



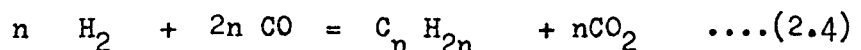
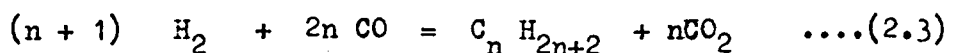
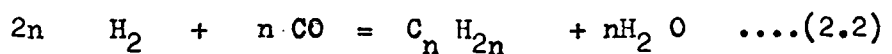
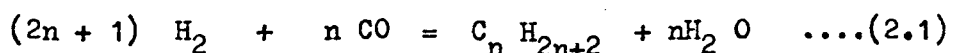
บทที่ ๒

การสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปช์

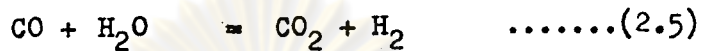
การสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปช์ เป็นการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจนซึ่งรวมเรียกกันว่าก๊าซสังเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวที่เรียกว่าพาราฟิน (paraffins) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว อันได้แก่ โอลิฟิน (olefins) ส่วนใหญ่ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จะเป็นพวกโซ่ตรง (straight chain) ส่วนน้อยจะเป็นพวกมีกิ่ง (branched chain) และพวกอะโรมาติก (aromatics) นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบออกซิเจนเนต (oxygenated compounds) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นแอลกอฮอล์ (alcohols) ที่เหลือเป็นอัลดีไฮด์ (aldehydes) คีโตน (ketones) กรด (acids) และเอสเทอร์ (esters) การกระจายของผลิตภัณฑ์ (product distribution) เหล่านี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะการปฏิบัติการ อันได้แก่ ความดัน อุณหภูมิ และอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้น จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปช์ ให้ผลิตภัณฑ์ทั้งที่เป็นเชื้อเพลิง และเคมีภัณฑ์ (๑๒)

๒.๑ เทอร์โมไคนามิกส์ของปฏิกิริยาฟิสเชอร์ - โทรปช์ (๑๓)

ปฏิกิริยาของการเกิดพาราฟิน และโอลิฟินในการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปช์ สามารถเขียนได้ดังสมการต่อไปนี้ (๑๐, ๑๔)



ปฏิกิริยาที่แสดงข้างล่างสามารถแยกออกได้เป็น ๒ แบบ คือ แบบแรกให้น้ำ เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) ส่วนแบบที่สองให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็น ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง สมการที่ ๒.๑ สามารถเปลี่ยนเป็นสมการที่ ๒.๓ และสมการที่ ๒.๒ สามารถเปลี่ยนเป็นสมการที่ ๒.๔ ได้ โดยการเติมปฏิกิริยาวอเตอร์ - ก๊าซซฟท์ (water - gas shift reaction) เข้าไป สมการนี้เขียนได้ดังสมการที่ ๒.๕



ค่าความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) ของการเกิดสารประกอบ ไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ ๑๒๗, ๒๒๗ และ ๔๒๗°K แสดงดังตารางที่ ๒.๑ แถวแรกเขียนว่า Reaction A แสดงถึงข้อมูลของปฏิกิริยาที่ได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (สมการที่ ๒.๑ และ ๒.๒) ส่วนแถวที่เขียนว่า Reaction B แสดงถึงข้อมูลของปฏิกิริยาที่ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (สมการที่ ๒.๓ และ ๒.๔) จะเห็นว่าค่าความแตกต่างของความร้อนของปฏิกิริยาทั้ง ๒ แบบมีค่าประมาณ ๕ กิโลแคลอรี ต่อโมลอะตอมของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้ ซึ่งมีค่าเท่ากับค่าความร้อนของปฏิกิริยาวอเตอร์ - ก๊าซซฟท์ ข้อมูลเหล่านี้บ่งบอกว่า การสังเคราะห์สารประกอบ ไฮโดรคาร์บอนให้ความร้อนอย่างมาก และค่าความร้อนของปฏิกิริยาเหล่านี้ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

รูปที่ ๒.๑ แสดงถึงค่าความร้อนของปฏิกิริยาของการเกิดสารประกอบ ไฮโดรคาร์บอนในหน่วยกิโลแคลอรีต่อโมลอะตอมของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ รูปนี้ให้ข้อมูลที่สอดคล้องกับข้อมูลในตารางที่ ๒.๑ ค่าความร้อนของปฏิกิริยาของการเกิดพาราฟินในหน่วยกิโลแคลอรีต่อโมลอะตอมของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีค่าลดลงเมื่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น ซึ่งตรงกันข้ามกับค่าความร้อนของปฏิกิริยาของการเกิด โอลิฟิน ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น

ข้อมูลเกี่ยวกับค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) และค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน (standard state free energy) ที่อุณหภูมิต่างๆของการเกิด สารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบทิสเซอร์ - โทโรปซ์ แสดงดังตาราง ที่ ๒.๒, ๒.๓ และรูปที่ ๒.๒, ๒.๓ และ ๒.๔ จากข้อมูลเหล่านี้สามารถสรุปได้ว่า (๑๓)

