring)	3.59
-F	4.16
-Cl	10.06
-Br	12.83
-OH (alcohols)	7.96
>O (nonring)	3.59
>C=O (nonring)	12.02
-CHO (aldehydes)	14.02
-COOH (acids)	18.65
-COO- (esters) or HCOO (formates)	13.41
-NH ₂	9.71
>NH (nonring)	3.68
=N- (ring)	4.97
-CN	18.13
>S (ring)	8.86

จาก [9] จะได้ข้อมูลสำหรับ C_4H_6 ดังนี้

$M = 54.09$, $T_c = 425$ K , $P_c = 43.3$ bar , μ (Dipole moment) = 0 และจากตารางที่ 4.8 สามารถหาค่า a^* ได้ จากสมการที่ (4.29) ดังนี้

$$\begin{aligned} a^* &= 2(=CH_2) + 2(=CH-) \\ &= 2(7.68) + 2(5.53) \\ &= 26.42 \end{aligned}$$

ค่า μ_r หาได้จากสมการที่ (4.28) ซึ่งเมื่อแทนค่าตัวแปรต่าง ๆ แล้วจะมีค่าเท่ากับ 0 นำตัวแปรทั้งหมดที่ทราบค่าแทนลงในสมการที่ (4.27) จะได้

$$\eta_{C_4H_6} = \frac{7.354 \times 10^{-7} T}{26.668 \left[1 + 0.36 \left(\frac{T}{425} \right) \left(\frac{T}{425} - 1 \right) \right]^{1/6}} \quad \text{-----(4.30)}$$

นำค่าตัวแปรทั้งหมดที่ทราบค่าแทนลงในสมการ (3.36) , (3.37) และ (3.40)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

12. คำนวณเทอม ζ จากสมการที่ (3.38) และ (3.39)

13. แทนเทอม $\frac{dT}{dz}$ ในสมการที่ (3.22) ด้วยสมการที่ (3.2)

14. กำหนดสมการความดันตก [10] ดังนี้

จาก

$$\frac{dp_t}{dz} = \frac{\frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dz} + \frac{1}{M_m} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + \left(\frac{2f}{d_t} + \frac{\zeta}{\pi r_b} \right) \right]}{\frac{1}{M_m p_t} - \frac{p_t}{\alpha G^2 RT}} \quad (4.31)$$

ใช้หลักการสมการอนุพันธ์ของ Euler's and step method จะได้

$$p_{i0} = p_t + \left[\frac{\frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dz} + \frac{1}{M_m} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + Fr \right]}{\frac{1}{M_m p_t} - \frac{p_t}{\alpha G^2 RT}} \right] \Delta Z \quad (4.32)$$

โดย $Fr = \frac{2f}{d_t}$ ในกรณีที่เป็นท่อตรง และ

$$Fr = \frac{2f}{d_t} + \left(0.051 + 0.19 \frac{d_t}{r_b} \right) \frac{1.4}{\pi r_b} \quad \text{ในกรณีที่เป็นท่อโค้ง}$$

15. ทำการคำนวณซ้ำด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อหาค่า อุณหภูมิ Conversion ของ อีเทน และความดัน ทุก ๆ 0.01 เมตร และให้แสดงผลทุก ๆ 5 เมตร เมื่อคำนวณครบ 95 เมตรแล้ว ให้แสดงค่า Yield ของ เอทิลีน ไฮโดรเจน และ มีเทน

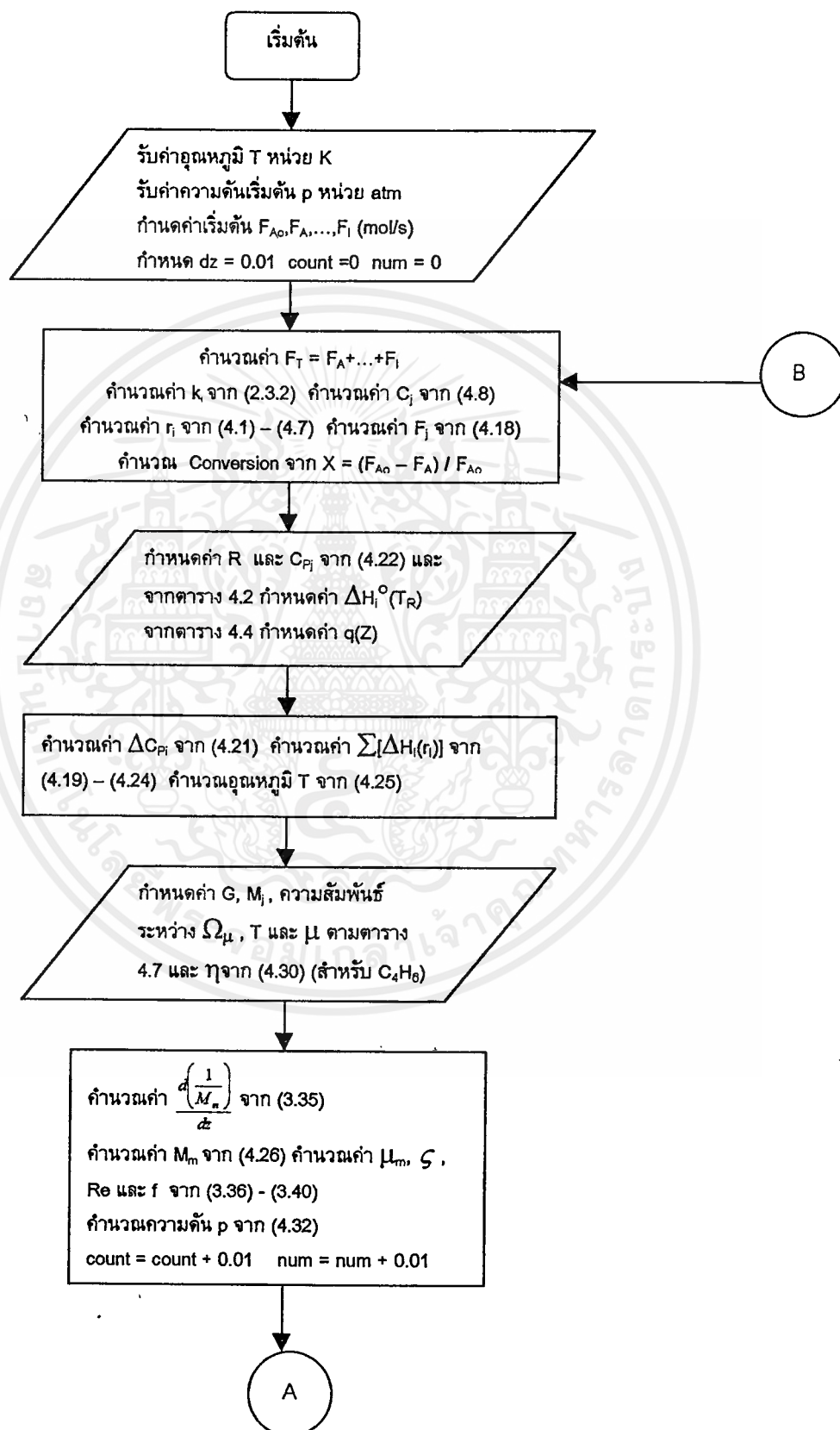
16. นำค่าที่ได้ไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิ ความดัน Conversion และ Yield กับ ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์แล้วนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองจริง [1-2]

จากขั้นตอนการคำนวณดังกล่าวสามารถนำมาเขียนเป็นแผนผังลำดับการทำงานได้ดังนี้

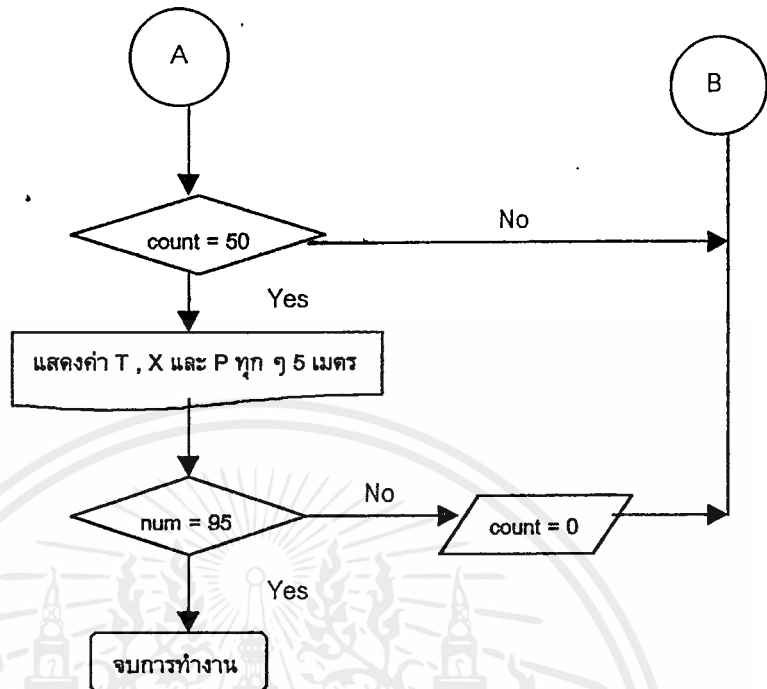


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แผนผังลำดับการทำงานในขั้นตอนการคำนวณส่วนที่ 2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

ผลการประมวลผลด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

จากขั้นตอนการคำนวณทั้งหมดที่กล่าวมาในบทที่ 4 สามารถนำไปประมวลผลโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ โปรแกรมที่ได้นำมาใช้ในการประมวลผลสำหรับโครงการนี้คือ

1. โปรแกรมคำนวณสำเร็จรูป Mathematica

โปรแกรม Mathematica เป็นโปรแกรมสำเร็จรูปที่สามารถนำมาใช้งานในด้านการคำนวณต่าง ๆ เช่น การคำนวณด้านการอินทิเกรต การแก้สมการอนุพันธ์ เป็นต้น ซึ่งจากประโยชน์ดังกล่าวจึงนำโปรแกรม Mathematica มาใช้ในการประมวลผลสำหรับโครงการนี้ เพื่อแก้ระบบสมการอนุพันธ์ที่เกิดจากสมการต่อเนื่อง สมการพลังงาน และสมการความดันตกคร่อม ก่อนที่จะมีการนำโปรแกรม Mathematica นี้มาใช้ในโครงการ ได้มีการทดลองใช้โปรแกรมดังกล่าวแก้ปัญหาในระบบสมการอนุพันธ์ที่เกิดขึ้นกับเครื่องปฏิกรณ์แบบตรงแบบหนึ่ง ซึ่งเป็นระบบ Nonisothermal โดยมีสมการอนุพันธ์ที่เป็นสมการต่อเนื่อง 1 สมการ และสมการอนุพันธ์ที่เป็นสมการพลังงาน 1 สมการ ซึ่งผลปรากฏว่าโปรแกรมสามารถแก้สมการอนุพันธ์ทั้ง 2 สมการพร้อมกันได้ พร้อมทั้งสามารถวาดกราฟแสดงผลได้ ต่อมาได้มีการทดลองใช้โปรแกรมดังกล่าวอีก โดยใช้ในการแก้ปัญหาในระบบสมการอนุพันธ์ที่เกิดขึ้นกับเครื่องปฏิกรณ์แบบตรงแบบหนึ่งซึ่งเป็นระบบ Isothermal และมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น 6 ปฏิกิริยา ซึ่งผลก็ปรากฏอีกว่าสามารถแก้ปัญหาระบบสมการอนุพันธ์ที่มี 6 สมการได้ พร้อมทั้งสามารถวาดกราฟแสดงผลได้เช่นเดียวกัน แต่เมื่อนำโปรแกรมดังกล่าวนี้มาใช้ในการแก้ปัญหาระบบสมการอนุพันธ์สำหรับโครงการซึ่งเป็นระบบ Nonisothermal และมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายปฏิกิริยา ผลกลับปรากฏว่าโปรแกรมไม่สามารถแก้ปัญหาระบบสมการอนุพันธ์ได้ ซึ่งสาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจาก โปรแกรม Mathematica มีขีดความสามารถในการประมวลผลจำกัด โดยอาจไม่สามารถแก้ปัญหาระบบที่มีความสลับซับซ้อนสูง ซึ่งได้แก่การแก้สมการอนุพันธ์หลายสมการพร้อมกับการแทนค่าตัวแปรต่าง ๆ ที่คำนวณได้ลงในสมการอย่างต่อเนื่อง จึงอาจทำให้โปรแกรมดังกล่าวไม่สามารถที่จะปฏิบัติงานได้ตามต้องการ อนึ่งโปรแกรมสำเร็จรูปแม้ว่าจะมีความง่ายต่อการใช้งาน แต่ก็มีข้อเสียคือผู้ใช้ไม่สามารถทราบระบบการคำนวณหรือวิธีการประมวลผลที่อยู่ภายในโปรแกรมได้ จึงทำให้ผู้ใช้ไม่สามารถทราบได้ว่าขีดความสามารถของโปรแกรมดังกล่าวอยู่ที่ระดับใด สำหรับรายละเอียดของโปรแกรมที่ได้เขียนไว้ใช้ในโครงการนี้ แต่ไม่สามารถประมวลผลได้นั้น ได้แสดงไว้ในภาคผนวก ข