ตารางที่ ๒.๑ แสดงค่าความร้อนของปฏิกิริยาของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน
ที่อุณหภูมิต่างๆ (๑๕)

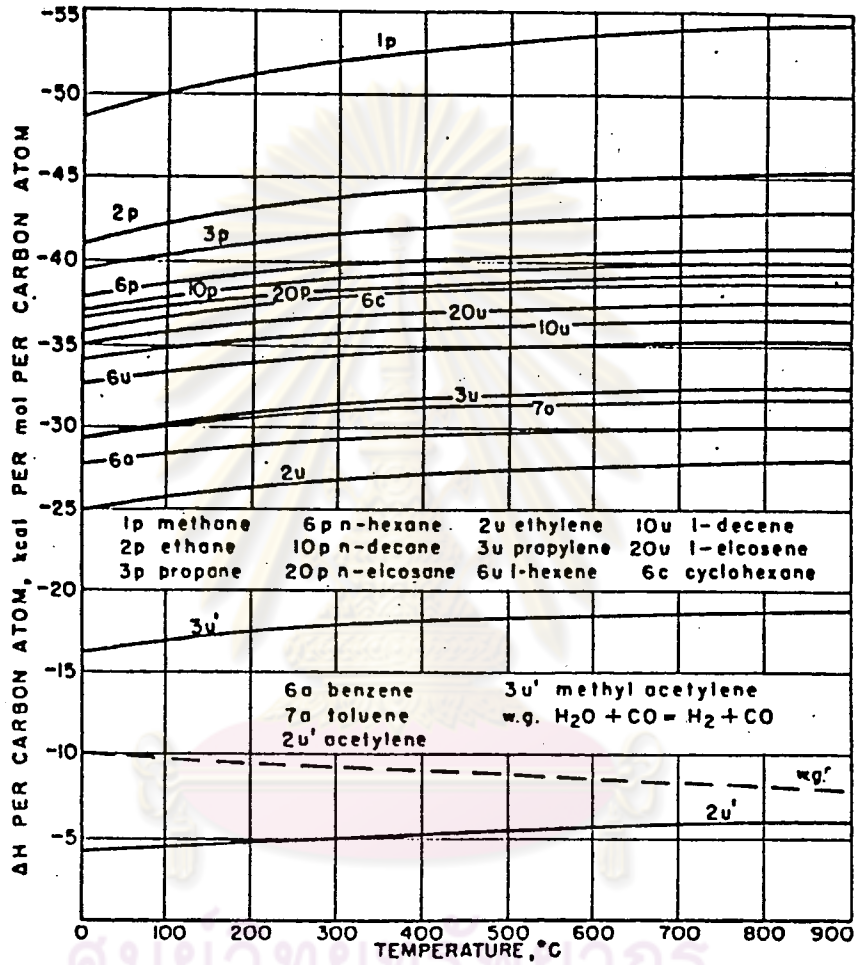
Hydrocarbon	ΔH , kcal per mole ^a					
	Reaction A ^b			Reaction B ^c		
	127°C	227°C	427°C	127°C	227°C	427°C
Graphite, C	- 31.726	- 31.981	- 32.302	- 41.436 ^d	- 41.801 ^d	- 41.953 ^d
Methane, CH ₄	- 80.364	- 81.283	- 82.703	- 60.004	- 60.803	- 61.764
Ethane, C ₂ H ₆	- 84.809	- 86.399	- 88.684	- 104.289	- 105.439	- 106.689
Ethylene, C ₂ H ₄	- 81.084	- 82.824	- 84.402	- 71.104	- 71.804	- 72.504
Acetylene, C ₂ H ₂	- 9.316	- 9.918	- 10.817	- 28.730	- 28.053	- 28.010
Propane, C ₃ H ₈	- 121.633	- 123.608	- 126.300	- 180.003	- 182.128	- 183.849
Propylene, C ₃ H ₆	- 91.417	- 93.160	- 95.600	- 120.647	- 121.710	- 122.759
Methyl acetylene, C ₃ H ₄	- 81.400	- 82.003	- 84.483	- 80.530	- 81.223	- 81.030
n-Butane, C ₄ H ₁₀	- 158.829	- 161.052	- 164.488	- 197.300	- 199.132	- 200.692
1-Butene, C ₄ H ₈	- 127.900	- 130.139	- 133.088	- 109.830	- 108.219	- 106.292
n-Hexane, C ₆ H ₁₄	- 232.730	- 236.240	- 240.002	- 290.000	- 293.300	- 295.208
1-Hexene, C ₆ H ₁₂	- 202.280	- 205.389	- 209.612	- 200.510	- 202.600	- 203.018
Cyclohexane, C ₆ H ₁₂	- 220.060	- 223.908	- 230.402	- 280.310	- 283.085	- 284.708
Benzene, C ₆ H ₆	- 171.790	- 174.860	- 177.772	- 230.060	- 231.884	- 232.078
Methyl cyclohexane, C ₇ H ₁₄	- 201.808	- 205.787	- 210.614	- 320.838	- 332.427	- 333.071
Toluene, C ₇ H ₈	- 211.748	- 214.862	- 219.047	- 270.718	- 281.602	- 282.404
n-Octane, C ₈ H ₁₈	- 306.630	- 311.148	- 317.120	- 384.310	- 387.308	- 389.834
1-Octene, C ₈ H ₁₆	- 270.200	- 280.248	- 285.816	- 353.880	- 360.408	- 358.224
n-Decane, C ₁₀ H ₂₂	- 380.630	- 386.040	- 393.200	- 477.030	- 481.240	- 483.800
1-Decene, C ₁₀ H ₁₈	- 350.060	- 355.821	- 361.920	- 447.180	- 450.410	- 452.430
n-Eicosane, C ₂₀ H ₄₂	- 760.000	- 769.600	- 774.080	- 944.200	- 950.000	- 955.100
1-Eicosene, C ₂₀ H ₃₈	- 719.600	- 729.020	- 742.740	- 913.700	- 920.020	- 923.700