2.โปรแกรมภาษาปาสคาล

เนื่องจากโปรแกรมสำเร็จรูปที่นำมาใช้ในโครงการเพื่อแก้ปัญหาระบบสมการอนุพันธ์ นั้น มีขีดความสามารถในการประมวลผลจำกัด จึงได้ใช้โปรแกรมภาษาคอมพิวเตอร์ในการแก้ปัญหา ระบบสมการอนุพันธ์แทน ซึ่งโปรแกรมภาษาคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในโครงการนี้ได้แก่ โปรแกรมภาษาปาสคาล ซึ่งโปรแกรมภาษาปาสคาลนี้ ได้มีผู้ให้ความเห็น [11] เกี่ยวกับภาษาปาสคาลว่าเป็นภาษาที่ออกแบบมาเพื่อสอนให้ผู้เขียนโปรแกรมได้เรียนรู้การเขียนโปรแกรมอย่างเป็นระบบ ซึ่งจะช่วยให้สามารถเขียนโปรแกรมสำหรับประมวลผลงานที่มีขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนได้ ซึ่งจากข้อคิดเห็นดังกล่าวจึงได้พิจารณานำโปรแกรมภาษาปาสคาลมาใช้ในการแก้ปัญหา ระบบสมการอนุพันธ์ในโครงการซึ่งมีความซับซ้อนพอสมควร สำหรับผลการประมวลผลด้วยโปรแกรมภาษาปาสคาลนั้นได้แสดงไว้ในตารางที่ 5.1 ส่วนรายละเอียดของโปรแกรมนั้น ได้แสดงไว้ในภาคผนวก ก

ตารางที่ 5.1 ผลการประมวลผลด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ และเปรียบเทียบกับผลการทดลองจริง โดยแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด

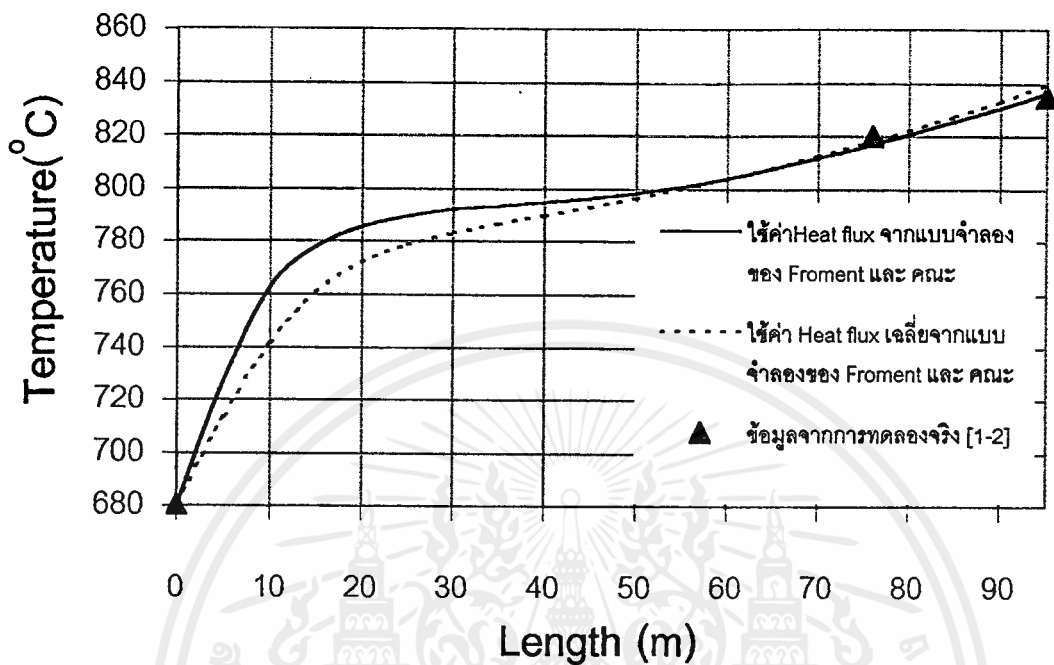
ตัวแปรที่นำมาพิจารณา	ค่าจากการทดลองจริง [1-2]	รวมสมการความดันตก คร่อมในการคำนวณ		ไม่รวมสมการความดันตก คร่อมในการคำนวณ	
		ใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	ใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ [1-2]	ใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	ใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ [1-2]
อุณหภูมิ (°C)	835	846.2	843.0	839.9	836.6
% ความผิดพลาด	-	1.34	0.96	0.59	0.19
ความดัน (atm)	1.164	1.135	1.038	-	-
% ความผิดพลาด	-	2.49	10.82	-	-
Conversion	0.6	0.62	0.63	0.63	0.64
% ความผิดพลาด	-	3.33	5	5	6.67

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

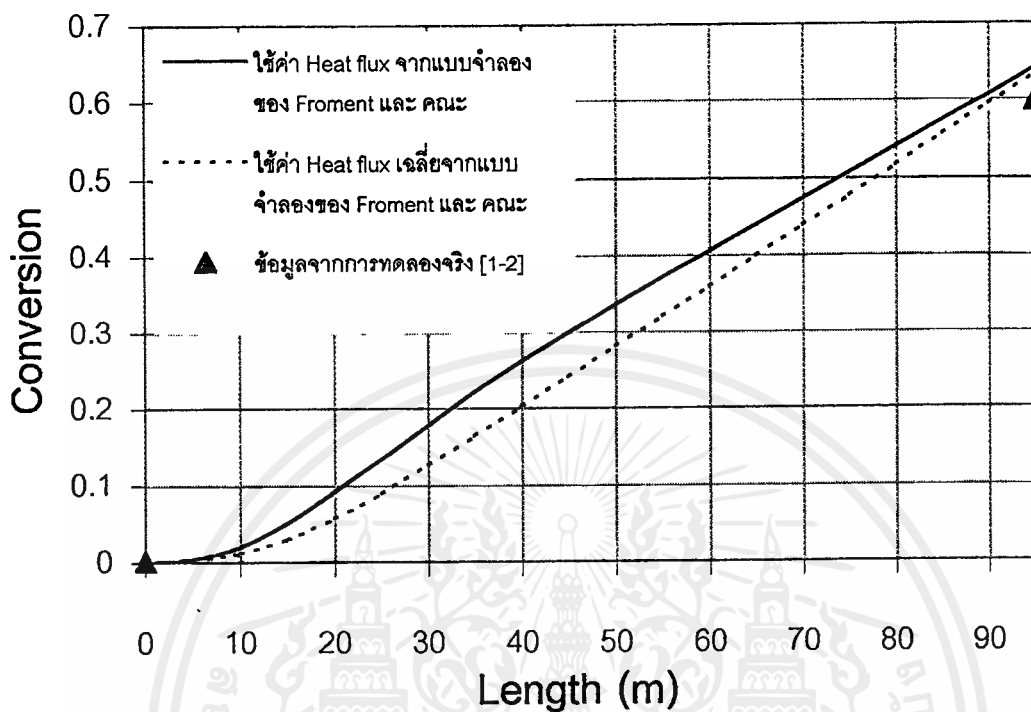
ตารางที่ 5.1 (ต่อ) ผลการประมวลผลด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ และเปรียบเทียบกับผลการทดลองจริง โดยแสดงเป็นเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด

ตัวแปรที่นำมาพิจารณา	ค่าจากการทดลองจริง [1-2]	รวมสมการความดันตก พร้อมในการคำนวณ		ไม่รวมสมการความดันตก พร้อมในการคำนวณ	
		ใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	ใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ [1-2]	ใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ	ใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ [1-2]
Yield ของเอทิลีน	48.7	49.2	49.3	49.4	49.6
% ความผิดพลาด	-	1.03	1.23	1.44	1.85
Yield ของไฮโดรเจน	3.65	3.91	3.94	3.97	4.01
% ความผิดพลาด	-	7.12	7.95	8.77	9.86
Yield ของมีเทน	3.4	3.6	3.8	3.9	4.1
% ความผิดพลาด	-	5.88	11.76	14.71	20.59

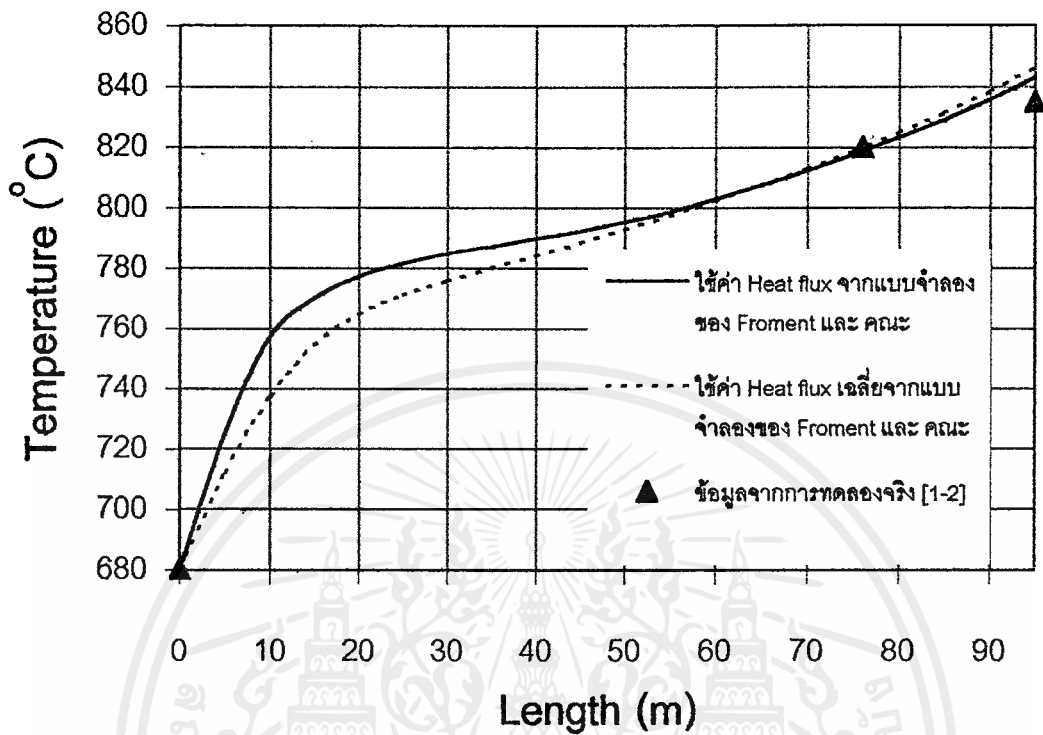
จากนั้นนำค่าที่ได้จากการประมวลผลด้วยโปรแกรมภาษาปาสคาลมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ Conversion และ Yield กับ ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ดังแสดงต่อไป



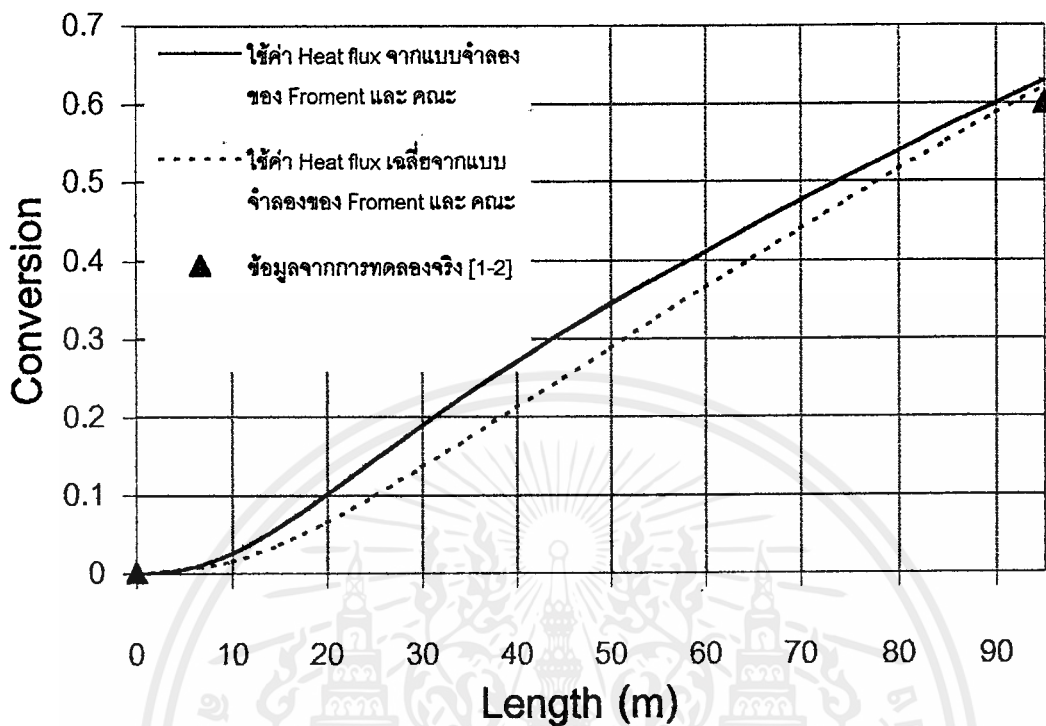
รูปที่ 5.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ไนกรีนที่ไม่พิจารณาความดันตกคร่อมและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการให้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ กับ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