^a Computed from data of reference 7.

^b Reaction A involves the formation of hydrocarbon plus water.

^c Reaction B involves the formation of hydrocarbon plus carbon dioxide.

^d This reaction ($2CO = C_2 + CO_2$) does not involve hydrogen.



รูปที่ ๒.๑ แสดงค่าความร้อนของปฏิกิริยาของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่างๆ (๑๕)

ตารางที่ ๒.๒ แสดงค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อไคน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (๑๕)

Compound	$\log_{10} K_{eq}$							Temperature at Which $K_{eq} = 1$, °C
	27°C	127°C	227°C	327°C	427°C	527°C	627°C	
Graphite, C	16.858	10.113	6.633	4.296	2.618	+ 0.372	- 1.061	671
Methane, CH ₄	24.677	18.803	10.000	6.296	3.571	- 0.116	- 2.496	620
Ethane, C ₂ H ₆	37.388	22.109	12.755	6.417	1.835	- 4.356	- 8.338	476
Ethylene, C ₂ H ₄	19.839	10.869	4.853	0.973	- 1.843	- 5.655	- 8.115	358
Acetylene, C ₂ H ₂	- 4.689	- 6.316	- 7.364	- 8.103	- 8.656	- 9.420	- 9.939	<0
Propane, C ₃ H ₈	51.612	29.688	16.301	7.241	0.697	- 8.123	- 13.781	440
Propylene, C ₃ H ₆	36.610	20.171	10.085	3.250	- 1.697	- 8.378	- 12.677	389
Methyl acetylene, C ₃ H ₄	13.714	+ 4.603	- 1.180	- 5.053	- 7.808	- 11.684	- 14.150	205
Butane, C ₄ H ₁₀	66.052	37.482	20.032	8.228	- 0.297	- 11.768	- 19.121	423
1-Butene, C ₄ H ₈	50.816	27.773	13.607	4.126	- 2.767	- 12.055	- 18.017	382
Butadiene, C ₄ H ₆	36.854	18.665	7.528	- 0.010	- 5.457	- 12.795	- 17.506	325
n-Hexane, C ₆ H ₁₄	94.931	52.969	27.356	10.049	- 2.439	- 19.233	- 29.992	405
1-Hexene, C ₆ H ₁₂	79.857	43.404	21.131	6.080	- 4.782	- 19.397	- 28.765	379
Cyclohexane, C ₆ H ₁₂	89.457	49.392	24.903	8.345	- 3.600	- 19.652	- 29.897	393
Benzene, C ₆ H ₆	72.626	41.651	22.644	9.873	+ 0.658	- 11.738	- 19.684	435
Methyl cyclohexane, C ₇ H ₁₄	100.080	58.857	30.033	10.566	- 3.466	- 22.308	- 34.338	399
Toluene, C ₇ H ₈	89.639	51.465	28.154	12.415	+ 1.061	- 14.212	- 24.000	438
n-Octane, C ₈ H ₁₈	123.611	68.305	34.564	11.775	- 4.665	- 26.757	- 40.905	395
1-Octene, C ₈ H ₁₆	108.531	58.738	28.340	7.808	- 7.006	- 26.922	- 39.677	376
n-Decane, C ₁₀ H ₂₂	182.283	83.637	41.770	13.499	- 6.890	- 34.283	- 51.817	390
1-Decene, C ₁₀ H ₂₀	137.203	74.068	36.547	9.530	- 9.231	- 34.449	- 50.589	373
n-Dodecane, C ₁₂ H ₂₆	295.641	160.295	77.802	22.190	- 18.019	- 71.913	- 106.376	378
1-Dodecene, C ₁₂ H ₂₄	280.561	150.726	71.678	18.150	- 20.361	- 72.078	- 105.149	370

* Computed from data of reference 7.