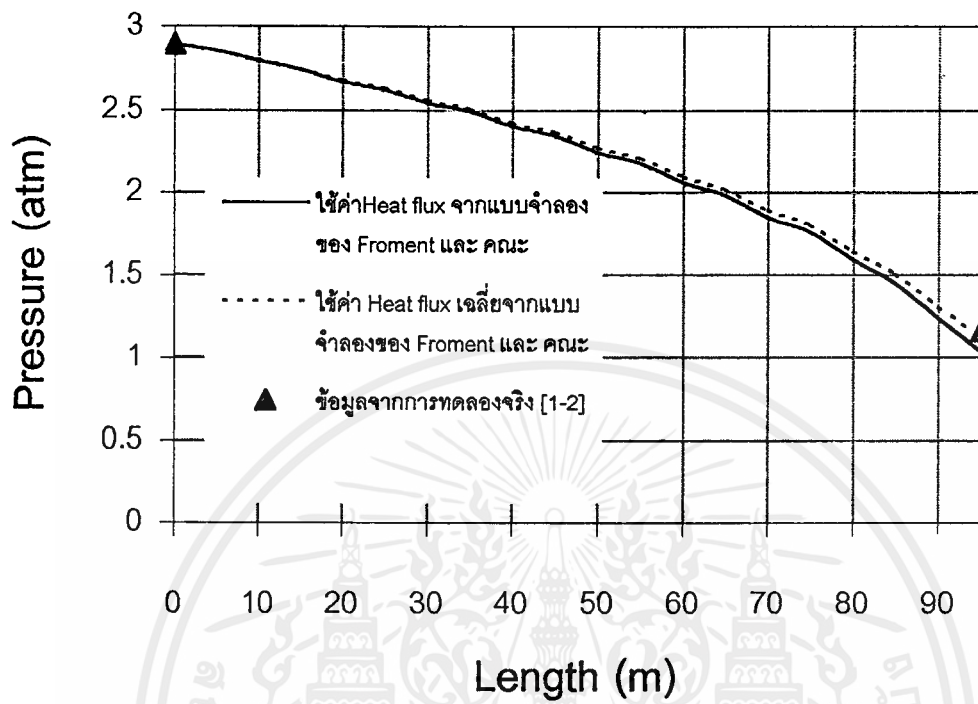
รูปที่ 5.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีที่ไม่พิจารณาความดันตกคร่อมและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ กับ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



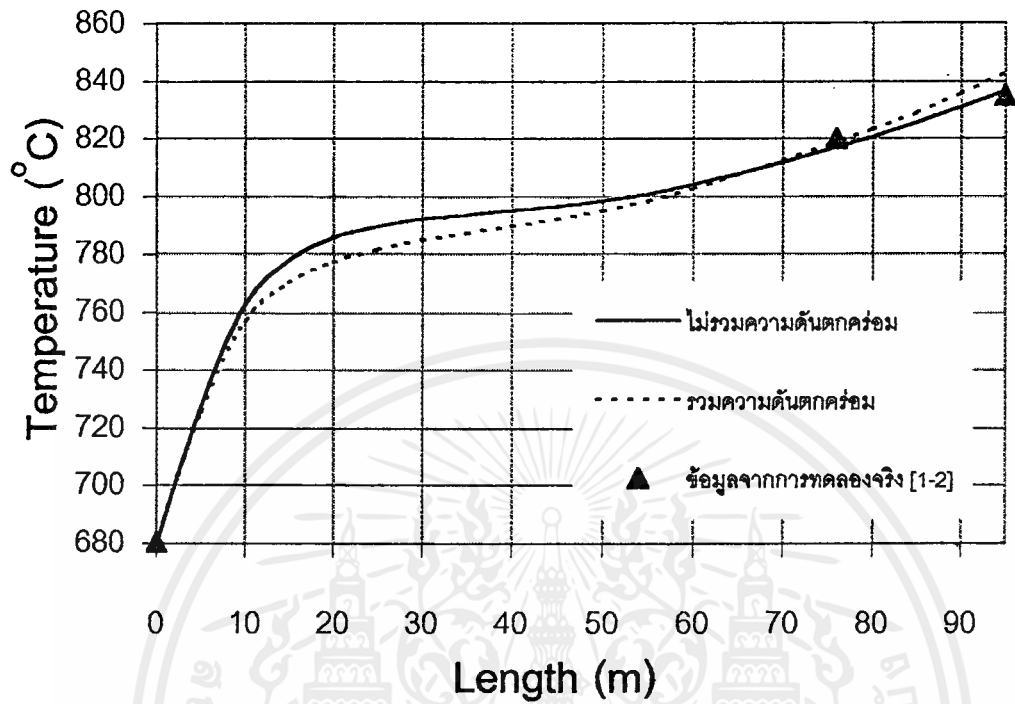
รูปที่ 5.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีที่พิจารณาความดันตกคร่อมและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ กับ Heat flux เฉลี่ย จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



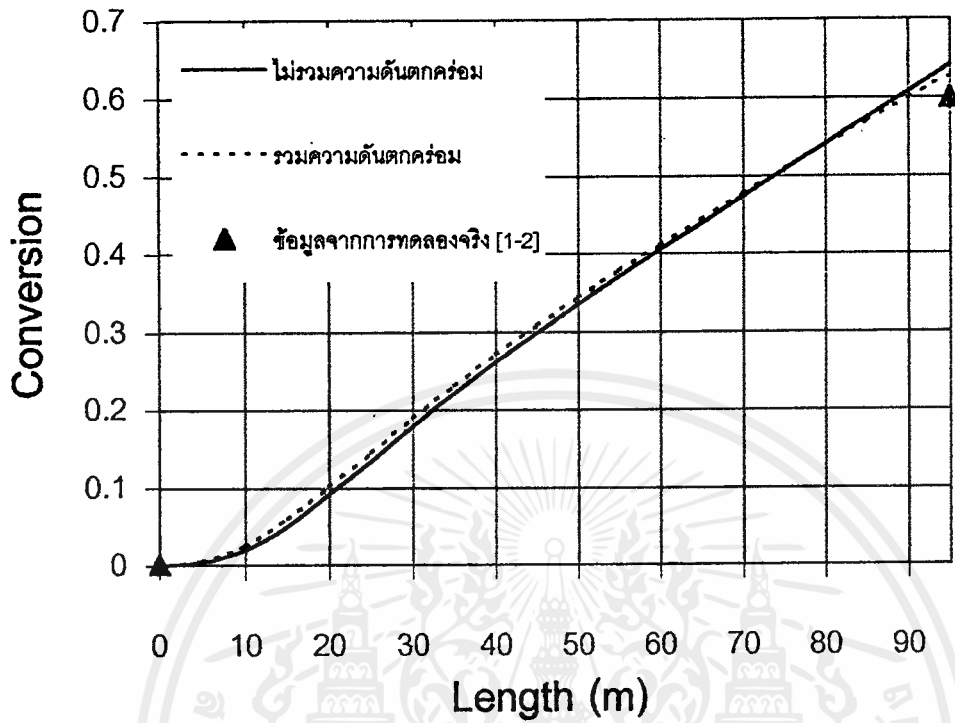
รูปที่ 5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีที่พิจารณาความดันตกคร่อมและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ กับ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



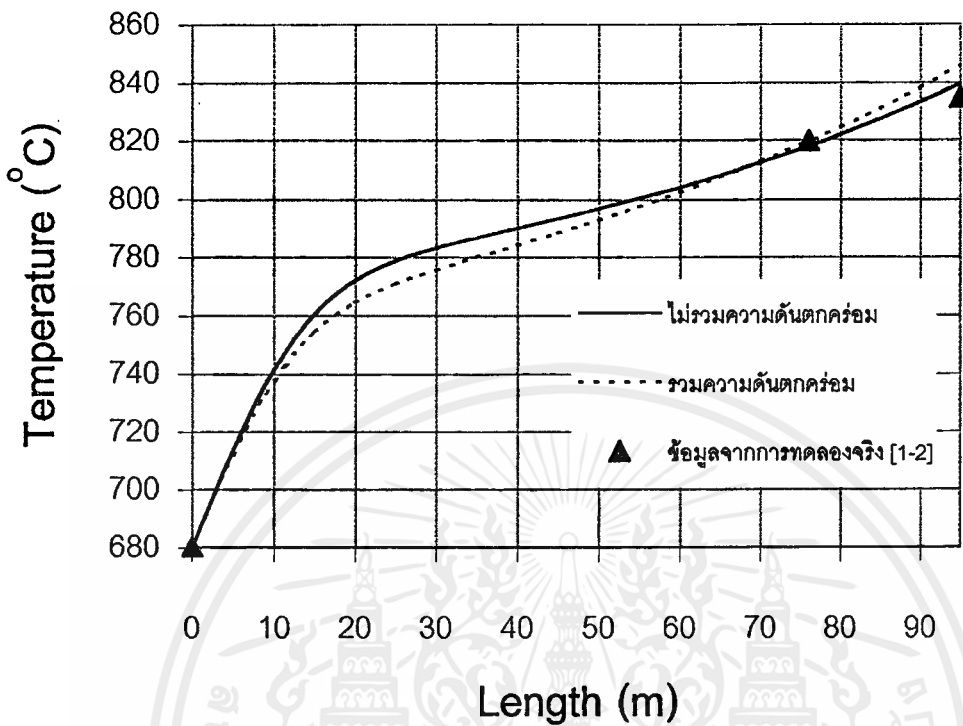
รูปที่ 5.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ โดยเปรียบเทียบค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ และ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



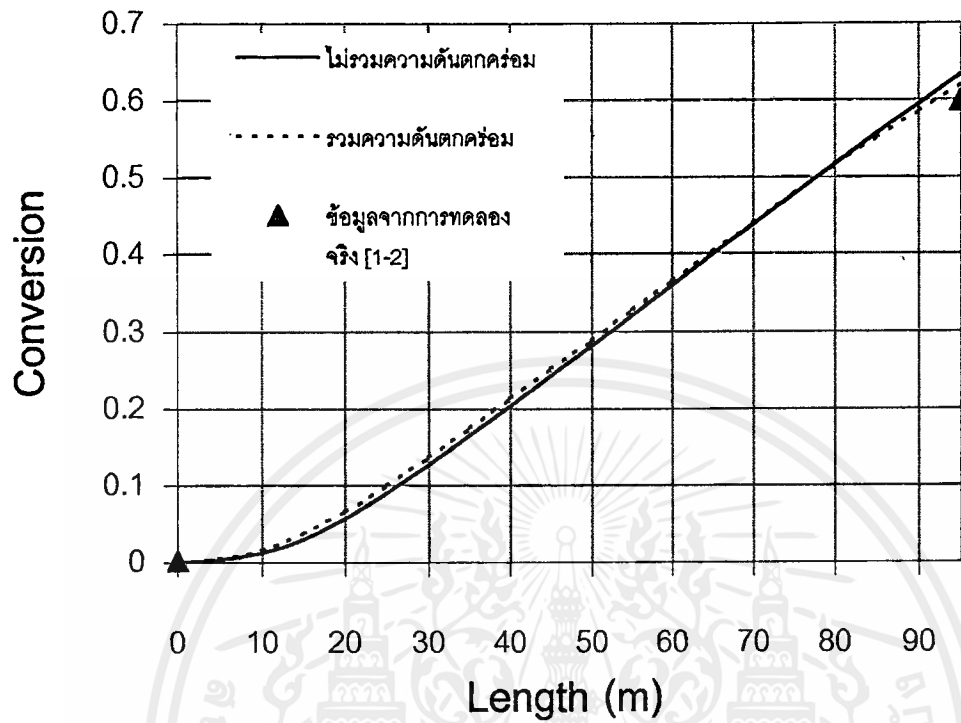
รูปที่ 5.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีเปรียบเทียบเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมความดันตกคร่อมโดยใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



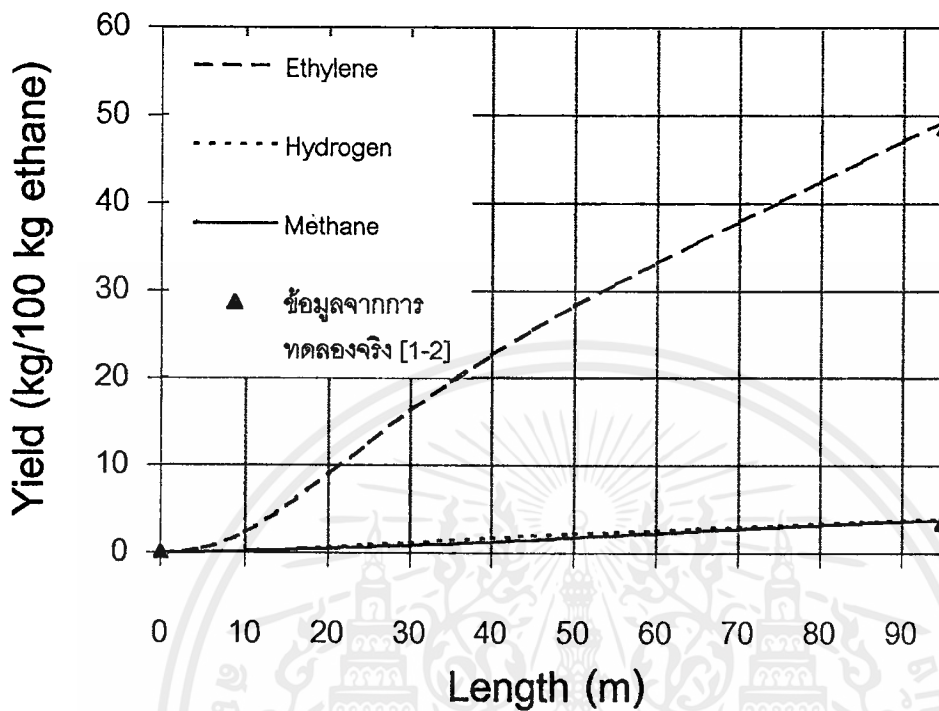
รูปที่ 5.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีเปรียบเทียบเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมความดันตกคร่อมโดยใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ ดณะ



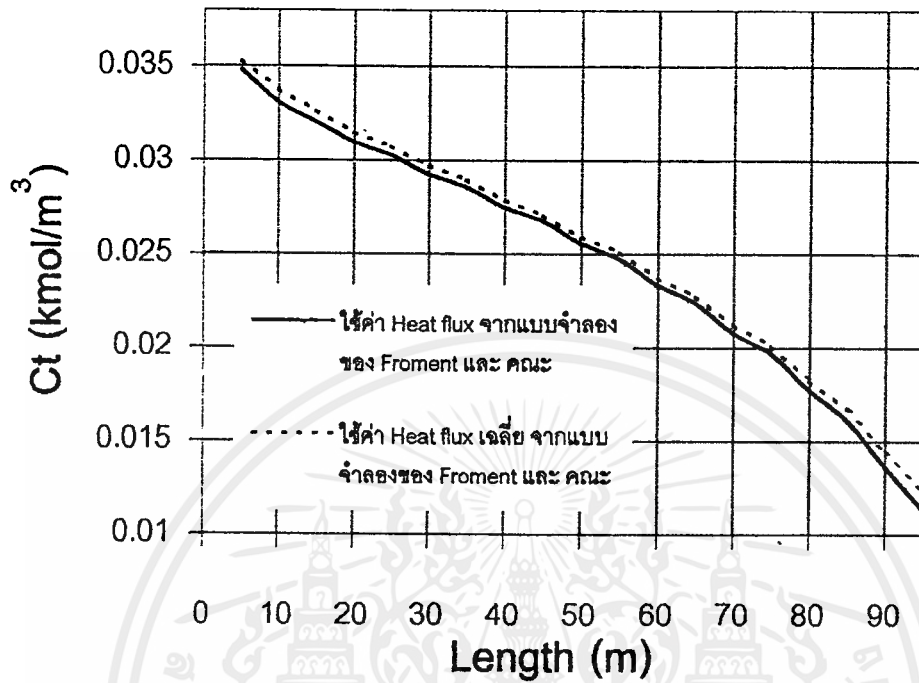
รูปที่ 5.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีเปรียบเทียบเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมความดันตกคร่อมโดยใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



รูปที่ 5.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ ในกรณีเปรียบเทียบเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมความดันตกคร่อมโดยใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



รูปที่ 5.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Yield และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์โดยพิจารณาความดันตกคร่อมในเครื่องปฏิกรณ์ และใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ



รูปที่ 5.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นรวมของก๊าซในเครื่องปฏิกรณ์ และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์เมื่อพิจารณาความดันตกคร่อมโดยเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ และใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ

บทที่ 6

สรุปผลและวิเคราะห์

จากผลการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมภาษาปาสคาลและนำไปวาดกราฟหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่าง ๆ ดังที่ได้แสดงไว้ในบทที่ 5 แล้วนั้น สามารถสรุปผลได้ดังนี้

1.ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ทั้งในกรณีพิจารณาและไม่พิจารณาความดันตกคร่อมโดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ กับ Heat flux ที่เป็นค่าเฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ (รูปที่ 5.1 และ 5.3)

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5.1 และ 5.3 พบว่ามีแนวโน้มของกราฟที่เหมือนกัน กล่าวคือ ในช่วงความยาวประมาณ 50 เมตรแรกของเครื่องปฏิกรณ์ ค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Heat flux จากแบบจำลอง(ของ Froment และ คณะ) จะมีค่าสูงกว่าค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลอง(ของ Froment และ คณะ) และเมื่อความยาวมีค่ามากกว่า 50 เมตร แนวโน้มของกราฟก็เริ่มปรากฏในทิศทางที่ตรงกันข้ามกันจนกระทั่ง ณ จุดออกค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองจะมีค่าสูงกว่าค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Heat flux จากแบบจำลอง สาเหตุที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้ว่า ในช่วงความยาวประมาณ 50 เมตรแรกนั้น ค่า Heat flux จากแบบจำลอง มีค่าที่สูงกว่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลอง จึงทำให้อุณหภูมิที่คำนวณโดยใช้ Heat flux จากแบบจำลองนั้นมีค่าสูงกว่าที่คำนวณโดย Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลอง (ความจริงแล้วที่ความยาวประมาณ 38 เมตรเป็นต้นไป ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองก็มีค่ามากกว่าค่า Heat flux จากแบบจำลองแล้ว แต่เนื่องจากในช่วงความยาวก่อนหน้านี้อุณหภูมิที่คำนวณโดย Heat flux จากแบบจำลองนั้นมีค่ามากกว่าอยู่แล้วจึงทำให้ภายในช่วง 50 เมตรแรก ค่าอุณหภูมิตั้งกล่าวยังคงมีค่าที่สูงกว่า) ส่วนในช่วงความยาวที่มากกว่า 50 เมตรนั้นค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองจะมีค่าที่สูงกว่า Heat flux จากแบบจำลอง จึงทำให้แนวโน้มของกราฟในช่วงความยาวหลังเริ่มปรากฏในทิศทางที่ตรงกันข้ามกับช่วงแรก

2.ความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ทั้งในกรณีพิจารณาและไม่พิจารณาความดันตกคร่อมโดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ กับ Heat flux ที่เป็นค่าเฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะ (รูปที่ 5.2 และ 5.4)

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5.2 และ 5.4 พบว่ามีแนวโน้มของกราฟที่เหมือนกันกล่าวคือ Conversion ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Heat flux จากแบบจำลอง จะมีค่ามากกว่า Conversion ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลอง สาเหตุที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้จากเหตุผลในเรื่องของอุณหภูมิที่ตั้งที่กล่าวแล้วในข้อ 1 คือ การที่อุณหภูมิที่คำนวณโดยใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลอง มีค่ามากกว่าที่คำนวณโดยใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองนั้นทำให้การแตกโมเลกุลของอีเทนมีมากขึ้นซึ่งยังผลให้ Conversion มีค่ามากขึ้นด้วย อนึ่ง ในส่วนค่า Conversion ที่คำนวณโดย Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองในช่วงความยาวหลัง ๆ นั้นพบว่าค่า Conversion มีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็วจน ณ จุดออกค่า Conversion ดังกล่าวมีค่าแตกต่างกับค่า Conversion ที่คำนวณโดย Heat flux จากแบบจำลอง เล็กน้อยซึ่งสาเหตุที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกันกับเหตุผลข้างต้น โดยเกิดจากการที่อุณหภูมิที่คำนวณโดย Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงความยาวหลัง ส่งผลให้ Conversion มีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็วด้วย

3.ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ในกรณีเปรียบเทียบระหว่างเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมทั้งในกรณีใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ และ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ (รูปที่ 5.6 และ 5.8)

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5.6 และ 5.8 พบว่ามีแนวโน้มที่เหมือนกันกล่าวคือ ในช่วงความยาวประมาณ 60 เมตรแรกของเครื่องปฏิกรณ์ ค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณเมื่อไม่รวมความดันตกคร่อมจะมีค่าสูงกว่าค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณเมื่อรวมความดันตกคร่อม และเมื่อความยาวมีค่ามากกว่า 60 เมตร แนวโน้มของกราฟก็เริ่มปรากฏในทิศทางที่ตรงกันข้ามกันจนกระทั่ง ณ จุดออกค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณโดยรวมความดันตกคร่อมจะมีค่าสูงกว่าค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณโดยไม่รวมความดันตกคร่อม สาเหตุที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้ว่า ในช่วงความยาวประมาณ 60 เมตรแรกนั้น ค่าความดันในกรณีรวมความดันตกคร่อม (ใช้ค่าความดันขาเข้าเป็นค่าความดันเริ่มต้น) มีค่าสูงกว่ากรณีไม่รวมความดันตกคร่อม (ใช้ค่าความดันเฉลี่ยของความดันขาเข้าและขาออก) ซึ่งจากการที่ค่าความดันมากกว่าทำให้ความเข้มข้นของอีเทนมีค่ามากกว่า และส่งผลให้อัตราการแตกตัวของอีเทนมีค่ามากกว่า และในการแตกตัวของอีเทนนี้ต้องใช้ปริมาณความร้อนในการแตกตัวด้วย เมื่ออัตราการแตกตัวของอีเทนมีค่ามาก ก็ต้องใช้ปริมาณความร้อนมากจึงทำให้ปริมาณความร้อนที่เหลือจากการถ่ายเทมาจากเตา

เผาไหม้มีปริมาณน้อยลง เนื่องจากความร้อนส่วนใหญ่ถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว ซึ่งทำให้เหลือปริมาณความร้อนส่วนน้อยที่จะทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้น จึงส่งผลให้ในช่วงความยาวประมาณ 60 เมตรแรกนั้น ค่าอุณหภูมิที่คำนวณโดยกรณีรวมความดันตกคร่อมมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ช้ากว่ากรณีไม่รวมความดันตกคร่อม สำหรับในช่วงความยาวที่เกิน 60 เมตรแล้ว แนวโน้มจะเกิดในทิศทางที่กลับกัน เนื่องจากในช่วงความยาวนี้ค่าความดันในกรณีรวมความดันตกคร่อมจะมีค่าที่ลดน้อยลงจนมีค่าความดันที่ต่ำกว่าในกรณีไม่รวมความดันตกคร่อมซึ่งเป็นค่าความดันเฉลี่ย

หมายเหตุ ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทมาจากเตาเผาไหม้จะถูกใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ 2 ส่วน คือ ส่วนแรกจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว ส่วนที่เหลือจะถูกใช้ในการทำให้อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าสูงขึ้น ซึ่งขึ้นกับค่าความจุความร้อนของสารต่างๆที่เป็นองค์ประกอบในกระบวนการ

4.ความสัมพันธ์ระหว่าง Conversion และ ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ในกรณีเปรียบเทียบระหว่างเมื่อรวมความดันตกคร่อมและไม่รวมทั้งในกรณีใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ และ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ (รูปที่ 5.7 และ 5.9)

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5.7 และ 5.9 พบว่ามีแนวโน้มของกราฟที่เหมือนกันกล่าวคือ ในช่วงความยาวประมาณ 70 เมตรแรกของเครื่องปฏิกรณ์ Conversion ที่ได้จากการคำนวณเมื่อรวมความดันตกคร่อมจะมีค่ามากกว่า Conversion ที่ได้จากการคำนวณเมื่อไม่รวมความดันตกคร่อมและเมื่อความยาวมีค่ามากกว่า 70 เมตรแล้ว แนวโน้มของกราฟก็จะเริ่มปรากฏในทิศทางที่ตรงกันข้ามกัน สาเหตุที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้จากเหตุผลในเรื่องของอัตราการแตกตัวตั้งที่กล่าวแล้วในข้อ 3 คือในช่วงความยาว 70 เมตรแรกนั้น ค่าความดันในกรณีรวมความดันตกคร่อมจะมีค่ามากกว่าค่าความดันในกรณีไม่รวมความดันตกคร่อมซึ่งเมื่อความดันมากกว่าจะทำให้อัตราแตกตัวของอีเทนมีค่ามากกว่า ยังผลให้ Conversion มีค่ามากกว่าดังที่แสดงในกราฟ ส่วนที่ความยาวมากกว่า 70 เมตรก็ใช้เหตุผลในทำนองเดียวกันอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในทิศทางที่ตรงกันข้ามกัน

5.ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์โดยเปรียบเทียบค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะ และ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ (รูปที่ 5.5)

เมื่อพิจารณารูปที่ 5.5 พบว่า ค่าความดันเมื่อใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลอง และ Heat flux จากแบบจำลอง มีค่าเกือบจะเท่ากัน ยกเว้นในช่วงความยาวหลัง (ประมาณ 70 เมตร เป็นต้นไป) ที่ค่าความดันที่คำนวณโดย Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองจะมีค่าสูงกว่าค่า

ความดันที่คำนวณโดย Heat flux จากแบบจำลอง เล็กน้อย ซึ่งสาเหตุที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้ดังนี้

พิจารณาสมการ 6.1

$$p_t = C_t RT \quad \text{-----}(6.1)$$

โดย C_t = ความเข้มข้นรวม, kmol/m^3

ในช่วงความยาวแรกนั้น (ก่อน 70 เมตร) ค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Heat flux จากแบบจำลอง จะมีค่าที่สูงกว่าค่าอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณโดยใช้ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลอง แต่ค่าความดันทั้ง 2 กรณีมีค่าเกือบจะเท่ากัน แสดงว่าความเข้มข้นรวมของในกรณีใช้ Heat flux จากแบบจำลอง ควรจะมีค่าที่ต่ำกว่ากรณี Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลอง ซึ่งจากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นรวมและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ (รูปที่ 5.11) ก็พบว่าเป็นไปตามการวิเคราะห์ข้างต้น ส่วนในช่วงความยาวหลังนั้น (70 เมตร เป็นต้นไป) ค่าความดันที่คำนวณโดย Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองมีค่าสูงกว่าค่าความดันที่คำนวณโดย Heat flux จากแบบจำลอง เล็กน้อย เป็นเพราะในช่วงความยาวหลังค่าอุณหภูมิที่คำนวณโดยใช้ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองเริ่มที่จะมีค่าสูงกว่าค่าอุณหภูมิที่คำนวณโดย Heat flux จากแบบจำลอง และในขณะเดียวกันค่าอุณหภูมิที่คำนวณโดย Heat flux จากแบบจำลอง ก็เริ่มที่จะมีค่าลดลงด้วย ประกอบกับความเข้มข้นรวมของกรณีที่ใช้ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองมีค่ามากกว่าความเข้มข้นรวมของกรณีที่ใช้ Heat flux จากแบบจำลอง อยู่แล้ว จึงทำให้ค่าความดันที่คำนวณโดย Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองมีค่าสูงกว่าที่คำนวณโดย Heat flux จากแบบจำลอง