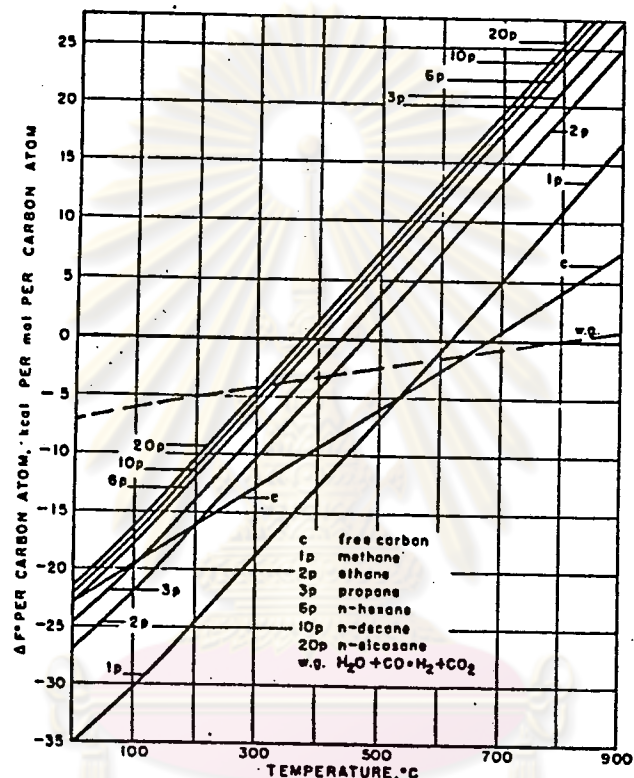
ตารางที่ ๒.๓ แสดงค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (๑๕)

Compound	$\log_{10} K_{eq}$							Temperature at Which $K_{eq} = 1$, °C
	27°C	127°C	227°C	327°C	427°C	527°C	627°C	
Graphite, C ^b	20.811	13.283	8.753	5.729	3.573	+ 0.716	- 1.086	597
Methane, CH ₄	29.630	18.773	12.180	7.729	4.526	1.203	- 2.521	643
Ethane, C ₂ H ₆	47.294	28.449	16.995	9.283	3.748	- 3.870	- 8.388	516
Ethylene, C ₂ H ₄	29.746	16.909	9.093	3.839	+0.067	- 4.967	- 8.165	429
Acetylene, C ₂ H ₂	5.217	+ 0.025	- 3.124	- 5.238	-6.746	- 8.740	- 9.989	128
Propane, C ₃ H ₈	66.471	39.198	22.661	11.540	3.562	- 7.094	- 13.856	483
Propylene, C ₃ H ₆	51.459	29.681	16.445	7.549	1.168	- 7.347	- 12.762	449
Methyl acetylene, C ₃ H ₄	28.573	14.013	5.180	+ 0.754	-5.003	-10.655	- 14.225	338
n-Butane, C ₄ H ₁₀	85.864	50.102	28.512	13.958	+3.523	-10.394	- 19.221	468
1-Butene, C ₄ H ₈	70.628	40.453	22.147	9.858	+1.053	-10.683	- 18.116	441
1,3-Butadiene, C ₄ H ₆	56.664	31.345	16.008	5.721	-1.637	-11.423	- 17.806	405
n-Hexane, C ₆ H ₁₄	124.649	71.990	40.076	18.644	3.291	-17.172	- 30.142	453
1-Hexene, C ₆ H ₁₂	109.572	62.428	33.851	14.676	0.948	-17.236	- 28.915	435
Cyclohexane, C ₆ H ₁₂	119.173	68.412	37.623	16.940	2.130	-17.592	- 30.047	444
Benzene, C ₆ H ₆	102.243	60.571	36.304	18.468	6.388	- 9.678	- 19.834	494
Methyl cyclohexane, C ₇ H ₁₄	140.728	81.047	44.873	20.594	3.221	-19.902	- 34.513	449
Toluene, C ₇ H ₈	124.307	73.645	42.994	22.444	7.746	-11.808	- 24.175	494
n-Octane, C ₈ H ₁₈	163.232	93.665	51.524	23.236	2.977	-24.013	- 41.105	444
1-Octene, C ₈ H ₁₆	144.825	84.099	45.300	19.269	+0.636	-24.178	- 39.877	431
n-Decane, C ₁₀ H ₂₂	201.809	115.337	62.970	27.825	2.600	-30.849	- 52.067	439
1-Decene, C ₁₀ H ₂₀	186.729	105.768	56.747	23.856	0.319	-31.015	- 50.839	428
n-Ficocene, C ₂₀ H ₄₂	394.693	223.695	120.200	50.771	1.081	-65.045	-106.876	429
1-Ficocene, C ₂₀ H ₄₀	379.612	214.126	113.976	46.802	-1.257	-65.210	-105.649	425

^a Computed from data of reference 7.
^b This reaction (2CO = C₂ + CO₂) does not involve hydrogen.