อนึ่งพิจารณารูปแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ จะได้ว่า ปฏิริยาการแตกตัวของอีเทนเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน แต่จากแนวโน้มของอุณหภูมิที่แสดงในกราฟนั้นมีแนวโน้มที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยในช่วงแรกอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิจะมาก ต่อมาอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิจะลดลง เหตุการณ์เช่นนี้สามารถอธิบายได้ว่า ในช่วงต้น ๆ ของความยาวเครื่องปฏิกรณ์นั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยายังเกิดน้อย เนื่องจากอุณหภูมียังไม่สูงพอที่จะเกิดปฏิกิริยาได้เต็มที่ ดังนั้นอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจึงเป็นผลมาจากความร้อนจากเตาเผาถ่ายเทมายัง เครื่องปฏิกรณ์ ในระยะต่อมาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงระดับที่เหมาะสม อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดได้มากขึ้น ซึ่งจะดูดความร้อนที่ถ่ายเทจากเตาเผาไปยัง เครื่องปฏิกรณ์ แต่ความร้อนที่ถ่ายเทมานั้นมีปริมาณค่อนข้างมาก ดังนั้นจะมีความร้อนที่เหลือจากปฏิกิริยาอยู่จำนวนหนึ่ง ซึ่งความร้อนจำนวนนี้เองที่จะทำให้อุณหภูมิภายใน เครื่องปฏิกรณ์เพิ่มมากขึ้น (แต่เพิ่มในอัตราที่น้อยกว่าในช่วงแรก)

จากผลการประมวลผลด้วยโปรแกรมภาษาปาสคาลในกรณีต่าง ๆ ทั้งหมดพบว่าเมื่อรวมสมการความดันตกคร่อมในการคำนวณจะให้ผลการคำนวณที่มีความถูกต้องมากกว่ากรณีที่ไม่รวมสมการความดันตกคร่อม โดยสังเกตได้จากเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดของกรณีรวมสมการความดันตกคร่อมที่มีค่าน้อยกว่ากรณีไม่รวมสมการความดันตกคร่อมดังที่แสดงในตารางที่ 5.1 แต่ในส่วนของกรณีย่อยของกรณีรวมสมการความดันตกคร่อม อันได้แก่ กรณีใช้ค่า Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และคณะ และ กรณีใช้ค่า Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และ คณะ ยังไม่สามารถเปรียบเทียบกันได้อย่างชัดเจนเนื่องจากขาดข้อมูลของอุณหภูมิในช่วงความยาวตอนต้นของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งทำให้ไม่สามารถระบุได้ว่ากรณีย่อยใดให้ผลการคำนวณที่มีความสอดคล้องที่สุดกับค่าจากการทดลองของโรงงาน [1-2]

อย่างไรก็ตามการคำนวณโดยใช้วิธีของ Euler's one-step นั้นจะทำให้เกิดข้อผิดพลาดบ้าง แต่สามารถลดความผิดพลาดได้ถ้าได้มีการกำหนดค่าของ ΔZ ให้มีขนาดน้อยลง หรืออาจใช้การแก้สมการอนุพันธ์โดยวิธีอื่นๆอีกก็ได้ เช่น วิธีของ Runge-Kutta-Gill ฯลฯ

บทที่ 7

ข้อเสนอแนะโครงการต่อเนื่อง

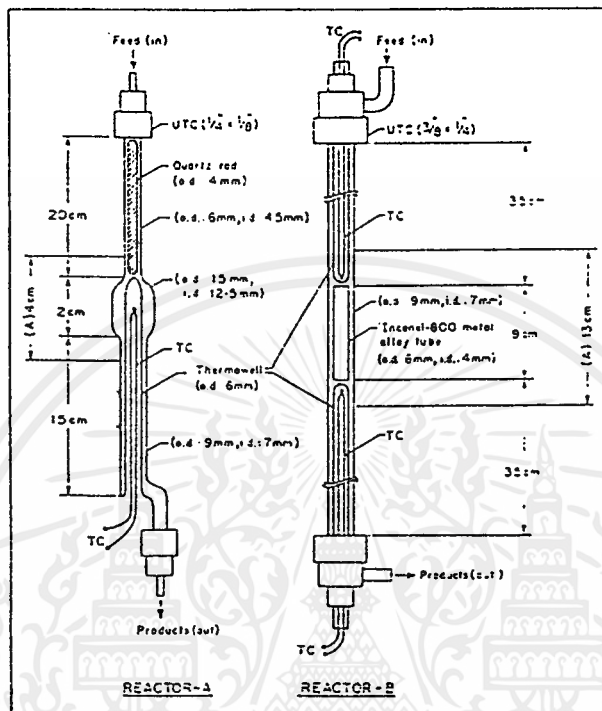
จากเนื้อหาที่กล่าวมาแล้ว ทำให้ทราบว่าเอทิลีนสามารถผลิตได้จากอีเทน สารผสมของอีเทนกับโพรเพน หรือแนฟทา โดยกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา) ซึ่งจะถูกป้อนพร้อมกับไอน้ำ กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนเป็นกระบวนการดูดความร้อนจำนวนมาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องป้อนพลังงานปริมาณมากเข้าสู่ระบบ อีกทั้งยังเกิดโค้กขึ้นเป็นจำนวนมากด้วย โดยโค้กจะจับตัวอยู่ที่ผนังด้านในของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาขึ้นหลายประการ เช่น โค้กจะไปลดการถ่ายเทความร้อนจากผนังของเครื่องปฏิกรณ์ ทั้งยังต้องทำให้อุณหภูมิของผนังเพิ่มสูงขึ้นด้วยเพื่อให้มีการถ่ายเทความร้อนได้เพียงพอ (อาจต้องเพิ่มขึ้นถึง 1,100 องศาเซลเซียส) ดังนั้นจึงต้องป้อนพลังงานเข้าสู่ระบบมากขึ้น และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะทำให้ท่อของเครื่องปฏิกรณ์มีอายุการใช้งานที่สั้นลง เครื่องปฏิกรณ์จะต้องหยุดเดินเครื่องเพื่อทำความสะอาด กำจัดเอาโค้กออก ปัญหาที่เกิดขึ้นเป็นปัญหาที่สำคัญมาก ดังนั้นจึงมีกลุ่มคนที่สนใจที่จะศึกษาหาวิธีการแก้ไขปัญหาดังกล่าว

แนวทางหนึ่งที่หยิบยกขึ้นมาศึกษาเพื่อลดปริมาณพลังงานที่ต้องป้อนเข้าสู่ระบบและลดปริมาณการเกิดขึ้นของโค้ก ก็คือ

1. การป้อนไอน้ำและออกซิเจนเข้าไปในกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนของอีเทนที่เปลี่ยนไปเป็นเอทิลีน โดยออกซิเจนจะเป็นตัวกำหนดปฏิกิริยาเพื่อเข้าไปลดการเกิดขึ้นของโค้กในกระบวนการ และทำให้กระบวนการดังกล่าวนี้มีประสิทธิภาพทางด้านพลังงานสูง ซึ่งจะลดปริมาณพลังงานที่ต้องป้อนเข้าสู่ระบบเป็นจำนวนมาก อันเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อนและคายความร้อนขึ้นพร้อม ๆ กัน

2. ผลของการเติมสารประกอบกำมะถันลงในสารป้อนที่มีต่อค่า Selectivity ของเอทิลีนและการเกิดขึ้นของโค้ก

จากผลการทดลอง [12] ปฏิกิริยาการแตกตัวของอีเทนจะกระทำในเครื่องปฏิกรณ์ 2 ตัว แสดงในรูปที่ 7.1 โดยเครื่องปฏิกรณ์ตัวแรกเป็นเครื่องปฏิกรณ์ A และตัวที่สองเป็นเครื่องปฏิกรณ์ B ซึ่งจะใช้ศึกษาในรายละเอียดที่ต่างกันดังต่อไปนี้



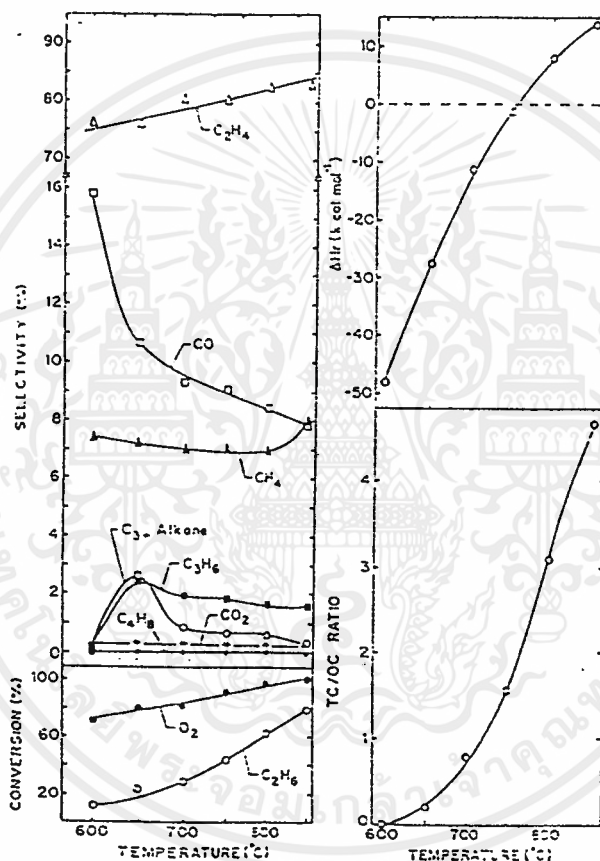
รูปที่ 7.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการศึกษากระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยา [12]

เครื่องปฏิกรณ์ A ใช้ในการศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรกระบวนการต่าง ๆ (เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่าง ออกซิเจนกับอีเทน (O_2/C_2H_6) อัตราส่วนระหว่างน้ำกับอีเทน (H_2O/C_2H_6) ในสารป้อน และ Space velocity) ที่มีผลต่อ ค่า Conversion Selectivity และความร้อนของปฏิกิริยาสุทธิในกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยา

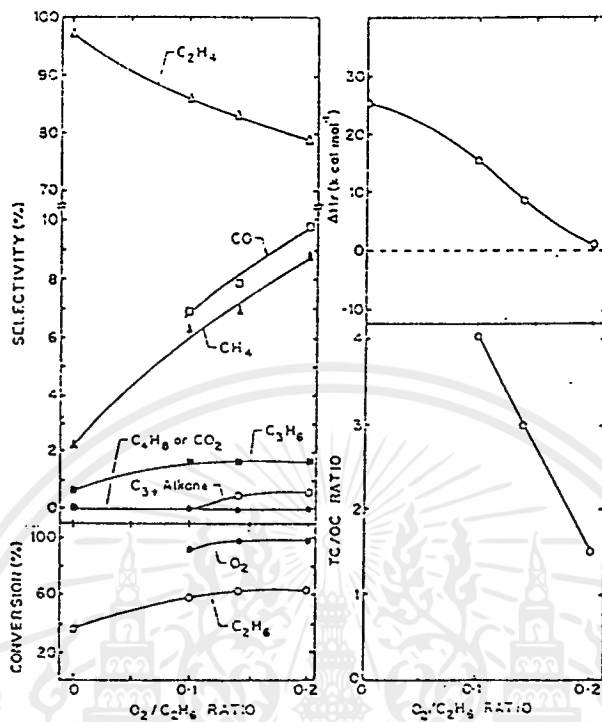
เครื่องปฏิกรณ์ B ใช้ในการศึกษาถึงอิทธิพลของสารประกอบกำมะถัน (เช่น Thiophene) ที่เติมลงในสารป้อนที่มีผลต่อค่า Conversion และ Selectivity ในกระบวนการแตกตัวของอีเทน (รายละเอียดในส่วนของการทดลองและผลการทดลอง เครื่องปฏิกรณ์ B จะไม่กล่าวถึง เนื่องจากจุดที่สนใจคืออยู่ที่เครื่องปฏิกรณ์ A เท่านั้น)

ในการทดลองนี้สารป้อนที่ใช้จะเป็นสารผสมระหว่างอีเทนบริสุทธิ์กับไอน้ำ ซึ่งอาจจะมีการหรือไม่มีการออกซิเจนและสารประกอบกำมะถันขึ้นอยู่กับสถานะที่ทำการศึกษา

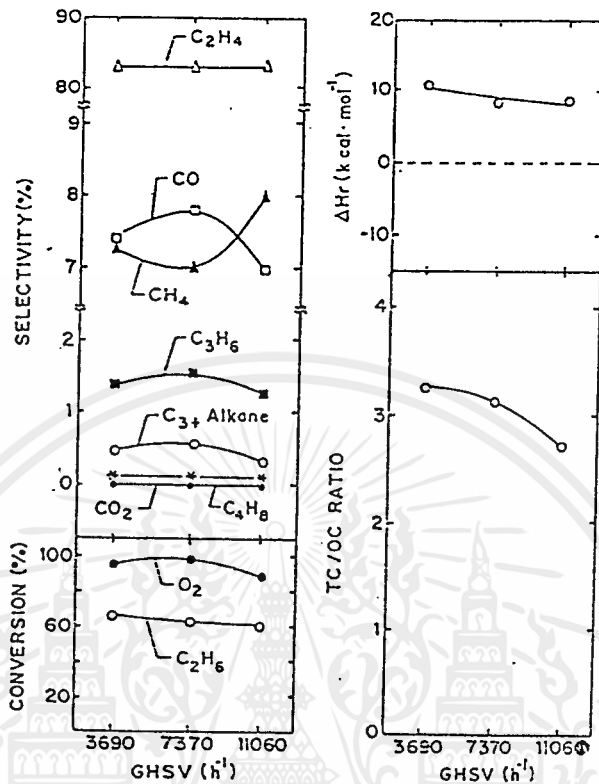
จากการทดลองเบื้องต้นให้ผลการทดลองแสดงดังในรูปภาพที่ 7.2-7.5 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของตัวแปรกระบวนการที่มีผลต่อค่า Conversion Selectivity ความร้อนของปฏิกิริยาสุทธิ และ อัตราส่วนระหว่าง Conversion ที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวด้วยความร้อนกับการแตกตัวโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการแตกตัวโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นอกจากอีเทนที่อยู่ในสารป้อนแล้วก็ยังมีไอน้ำและออกซิเจนที่ป้อนเข้าไปพร้อมกันด้วย



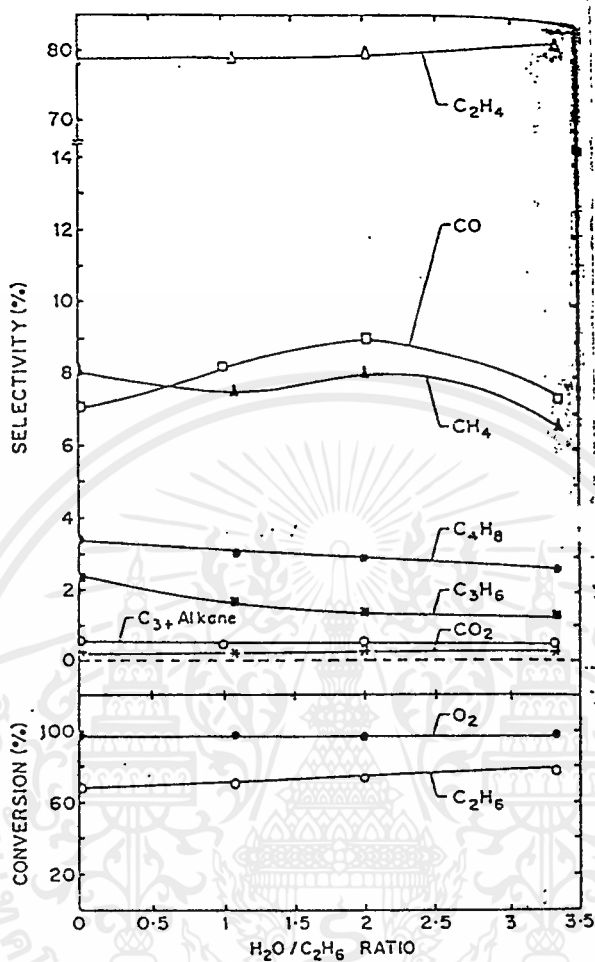
รูปที่ 7.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาที่สภาวะอัตราส่วน $O_2/C_2H_6 = 0.14$, $H_2O/C_2H_6 = 1.0$; GHSV = 7,370 h⁻¹ [12]



รูปที่ 7.3 ผลของอัตราส่วน O_2/C_2H_6 ที่มีต่อกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยาที่ 800 องศาเซลเซียส สภาวะอัตราส่วน $H_2O/C_2H_6 = 1.0$; GHSV = $7,370 h^{-1}$ [12]

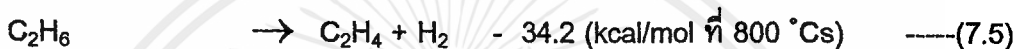
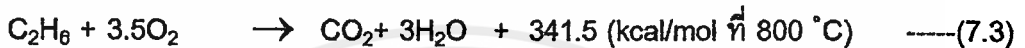
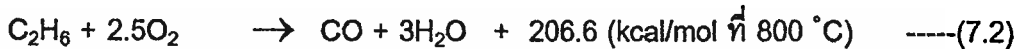
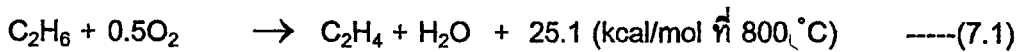


รูปที่ 7.4 ผลของ Space velocity ที่มีต่อกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยา ที่ 800 องศาเซลเซียส สภาวะอัตราส่วน $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6 = 1.0$ [12]



รูปที่ 7.5 ผลของอัตราส่วน $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6$ ที่มีต่อกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยา ที่ 800 องศาเซลเซียส สภาวะอัตราส่วน $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 0.16$; $\text{GHSV} = 1,970 \text{ h}^{-1}$ [12]

อีเทนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นเอทิลีนโดยมีค่า Conversion มากกว่า 60 % และ Selectivity มากกว่า 80 % พลังงานที่จะป้อนเข้าสู่ระบบจะมีปริมาณลดต่ำลง ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะว่า ปฏิกิริยาคายความร้อนและปฏิกิริยาดูดความร้อนสามารถเกิดพร้อม ๆ กันได้ โดยความร้อนที่ได้รับจากปฏิกิริยาคายความร้อนจะถูกนำไปใช้ในทันทีในปฏิกิริยาดูดความร้อน



กระบวนการที่เกิดขึ้นทั้งหมดจะสามารถลดพลังงานที่ต้องป้อนเข้าสู่ระบบ (ซึ่งจะทำให้ลดต้นทุน) โดยจะไม่เกิด Hot spot หรือการระเบิดเกิดขึ้นในระบบ

แนวทางดำเนินงาน

จากผลการทดลองข้างต้นจะนำข้อมูลที่ได้รับดังกล่าวมาใช้ในการเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากแบบจำลองที่จะสร้างขึ้น ดังนั้นสิ่งสำคัญที่จะต้องดำเนินการต่อไปก็คือ การสร้างแบบจำลองขึ้นมา ซึ่งการสร้างแบบจำลองนั้นจะต้องอาศัยข้อมูลทางจลนพลศาสตร์หลาย ๆ อย่างมาประกอบกันเพื่อให้ได้กลไกการเกิดปฏิกิริยาและตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ที่ถูกต้อง ซึ่งสามารถแสดงขั้นตอนการสร้างแบบจำลองอย่างหลัก ๆ ได้ดังต่อไปนี้

1. พิจารณาถึงปฏิกิริยาที่อาจจะเกิดขึ้น [13] ได้ทั้งหมดของกระบวนการแตกตัวของอีเทนโดยมีออกซิเจนร่วมในปฏิกิริยา
2. พิจารณาถึงผลิตภัณฑ์ที่สนใจที่ได้รับจากปฏิกิริยา โดยดูความสำคัญจากผลการทดลอง
3. เมื่อทราบถึงผลิตภัณฑ์หลัก ๆ แล้ว จะต้องพิจารณาต่อไปถึงกลไกของปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ดังกล่าวขึ้นมา โดยจะต้องสอดคล้องกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในข้อที่ 1.
4. กลไกของปฏิกิริยาในการสร้างแบบจำลองนั้น สามารถมีได้มากกว่าหนึ่งกลไกปฏิกิริยา ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีวิธีการคัดเลือกกลไกปฏิกิริยา ที่มีความถูกต้องที่สุดมาใช้
5. กลไกของเกิดปฏิกิริยาจะประกอบด้วยปฏิกิริยาต่าง ๆ หลายปฏิกิริยา ซึ่งแต่ละปฏิกิริยาจะต้องทราบถึงตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ต่าง ๆ เช่น ค่า A และ E_a ในสมการ Arrhenius ที่อุณหภูมิการทดลอง เป็นต้น

6. ใช้สมการการออกแบบตามชนิดของเตาปฏิกรณ์ในการคำนวณหาค่า Conversion และ Selectivity จากแบบจำลองที่สร้างขึ้น และเปรียบเทียบผลที่ได้รับกับการทดลอง

ขั้นตอนการดำเนินการที่กล่าวมาเป็นเพียงขั้นตอนหลัก ๆ เท่านั้น ซึ่งในความเป็นจริงแล้ว ในแต่ละขั้นจะรายละเอียดที่สลับซับซ้อนมากมาย และเกิดปัญหาต่าง ๆ ขึ้นมากมาย ไม่ว่าจะเป็นขั้นตอนการคัดเลือกปฏิกิริยาหรือขั้นตอนการพิจารณากลไกการเกิดปฏิกิริยาล้วนแล้วเป็นขั้นตอนที่ค่อนข้างยุ่งยาก ดังนั้นในโครงการดังกล่าวนี้จึงเป็นอีกโครงการหนึ่งที่น่าสนใจและน่าที่ทำการศึกษาต่อไป



รายการอ้างอิง

1. Froment, G. F., Van de Steene B. O., and Van Damme P. S. "Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures" *Ind.Eng.Chem.,Process Des.Dev.*, 1976,15,495-504
2. Froment, G. F., and Bischoff K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design* 2 nd.ed. USA : John Wiley & Sons, 1990
3. Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology* (Volume 9) 4 th.ed. USA : John Wiley & Sons, 1994
4. McKetta, J. J. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design* (Volume20) USA : Marcel Dehler, 1984
5. Sundaram, K. M., and Froment G. F. "Modeling of Thermal Cracking Kinetics-I. Thermal Cracking of Ethane ,Prapane ,and their mixtures" *Chem.Eng.Sci.*, 1977, 32,601-608
6. Smith, J. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* 4 th.ed. Singapore : McGraw-Hill, 1987
7. Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering* 2 nd.ed. USA : Prentice Hall, 1992
8. Bird, R. B., Stewart W. E., and Lightfoot E. N. *Transport Phenomena* 1st.ed. USA : John Wiley & Sons, 1960
9. Reid, R. C., Prausnitz J. M., and Poling B. E. *The Properties of Gases and Liquids* 4 th.ed. USA : McGraw-Hill, 1988
10. Sundaram, K. M., and Froment G. F. "Two Dimensional Model for the Simulation of Tubular Reactors for Thermal Cracking" *Chem.Eng.Sci.*, 1980,35, 364-371
11. นุกูล กระจาย. *การเขียนโปรแกรมและประมวลผลข้อมูลด้วยเทอร์โบปาสคาล.* กรุงเทพมหานคร : ซีเอ็ดดูเคชั่น , 2539
12. Choudhary, V. R., and Mulla S. A. R. "Coupling of Thermal Cracking with Noncatalytic Oxidative Conversion of Ethane to Ethylene" *AIChE J.*, 1997,43,1545-1550

13. Zanthoff, H., and Baerns M. "Oxidative Coupling of Ethane in the Gas Phase. Kinetic Simulation and Experimental Verification" *Ind.Eng.Chem.Res.*, 1990,29,2-10





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

โปรแกรมปาสคาล

แสดงรายละเอียดโปรแกรมภาษาปาสคาล โดยแบ่งเป็น โปรแกรมการคำนวณโดยไม่รวมความดันตกคร่อม และโปรแกรมการคำนวณโดยรวมความดันตกคร่อม สำหรับโปรแกรมการคำนวณโดยรวมสมการความดันตกคร่อมได้แสดงในหน้าถัดไป



Program cracking_of_ethane;

Uses Crt ;

n-2

Var

Con,Cp,F,y,M,Visc,CI : Array['A'..'I'] of real;

T0,T,FT,FAo,area,X,dz,GC,HFlux,SumrH,SumFCp,count,num,

G,P,diMm,Mm,dT,SumyVisc,ReyNum,fric,bf1,bf2,Convfac,

a,b,c,d,e,h,l : real;

IC,k,r,HRef,rH : Array[1..7] of real;

del : Array['a'..'d',1..7] of real;

CC : Array['a'..'d','A'..'I'] of real;

i : Array[0..10] of char;

j: Array[1..10] of integer;

Filvar : Text;

filename : string[14];

Procedure Totalmol;

Begin

FT := 0;

i[0] := 'A';

repeat

FT := FT+F[i[0]];

i[0] := succ(i[0]);

until i[0] = 'J';

End;

Procedure Rateconst;

Begin

k[1] := 4.65*exp(13*ln(10))*exp((-273020)/(8.314*T));

k[2] := 8.75*exp(8*ln(10))*exp((-136870)/(8.314*T));

k[3] := 3.85*exp(11*ln(10))*exp((-273190)/(8.314*T));

k[4] := 9.81*exp(8*ln(10))*exp((-154580)/(8.314*T));

k[5] := 5.87*exp(4*ln(10))*exp((-29480)/(8.314*T));

k[6] := 1.03*exp(12*ln(10))*exp((-172750)/(8.314*T));

k[7] := 7.08*exp(13*ln(10))*exp((-253010)/(8.314*T));

End;

Procedure Conc;

Begin

for i[1] := 'A' to 'H' do

Con[i[1]] := (F[i[1]]*P)/(T*FT*0.082);

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น กรุณาแจ้งให้ก่อนก่อนนำเอกสารไปใช้ และแจ้งขอเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

End;

Procedure Ratelaw;

n-3

Begin

```
r[1] := -k[1]*Con['A'];
r[2] := -k[2]*Con['B']*Con['D'];
r[3] := -k[3]*Con['A'];
r[4] := -k[4]*Con['C'];
r[5] := -k[5]*Con['G']*Con['F'];
r[6] := -k[6]*Con['G']*Con['B'];
r[7] := -k[7]*Con['B']*Con['A'];
```

End;

Procedure Crsarea;

Begin

```
area := (3.141*Sqr(0.108))/4 ;
```

End;

Procedure CalMol;

Begin

```
F['A'] := F['A'] + ((area*(r[1]-r[2]+r[3]+r[7]))*dz);
X := (FAo-F['A'])/FAo;
F['B'] := F['B'] + ((area*(-r[1]+r[2]+r[6]+r[7]))*dz);
F['C'] := F['C'] + ((area*(r[4]-r[5]-r[7]))*dz);
F['D'] := F['D'] + ((area*(-r[1]+r[2]))*dz);
F['E'] := F['E'] + ((area*(-0.5*r[3]))*dz);
F['F'] := F['F'] + ((area*((-0.5*r[3])-r[4]+r[5]-r[7]))*dz);
F['G'] := F['G'] + ((area*(-r[4]+r[5]+r[6]))*dz);
F['H'] := F['H'] + ((area*(-r[6]))*dz);
```