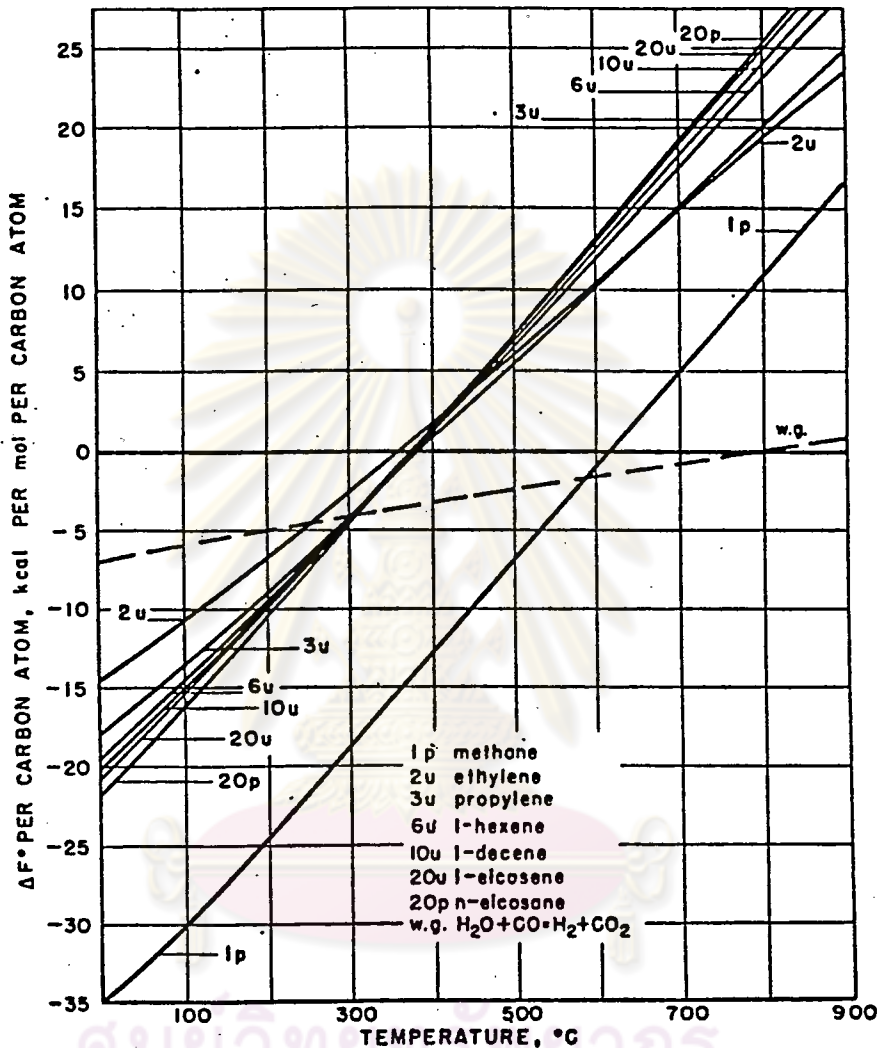
013281

1740955x



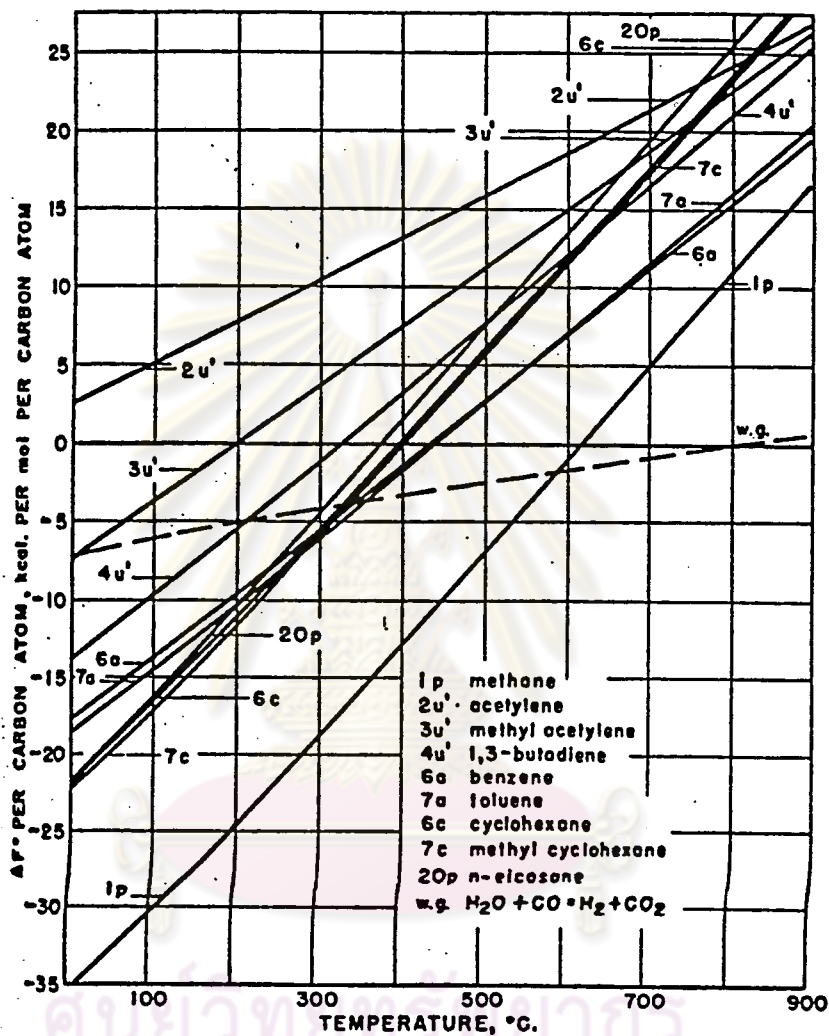
Standard-state free energies of formation of paraffins by reactions of type A (water as the oxygenated product), expressed as kilocalories per mole per carbon atom of the hydrocarbon. Standard-state free energies of reactions of type B (carbon dioxide as the oxygenated product) may be obtained by adding the free energy of the water-gas reaction (w.g.) to the free energies of reactions to type A.