End;

Procedure Constchar;

Begin

```
CC['a','A'] := 1.131;
CC['b','A'] := 19.225*exp(-3*ln(10));
CC['c','A'] := -5.561*exp(-6*ln(10));
CC['d','A'] := 0;
```

```
CC['a','B'] := 1.424;
```

```
CC['b','B'] := 14.394*exp(-3*ln(10));
```

```
CC['c','B'] := -4.392*exp(-6*ln(10));
```

```

CC['d','B'] := 0;

CC['a','C'] := 1.637;
CC['b','C'] := 22.707*exp(-3*ln(10));
CC['c','C'] := -6.915*exp(-6*ln(10));
CC['d','C'] := 0;

CC['a','D'] := 3.249;
CC['b','D'] := 0.422*exp(-3*ln(10));
CC['c','D'] := 0;
CC['d','D'] := 0.083*exp(5*ln(10));

CC['a','E'] := 1.213;
CC['b','E'] := 28.785*exp(-3*ln(10));
CC['c','E'] := -8.824*exp(-6*ln(10));
CC['d','E'] := 0;

CC['a','F'] := 1.702;
CC['b','F'] := 9.081*exp(-3*ln(10));
CC['c','F'] := -2.164*exp(-6*ln(10));
CC['d','F'] := 0;

CC['a','G'] := 6.132;
CC['b','G'] := 1.952*exp(-3*ln(10));
CC['c','G'] := 0;
CC['d','G'] := -1.299*exp(5*ln(10));

CC['a','H'] := 2.734;
CC['b','H'] := 26.786*exp(-3*ln(10));
CC['c','H'] := -8.882*exp(-6*ln(10));
CC['d','H'] := 0;

CC['a','I'] := 3.470;
CC['b','I'] := 1.453*exp(-3*ln(10));
CC['c','I'] := 0;
CC['d','I'] := 0.121*exp(5*ln(10));

```

End;

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
Procedure DeltaCp;
 ไม่สามารถใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
Begin

```

for i[2] := 'a' to 'd' do
  begin
    del[i[2],1] := (CC[i[2], 'B'] + CC[i[2], 'D']) - CC[i[2], 'A']n-5;
    del[i[2],2] := CC[i[2], 'A'] - (CC[i[2], 'B'] + CC[i[2], 'D']);
    del[i[2],3] := ((0.5 * CC[i[2], 'E']) + (0.5 * CC[i[2], 'F']))
      - CC[i[2], 'A'];
    del[i[2],4] := (CC[i[2], 'G'] + CC[i[2], 'F']) - CC[i[2], 'C'];
    del[i[2],5] := CC[i[2], 'C'] - (CC[i[2], 'G'] + CC[i[2], 'F']);
    del[i[2],6] := CC[i[2], 'H'] - (CC[i[2], 'G'] + CC[i[2], 'B']);
    del[i[2],7] := (CC[i[2], 'C'] + CC[i[2], 'F'])
      - (CC[i[2], 'B'] + CC[i[2], 'A']);
  end;
End;

```

```

Procedure SummationFCp;
Begin
  SumFCp := 0;
  for i[3] := 'A' to 'I' do
    begin
      Cp[i[3]] := GC * (CC['a', i[3]] + (T * CC['b', i[3]])
        + (T * T * CC['c', i[3]]) + (exp(-2 * ln(T))
          * CC['d', i[3]]));
      SumFCp := SumFCp + ((F[i[3]]) * (Cp[i[3]]));
    end;
End;

```

```

Procedure Integral;
Begin
  for j[1] := 1 to 7 do
    begin
      IC[j[1]] := GC * (((del['a', j[1]]) * (T - 298))
        + (0.5 * (del['b', j[1]]) * ((Sqr(T)) - (Sqr(298))))
        + (((del['c', j[1]]) * (T * Sqr(T))
          - (298 * Sqr(298)))) / 3 - ((del['d', j[1]])
          * ((1/T) - (1/298)))) ;
    end;
End;

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 Procedure HtReaRef;
 Begin

```

HRef[1] := 136330;
HRef[2] := -136330;
HRef[3] := -5780;
HRef[4] := 133250;
HRef[5] := -133250;
HRef[6] := -170750;
HRef[7] := -23500;

```

```
End;
```

```
Procedure SummationRH ;
```

```
Begin
```

```
SumrH := 0;
```

```
for j[2] := 1 to 7 do
```

```
begin
```

```
rH[j[2]] := (r[j[2]])*(HRef[j[2]]+IC[j[2]]);
```

```
SumrH := SumrH+rH[j[2]];
```

```
end;
```

```
End;
```

```
Procedure CalTemp;
```

```
Begin
```

```
T := T+(((1/SumFCp)*((HFlux*3.141*0.108)+(area*SumrH)))*dz);
```

```
End;
```

```
Procedure ChangeHFlux;
```

```
Begin
```

```
if (0 <= num) and (num < 9.9) then HFlux := 96;
```

```
if (9.9 <= num) and (num < 19.3) then HFlux := 84;
```

```
if (19.3 <= num) and (num < 28.7) then HFlux := 80;
```

```
if (28.7 <= num) and (num < 38.1) then HFlux := 71;
```

```
if (38.1 <= num) and (num < 47.5) then HFlux := 63;
```

```
if num >= 47.5 then HFlux := 59;
```

```
End;
```

```
Procedure DiffiMm;
```

```
Begin
```

```
diMm := (-r[1]+r[2]-r[4]+r[5]+r[6])/G;
```

```
End;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

1. ไม่สามารถคัดลอก, ทำสำเนา, ผลิตซ้ำ, หารายได้, ให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
Procedure Molfrac;
```

Begin

```
for i[4] := 'A' to 'I' do  
    y[i[4]] := F[i[4]]/FT ;
```

n-7

End;

Procedure MeanMW;

Begin

```
M['A'] := 30.07;  
M['B'] := 28.05;  
M['C'] := 42.08;  
M['D'] := 2.016;  
M['E'] := 44.09;  
M['F'] := 16.04;  
M['G'] := 26.04;  
M['H'] := 54.09;  
M['I'] := 18.016;  
Mm := 0;
```

```
i[5] := 'A';
```

```
repeat
```

```
    Mm := Mm+(y[i[5]]*M[i[5]]);
```

```
    i[5] := succ(i[5]);
```

```
until i[5] = 'J';
```

End;

Procedure DiffTemp;

Begin

```
dT := (1/SumFCp)*((HFlux*3.141*0.108)+(area*SumrH))
```

End;

Procedure CalVisc;

Begin

```
CI['A'] := 1.2834*exp(-0.2024*ln(T/230));
```

```
    Visc['A'] := (0.7499*exp(-6*ln(10))*Sqrt(T))/CI['A'];
```

```
CI['B'] := 1.2533*exp(-0.1872*ln(T/205));
```

```
    Visc['B'] := (0.7893*exp(-6*ln(10))*Sqrt(T))/CI['B'];
```

```
CI['C'] := 1.2962*exp(-0.209*ln(T/248.9));
```

```
    Visc['C'] := (0.7495*exp(-6*ln(10))*Sqrt(T))/CI['C'];
```

```
CI['D'] := (-0.0043*(T/38))+0.8286;
```

```
    Visc['D'] := (0.446*exp(-6*ln(10))*Sqrt(T))/CI['D'];
```

```
CI['E'] := 1.3016*exp(-0.2119*ln(T/254));
```

```

    Visc['E'] := (0.692*exp(-6*ln(10))*Sqrt(T))/CI['E'];
    CI['F'] := 1.2065*exp(-0.1661*ln(T/137));
    Visc['F'] := (0.7318*exp(-6*ln(10))*Sqrt(T))/CI['F'];
    CI['G'] := 1.2365*exp(-0.1792*ln(T/185));
    Visc['G'] := (0.7645*exp(-6*ln(10))*Sqrt(T))/CI['G'];
    Visc['H'] := (exp(-7*ln(10))*(7.354*T))/(26.668*
    exp((1/6)*ln(1+(0.36*(T/425)*((T/425)-1)))));
    CI['I'] := 1.5783*exp(-0.4575*ln(T/809.1));
    Visc['I'] := (1.624*exp(-6*ln(10))*Sqrt(T))/CI['I'];
End;
```

```
Procedure WriteVisc;
```

```
Begin
```

```

    for i[7] := 'A' to 'I' do
        writeln(Filvar, 'Visc', i[7], ' = ', Visc[i[7]]);

```

```
End;
```

```
Procedure SummationyVisc;
```

```
Begin
```

```

    SumyVisc := 0;
    for i[6] := 'A' to 'I' do
        SumyVisc := SumyVisc+(y[i[6]]*Visc[i[6]]);

```

```
End;
```

```
Procedure Reynolds;
```

```
Begin
```

```
    ReyNum := (0.108*G)/SumyVisc ;
```

```
End;
```

```
Procedure Friction;
```

```
Begin
```

```
    fric := 0.046*exp(-0.2*ln(ReyNum));
```

```
End;
```

```
Procedure Bendsfactor;
```

```
Begin
```

```
    bf2 := 0.051+((0.19*0.108)/0.178);
```

```
    bf1 := (0.7+(2*0.35))*bf2;
```

```
End;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Procedure CalPressure;

Begin

n-9

```
a := diMm;
b := 1/Mm;
c := (1/T)*dT;
d := (2*fric)/0.108;
e := bf1/(3.141*0.178);
h := b*(1/P);
l := P/(convfac*G*G*0.082*T);
if ((num > 9.625) and (num < 10.175)) or
    ((num > 19.025) and (num < 19.575)) or
    ((num > 28.425) and (num < 28.975)) or
    ((num > 37.825) and (num < 38.375)) or
    ((num > 47.225) and (num < 47.775)) or
    ((num > 56.625) and (num < 57.175)) or
    ((num > 66.025) and (num < 66.575)) or
    ((num > 75.425) and (num < 75.975)) or
    ((num > 84.825) and (num < 85.375)) then
P := P+(((a+(b*(c+(d+e))))/(h-1))*dz) else
P := P+(((a+(b*(c+(d))))/(h-1))*dz)
End;
```

Begin

```
clrscr;
write('Enter Name of File to Write: ');
readln(filename);
assign(Filvar,filename);
rewrite(Filvar);
writeln('Enter the initial temperature (Celcius)');
readln(T0);
T := T0+273;
P := 2.892;
dz := 0.01;
FAo := 0.0205;
F['A'] := 0.0205;
F['B'] := 0.0002;
F['C'] := 0.00016;
F['D'] := 0;
F['E'] := 0;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไปใช้ก่อกวนใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

F['F'] := 0;
F['G'] := 0;
F['H'] := 0;
F['I'] := 0.0136;
HFlux := 96;
GC := 8.314;
G := 95.58;
num := 0;
  repeat
    count := 0;
    repeat
      Totalmol;
      Rateconst;
      Conc;
      Ratelaw;
      Crsarea;
      Constchar;
      DeltaCp;
      SummationFCp;
      Integral;
      HtReaRef;
      SummationRH;
      DiffiMm;
      Molfrac;
      MeanMW;
      DiffTemp;
      CalVisc;
      SummationyVisc;
      Reynolds;
      Friction;
      Convfac := 9.87*exp(-6*ln(10));
      Bendsfactor;
      CalPressure;
      CalTemp;
      CalMol;
    num := num+0.01;
    ChangeHFlux;
    count := count+0.01
  until count > 4.99 ;
  write(Filvar, ' L = ', num:5:2, ' m. ');

```

```

write(Filvar, ' T = ', (T-273):7:3, ' Celcius ');
write(Filvar, ' X = ', X:5:3);
writeln(Filvar, ' P = ', P:5:3);
until num > 94.99;
writeln(Filvar, 'Yield of Ethylene = ', (F['B']-0.0002)*28*100/(FAo*30):6:3,
' kg / 100 kg of ethane');
writeln(Filvar, 'Yield of Hydrogen = ', F['D']*2*100/(FAo*30):6:3,
' kg / 100 kg of ethane');
writeln(Filvar, 'Yield of Methane = ', F['F']*16*100/(FAo*30):6:3,
' kg / 100 kg of ethane');
close(Filvar);
End.