รูปที่ ๒.๒ แสดงค่าพลังงานเสรีของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพวก
พาราฟินที่อุณหภูมิต่างๆ (๑๕)



Standard-state free energies of formation of olefins by reactions of type A (water as the oxygenated product), expressed as kilocalories per mole per carbon atom of the hydrocarbon. Standard-state free energies of reactions of type B (carbon dioxide as the oxygenated product) may be obtained by adding the free energy of the water-gas reaction (w.g.) to the free energies of reactions of type A.

รูปที่ ๒.๓ แสดงค่าพลังงานเสรีของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพวกโอเลฟินที่อุณหภูมิต่างๆ (๑๕)



Standard-state free energies of formation of various types of hydrocarbons by reactions of type A (water as the oxygenated product), expressed as kilocalories per mole per carbon atom of the hydrocarbon. Standard-state free energies of reactions of type B (carbon dioxide as the oxygenated product) may be obtained by adding the free energy of the water-gas reaction (w.g.) to the free energies of reactions of type A.

รูปที่ ๒.๔ แสดงค่าพลังงานเสรีของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอน
 ต่างๆ ที่อุณหภูมิต่างๆ (๑๕)

๒.๑.๑ ที่อุณหภูมิเดียวกันปฏิกิริยาที่ได้ออกคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมีค่าคงที่สมดุลสูงกว่าปฏิกิริยาที่ได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ซึ่งดูได้จากค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐานที่มีค่าเป็นลบมากกว่า แสดงว่าในทางเทอร์โมไดนามิกส์ปฏิกิริยาที่ได้ออกคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง สามารถเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าปฏิกิริยาที่ได้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

๒.๑.๒ ค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐานต่ออะตอมของคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในการเกิดก๊าซมีเทนมีค่าเป็นลบมากกว่าค่าพลังงานเสรีในการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่หนักกว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C ปฏิกิริยาของการเกิดคาร์บอน (graphite) มีค่าพลังงานเสรีเป็นลบน้อยกว่าปฏิกิริยาของการเกิดก๊าซมีเทน แต่มีค่าเป็นลบมากกว่าปฏิกิริยาของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ

๒.๑.๓ อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนคืออุณหภูมิ 500°C

๒.๑.๔ ค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐานของการเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในโมเลกุลเท่ากันสามารถเรียงตามลำดับ จากที่มีค่าน้อยไปหาที่มีค่าลบมากได้ ดังต่อไปนี้คือ โอลิฟินที่มีพันธะคู่ในโมเลกุล ๒ พันธะคู่ (diolefin) โอลิฟินที่มีพันธะคู่ในโมเลกุล ๑ พันธะคู่ (mono-olefin) และพาราฟิน ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ก๊าซอะเซทิลีน (acetylene) ไม่มีโอกาสเกิดขึ้นเลย ไม่ว่าจะปฏิบัติการที่อุณหภูมิหรือความดันใด ๆ

๒.๑.๕ ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ สามารถเกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนพวกมีกิ่งไซคลิก (cyclic) และอะโรมาติกได้

๒.๑.๖ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทปช์ ส่วนใหญ่เป็นพวกพาราฟินที่มีไซตรง และโอลิฟินที่มีพันธะคู่ในตำแหน่งอัลฟา (α -olefin) แสดงให้เห็นว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้ดำเนินจนถึงขั้นที่มีค่าพลังงานเสรีค่าที่ต่ำที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากกลไกของปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา

๒.๒ ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทโรปซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับก๊าซไฮโดรเจน มีหลายชนิดแสดงดังตารางที่ ๒.๔ จะเห็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทโรปซ์ ได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก, โคบอลต์ และนิกเกิล นอกจากนี้ก็ยัง มีตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม (ruthenium) อีกตัวหนึ่ง (๓, ๑๐, ๑๖, ๑๗, ๑๘, ๑๙, ๒๐)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีราคาถูกที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมักใช้ในการผลิตก๊าซมีเทน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมให้ผลิตภัณฑ์ในช่วงของซีดีน ในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ได้รับความสนใจมากที่สุด และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในโรงงานซาซอล ประเทศอัฟริกาใต้ ซึ่งเป็นโรงงานที่ผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง และเคมีภัณฑ์ต่างๆโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์-โทโรปซ์ เพียงโรงงานเดียวในโลก (๒๑)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีหลายชนิดขึ้นกับวิธีการเตรียม แต่ที่มีความสำคัญได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอน (precipitated iron), ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม (fused iron), ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซินเทอ์ (sintered iron) และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซีเมนต์ (cemented iron) (๑๐, ๑๓, ๑๖, ๒๒)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กตกตะกอนเตรียมได้จากการตกตะกอนของสารละลายเหล็กบนตัวซัพพอร์ต (supporter) ที่เป็นกลางอันได้แก่คีเซลกูร์ (kieselguhr) และโคโลไมท์ (dolomite) แล้วนำมาอิมเพรก (impregnated) ด้วยตัวโปรโมเตอร์ (promoter) ตัวโปรโมเตอร์เหล่านี้ได้แก่โปแตสเซียมออกไซด์ (K_2O) และทองแดง (Cu)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมเตรียมได้จากการหลอมของผสมระหว่างเหล็กกับตัวโปรโมเตอร์เข้าด้วยกันในเตาหลอมไฟฟ้า ในทางอุตสาหกรรมตัวเร่งปฏิกิริยานี้ใช้มากในการสังเคราะห์แอมโมเนีย แต่ก็สามารถนำมาใช้ได้ผลดีกับการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทโรปซ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซินเทอ์เตรียมได้จากการให้ความร้อนแก่ผงเหล็กแมกเนไทท์ (Fe_3O_4) ที่อุณหภูมิสูง จนเกิดการรวมกันเป็นเม็ด (coherent granule) โดยไม่ใช้สารที่ช่วยในการเกาะยึด (bonding agent)

ตารางที่ ๒.๘ เปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ใช้กับปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
กับก๊าซไฮโดรเจน (๒๐)

Table II. Products of Reaction Between Carbon Monoxide and Hydrogen (35)

	Catalysts	Promoters	Temp, °C	Pressure, atm	Product
A. Methane synthesis	Ru		250-500	1	Chiefly methane
	Ni	ThO ₂ , MgO	250-500	1	Chiefly methane
B. Fischer-Tropsch synthesis	Fe, Co, Ni	ThO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ , K ₂ O	150-350	1-30	Parafinic and olefinic hydrocarbons up to waxes, plus small to large quantities of oxygenated products
	Ru		150-250	100-1000	High molecular weight parafinic hydrocarbons
C. Methanol synthesis	ZnO, Cu, Cr ₂ O ₃ , MnO		200-400	100-1000	Methanol
D. Higher alcohol synthesis	Same as in C	Alkali	300-450	100-400	Methanol and higher alcohols
E. Isosynthesis	ThO ₂ , ZnO + Al ₂ O ₃	K ₂ O	400-500	100-1000	Saturated branched hydrocarbons
F. Ozosynthesis ^a	CO, Fe		100-200	100-200	Oxygenated organic compounds

^a This reaction involves hydrogen, carbon monoxide, and olefins.

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซีเมนคั้นจะใช้สารที่ช่วยในการเกาะยึด เพื่อให้ผงเหล็กแมกเนไทท์เกิดการรวมตัวเป็นเม็ด ซึ่งอาจใช้ความร้อนช่วยหรือไม่ใช้ความร้อนช่วยก็ได้

ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กทั้ง ๔ แบบ ที่กล่าวมา และสภาวะการปฏิบัติการ เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาก่อนจะปฏิบัติการจริง แสดงดังตารางที่ ๒.๕

๒.๓ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม

ในหมู่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมได้รับเลือกใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่โรงงานซาซอล ประเทศอิตาลี ในสมัยก่อนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม เป็นที่รู้จักกันในการสังเคราะห์แอมโมเนียมากกว่า แต่ในปี ค.ศ. ๑๙๓๗ ได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมนี้มาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นครั้งแรกที่ ประเทศเยอรมัน (๗) หลังจากนั้นก็มี การศึกษาเพิ่มเติมเป็นอย่างมาก โดยการนำของ แอนเดอร์สัน (Anderson)

ในปี ค.ศ. ๑๙๕๒ คณะวิจัยขององค์การเหมืองแร่ของสหรัฐอเมริกา โดยการนำของแอนเดอร์สัน (Anderson) ศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์ - โทโรปซ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กแบบต่างๆ ได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กคกตะกอน, ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซินเทออร์, ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซีเมนค และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม การศึกษารั้งนี้ใช้ก๊าซสังเคราะห์ที่อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ เท่ากับ ๑ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง ๒ ถึง ๔ เมช (mesh) ทำการทดสอบ ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบเบคนิง โดยการทดสอบจะปรับอุณหภูมิจนกระทั่งได้การเปลี่ยนรูป ๒๓ ถึง ๒๕ % และรักษาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปนี้ไว้ตลอดการทดสอบ ซึ่งมีผลพอสรุปได้ดังนี้ (๒๒)

๒.๓.๑ อิทธิพลของความดัน

การทดสอบกระทำที่ความดัน ๑๐๐ และ ๓๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ กังแสดงในตารางที่ ๒.๖ จะเห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่ความดัน ๓๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจมากกว่าที่ความดัน ๑๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ๑.๔ ถึง

ตารางที่ ๒.๕ แสดงส่วนประกอบและสภาวะการปฏิบัติการของตัวเร่งปฏิกิริยาหลักชนิดต่างๆ ก่อนจะปฏิบัติการจริง (๒๒)