```

n-11



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับโปรแกรมการคำนวณกรณีที่ไม่รวมความดันตกคร่อมนั้นสามารถดัดแปลงจากโปรแกรมการคำนวณที่รวมความดันตกคร่อมได้ โดยเปลี่ยนค่าความดันเริ่มต้น (P) ในส่วนของโปรแกรมหลักจาก $P = 2.892$ ให้เป็นค่าความดันเฉลี่ย $P = 2.028$ และไม่ต้องใส่โปรแกรมย่อย (Procedure) ที่คำนวณเกี่ยวกับความดันตกคร่อม คือตั้งแต่ Procedure DiffiMm จนถึง Procedure CalPressure เนื่องจากได้มีการกำหนดค่าความดันที่คงที่แล้วคือ 2.028 atm ซึ่งเป็นค่าความดันเฉลี่ยที่ใช้ตลอดการคำนวณ

สำหรับโปรแกรมการคำนวณโดยใช้ Heat flux เฉลี่ยจากแบบจำลองของ Froment และคณะนั้นสามารถดัดแปลงจากโปรแกรมที่ใช้ Heat flux จากแบบจำลองของ Froment และ คณะได้ (ดังโปรแกรมที่ได้แสดงไว้) โดยไม่ต้องใส่โปรแกรมย่อยที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงค่า Heat flux คือ Procedure ChangeHFlux ในโปรแกรมหลัก แต่ให้กำหนดค่า Heat flux เฉลี่ย ($Hflux = 68.9$) เพื่อใช้เป็นค่าคงที่ตลอดการคำนวณ



ภาคผนวก ข
โปรแกรม Mathematica

แสดงรายละเอียดโปรแกรมคำนวณสำเร็จรูป Mathematica



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned}
dt &= 0.108 \\
At &= 9.16088 \cdot 10^{-3} \\
Fa [0] &= 0.0209723 \\
Fb [0] &= 0.00021357 \\
Fc [0] &= 0 \\
Fd [0] &= 0 \\
Fe [0] &= 0 \\
Ff [0] &= 0.00017085 \\
Fg [0] &= 0 \\
Fh [0] &= 0 \\
Fi [0] &= 0.0136 \\
R1 &= 0.082 \\
R2 &= 8.3144 \cdot 10^3 \\
T[0] &= 953 \\
Pt &= 1.688626 \\
Ft &= Fa [Z] + Fb [Z] + Fc [Z] + Fd [Z] + Fe [Z] + Ff [Z] + Fg [Z] + Fh [Z] + Fi [0]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k1 &= (4.65 \cdot 10^{13}) \cdot \text{Exp} [-273020 / (R2 \cdot T [Z])] \\
k2 &= (8.75 \cdot 10^8) \cdot \text{Exp} [-136870 / (R2 \cdot T [Z])] \\
k3 &= (3.85 \cdot 10^{11}) \cdot \text{Exp} [-273190 / (R2 \cdot T [Z])] \\
k4 &= (9.81 \cdot 10^8) \cdot \text{Exp} [-154580 / (R2 \cdot T [Z])] \\
k5 &= (5.87 \cdot 10^4) \cdot \text{Exp} [-29480 / (R2 \cdot T [Z])] \\
k6 &= (1.03 \cdot 10^{12}) \cdot \text{Exp} [-172750 / (R2 \cdot T [Z])] \\
k7 &= (7.08 \cdot 10^{13}) \cdot \text{Exp} [-253010 / (R2 \cdot T [Z])]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
r1a &= -k1 \cdot (Pt / (R1 \cdot T [Z])) \cdot (Fa [Z] / Ft) \\
r1b &= -k2 \cdot (Pt / (R1 \cdot T [Z]))^2 \cdot (Fb [Z] \cdot Fc [Z] / Ft^2) \\
r2a &= -k3 \cdot (Pt / (R1 \cdot T [Z])) \cdot (Fa [Z] / Ft) \\
r1f &= -k4 \cdot (Pt / (R1 \cdot T [Z])) \cdot (Ff [Z] / Ft) \\
r1g &= -k5 \cdot (Pt / (R1 \cdot T [Z]))^2 \cdot (Fg [Z] \cdot Fe [Z] / Ft^2) \\
r2b &= -k6 \cdot (Pt / (R1 \cdot T [Z]))^2 \cdot (Fg [Z] \cdot Fb [Z] / Ft^2) \\
r3a &= -k7 \cdot (Pt / (R1 \cdot T [Z]))^2 \cdot (Fb [Z] \cdot Fa [Z] / Ft^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Cpa &= R2 \cdot (1.131 + (19.225 \cdot 10^{-3}) \cdot T [Z] - (5.561 \cdot 10^{-6}) \cdot T [Z]^2) \\
Cpb &= R2 \cdot (1.424 + (14.394 \cdot 10^{-3}) \cdot T [Z] - (4.392 \cdot 10^{-6}) \cdot T [Z]^2) \\
Cpc &= R2 \cdot (3.249 + (0.422 \cdot 10^{-3}) \cdot T [Z] + (0.083 \cdot 10^5) \cdot T [Z]^2) \\
Cpd &= R2 \cdot (1.213 + (28.785 \cdot 10^{-3}) \cdot T [Z] - (8.824 \cdot 10^{-6}) \cdot T [Z]^2) \\
Cpe &= R2 \cdot (1.702 + (9.081 \cdot 10^{-3}) \cdot T [Z] - (2.164 \cdot 10^{-6}) \cdot T [Z]^2) \\
Cpf &= R2 \cdot (1.637 + (22.706 \cdot 10^{-3}) \cdot T [Z] - (6.915 \cdot 10^{-6}) \cdot T [Z]^2) \\
Cpg &= R2 \cdot (6.132 + (1.952 \cdot 10^{-3}) \cdot T [Z] - (1.299 \cdot 10^5) \cdot T [Z]^2) \\
Cph &= R2 \cdot (2.734 + (26.786 \cdot 10^{-3}) \cdot T [Z] - (8.882 \cdot 10^{-6}) \cdot T [Z]^2)
\end{aligned}$$

$$Qav = 631.184632$$

$$\begin{aligned}
H1a &= 52510 + 0 - (-83820) + \text{Integrate} [Cpb + Cpc + Cpa, \{T [Z], 298, T [Z]\}] \\
H1b &= -83820 - 52510 - 0 + \text{Integrate} [Cpa - Cpb - Cpc, \{T [Z], 298, T [Z]\}] \\
H2a &= 0.5 \cdot (-104680) - 0.5 \cdot 74520 - (-83820) \\
&\quad + \text{Integrate} [Cpd + Cpe - Cpa, \{T [Z], 298, T [Z]\}] \\
H1f &= 227480 + (-74520) - 19710 + \text{Integrate} [Cpg + Cpe - Cpf, \{T [Z], 298, T [Z]\}] \\
H1g &= 19710 - 227480 - (-74520) + \text{Integrate} [Cpf - Cpg - Cpe, \{T [Z], 298, T [Z]\}] \\
H2b &= 109240 - 227480 - 52510 + \text{Integrate} [Cph - Cpg - Cpb, \{T [Z], 298, T [Z]\}] \\
H3b &= 19710 - 74520 - 52510 - (-83820) \\
&\quad + \text{Integrate} [Cpf + Cpe + Cpb + Cpa, \{T [Z], 298, T [Z]\}]
\end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{Term1} = \text{Fa}[Z]*\text{Cpa} + \text{Fb}[Z]*\text{Cpb} + \text{Fc}[Z]*\text{Cpc} + \text{Fd}[Z]*\text{Cpd} + \text{Fe}[Z]*\text{Cpe} \\ + \text{Ff}[Z]*\text{Cpf} + \text{Fg}[Z]*\text{Cpg} + \text{Fh}[Z]*\text{Cph}$$

$$\text{Term2} = \text{H1a}*r1a + \text{H1b}*r1b + \text{H2a}*r2a + \text{H1f}*r1f + \text{H1g}*r1g + \text{H2b}*r2b + \text{H3a}*r3a$$

```
solution=NDSolve [ { Fa' [Z] == At*( r1a - r1b + r2b + r3b ),
  Fb' [Z] == At* (-r1a + r1b + r2b + r3a ),
  Fc' [Z] == At* (-r1a + r1b ),
  Fd' [Z] == At* (-0.5*r2a ),
  Fe' [Z] == At* (-0.5*r2a - r1f + r1g - r3a ),
  Ff' [Z] == At* ( r1f - r1g - r3a ),
  Fg' [Z] == At* (-r1f + r1b + r2b - r3a ),
  Fh' [Z] == At* (-r2b ),
  T' [Z] == ( ( Qav*( 22/7 ) *dt ) + ( At*term2 ) ) / term1 ,
  Fa [0] == 0.0209723 , Fb [0] == 0.00021357 ,
  Fc [0] == Fd [0] == Fe [0] == Fg [0] == Fh [0] == 0 ,
  Ff [0] == 0.00017085 ,
  T [0] == 953 } ,
  { Fa , Fb , Fc , Fd , Fe , Fg , Fh , T } , { Z,0,0.01 } ]
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค
การประมวลผลของโปรแกรมปาสคาล

แสดงผลการประมวลผลด้วยโปรแกรมภาษาปาสคาลในกรณีรวมความดันตกคร่อม
และไม่รวมความดันตกคร่อม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pressure drop equation and Heat flux from
Froment 's simulation

L = Length

T = Temperature

X = Conversion

P = Pressure (atm)

L = 5.00 m.	T = 725.587 Celcius	X = 0.006	P = 2.853
L = 10.00 m.	T = 757.339 Celcius	X = 0.026	P = 2.794
L = 15.00 m.	T = 770.234 Celcius	X = 0.060	P = 2.743
L = 20.00 m.	T = 777.368 Celcius	X = 0.102	P = 2.669
L = 25.00 m.	T = 781.754 Celcius	X = 0.146	P = 2.622
L = 30.00 m.	T = 785.119 Celcius	X = 0.190	P = 2.541
L = 35.00 m.	T = 787.471 Celcius	X = 0.232	P = 2.489
L = 40.00 m.	T = 789.936 Celcius	X = 0.272	P = 2.398
L = 45.00 m.	T = 792.386 Celcius	X = 0.310	P = 2.341
L = 50.00 m.	T = 795.339 Celcius	X = 0.345	P = 2.240
L = 55.00 m.	T = 798.738 Celcius	X = 0.379	P = 2.175
L = 60.00 m.	T = 802.980 Celcius	X = 0.412	P = 2.061
L = 65.00 m.	T = 807.556 Celcius	X = 0.445	P = 1.986
L = 70.00 m.	T = 812.542 Celcius	X = 0.477	P = 1.851
L = 75.00 m.	T = 817.663 Celcius	X = 0.509	P = 1.761
L = 80.00 m.	T = 823.278 Celcius	X = 0.540	P = 1.594
L = 85.00 m.	T = 829.032 Celcius	X = 0.571	P = 1.452
L = 90.00 m.	T = 835.741 Celcius	X = 0.600	P = 1.241
L = 95.00 m.	T = 842.952 Celcius	X = 0.628	P = 1.038

Yield of Ethylene = 49.345 kg / 100 kg of ethane
Yield of Hydrogen = 3.943 kg / 100 kg of ethane
Yield of Methane = 3.771 kg / 100 kg of ethane

No Pressure drop equation and Heat flux from
Froment's simulation

L = Length

T = Temperature

X = Conversion

L = 5.00 m.	T = 727.475 Celcius	X = 0.004
L = 10.00 m.	T = 762.746 Celcius	X = 0.020
L = 15.00 m.	T = 778.065 Celcius	X = 0.051
L = 20.00 m.	T = 785.811 Celcius	X = 0.092
L = 25.00 m.	T = 789.750 Celcius	X = 0.135
L = 30.00 m.	T = 792.365 Celcius	X = 0.179
L = 35.00 m.	T = 793.772 Celcius	X = 0.222
L = 40.00 m.	T = 795.241 Celcius	X = 0.262
L = 45.00 m.	T = 796.672 Celcius	X = 0.300
L = 50.00 m.	T = 798.582 Celcius	X = 0.337
L = 55.00 m.	T = 800.999 Celcius	X = 0.372
L = 60.00 m.	T = 804.219 Celcius	X = 0.406
L = 65.00 m.	T = 807.882 Celcius	X = 0.440
L = 70.00 m.	T = 811.865 Celcius	X = 0.474
L = 75.00 m.	T = 816.142 Celcius	X = 0.508
L = 80.00 m.	T = 820.721 Celcius	X = 0.541
L = 85.00 m.	T = 825.630 Celcius	X = 0.575
L = 90.00 m.	T = 830.908 Celcius	X = 0.608
L = 95.00 m.	T = 836.607 Celcius	X = 0.642

Yield of Ethylene = 49.553 kg / 100 kg of ethane

Yield of Hydrogen = 4.005 kg / 100 kg of ethane

Yield of Methane = 4.116 kg / 100 kg of ethane

Pressure drop equation and Heat flux from Froment 's simulation

L = Length

E = Ethylene

H = Hydrogen

M = Methane

Yield (kg/100 kg of ethane)

L = 5.00 m.	Yield E = 0.556	Yield H = 0.040	Yield M = 0.098
L = 10.00 m.	Yield E = 2.338	Yield H = 0.169	Yield M = 0.238
L = 15.00 m.	Yield E = 5.376	Yield H = 0.392	Yield M = 0.377
L = 20.00 m.	Yield E = 8.979	Yield H = 0.662	Yield M = 0.516
L = 25.00 m.	Yield E = 12.659	Yield H = 0.943	Yield M = 0.672
L = 30.00 m.	Yield E = 16.279	Yield H = 1.225	Yield M = 0.856
L = 35.00 m.	Yield E = 19.613	Yield H = 1.489	Yield M = 1.060
L = 40.00 m.	Yield E = 22.742	Yield H = 1.741	Yield M = 1.284
L = 45.00 m.	Yield E = 25.591	Yield H = 1.973	Yield M = 1.516
L = 50.00 m.	Yield E = 28.268	Yield H = 2.194	Yield M = 1.756
L = 55.00 m.	Yield E = 30.784	Yield H = 2.403	Yield M = 2.000
L = 60.00 m.	Yield E = 33.209	Yield H = 2.607	Yield M = 2.245
L = 65.00 m.	Yield E = 35.594	Yield H = 2.807	Yield M = 2.494
L = 70.00 m.	Yield E = 37.940	Yield H = 3.005	Yield M = 2.740
L = 75.00 m.	Yield E = 40.274	Yield H = 3.201	Yield M = 2.983
L = 80.00 m.	Yield E = 42.576	Yield H = 3.393	Yield M = 3.211
L = 85.00 m.	Yield E = 44.877	Yield H = 3.584	Yield M = 3.428
L = 90.00 m.	Yield E = 47.120	Yield H = 3.766	Yield M = 3.613
L = 95.00 m.	Yield E = 49.345	Yield H = 3.943	Yield M = 3.771