Catalyst Number	Catalyst Composition						Catalyst Pretreatment			
	Fe	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Cu	Other	Gas	Space ^a velocity	Hours	Temp., °C.
Fused catalysts										
D-3001	100	0.85	6.8			b	H ₂	2500	40	450
P-2107	100	0.06		4.7		d	H ₂	2000	20	350
A-3207	100	0.55		4.5		d	H ₂	2500	60	450
L-3037	100	0.20		4.7		d				
Sintered catalysts										
A-1103	100	0.14				c	H ₂	1500	40	400
A-2101	100	0.61				c				
A-2106.00	100	0.06				c				
A-2106.01	100	0.23				c	H ₂	1500	20	400
A-2106.05	100	0.45				c				
A-2106.20	100	0.84				c				
A-2106.10	100	0.94				c				
Cemented catalysts										
A-3218.00	100	0.06		3.5		d	H ₂	1500	20	450
A-3218.01	100	0.12		3.5		d				
A-3218.087	100	0.39		3.5		d				
A-3218.05	100	0.44		3.5		d				
A-3218.125	100	0.98		3.5		d				
A-3218.20	100	1.75		3.5		d				
Precipitated catalysts										
P-3103.24	100	0.43			10.2		1H ₂ + 1CO	100	24	230
P-3103.040	100	0.00			9.3					
P-3103.042	100	0.52			9.3					
P-3103.043	100	0.76			9.3					
L-2001	100	0.14					1H ₂ + 1CO	100	24	270

^a Volumes of gas at standard temperature and pressure per volume of catalyst space per hour.

^b 1.05% silicon dioxide and 0.96% chromic oxide.

^c The brackets indicate samples of the same initial preparation that have been impregnated with different amounts of alkali.

^d Prepared from Alan Wood magnetite "Super Concentrate" containing 0.4% silicon dioxide and 0.1% aluminum

oxide. Prepared from an Alan Wood magnetite ore. The sintered catalyst contained 0.6% aluminum oxide, 0.2% magnesium oxide, and 0.7% silicon dioxide.

๓.๓ เท่า ที่ความดัน ๓๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ความว่องไวของการทำปฏิกิริยา จะคงที่ตลอดการทดสอบ ๒ อาทิตย์ ส่วนที่ความดัน ๑๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ความว่องไวของการทำปฏิกิริยาจะลดลงเรื่อยๆ ตลอดการทดสอบ และเมื่อทำการทดสอบใหม่ที่อุณหภูมิ ๒๓๗ และ ๒๔๔°ซ ในช่วงความดัน ๕๐ ถึง ๒๒๕ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ และใช้เวลาในการทดสอบแต่ละครั้งประมาณ ๓ ถึง ๕ ชั่วโมง พบว่าความว่องไว ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดัน และความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ ๒.๕

ตารางที่ ๒.๖ อิทธิพลของความดันต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา และ คุณสมบัติเลือกผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (๒๒)

Catalyst Composition Type Number	50% Hydrogen-50% Carbon Monoxide								
	Fe ₂ O ₃ -CuO-K ₂ CO ₃ Precipitated ^a P-3003.24			Fe ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃ Sintered ^b		Fe ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O Fused ^b D-3001			
	X101	X149	X204	X160	X228	X152	X200	X215	X225
Test number									
Pretreatment									
Gas	H ₂ + 1CO	H ₂ + 1CO	H ₂ + 1CO	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	NH ₃ ^c	NH ₃ ^c
Space velocity ^d	135	98	135	1000	1000	600	2700	5800	1000
Hours	24	23	24	43	24	43	40	4	6
Temperature, °C.	230	230	230	400	400	450	450	385	350
Testing data									
Pressure, p.s.i.g.	100	100	300	100	300	100	300	100	300
Temperature, °C.	232	221	241	221	226	263	257	228	238
Average activity, A.P. ^e	148	131	337	89.7	254	18.4	62.1	67.8	120.4
Usage ratio, H ₂ /CO	0.59	0.57	0.68	0.61	0.74	0.73	0.72	0.74	0.79
Product composition									
Hydrocarbons ^f , weight % as:									
C ₁	4.7	4.2	5.0	4.8	6.7	13.2	11.3	16.0	16.4
C ₂	5.3	2.6	4.4	4.7	6.2	8.8	8.3	10.6	8.3
C ₃ + C ₄	8.5	8.9	9.1	11.6	13.9	20.6	12.2	22.5	17.9
C ₁ -C ₄	18.5	16.7	18.5	21.1	28.8	42.6	31.8	49.1	42.6
Liquids plus solids	81.5	84.3	81.5	78.9	73.1	57.4	68.1	50.9	57.4
Acid number ^g		1.3	2.1	6.2	10.4	0.8	7.7	0.3	3.0
Distillation of liquids-solids, weight %:									
<185° C.	2.6	5.4	14.0	11.8	32.1	36.5	36.8	81.9	67.3
185-352° C.	19.6	18.8	27.0	25.9	33.8	36.5	29.8	34.5	25.0
352-464° C.	17.5	15.2	14.0	10.6	11.1	15.3	13.2	2.9	5.2
>464° C.	60.3	60.6	45.0	49.5	23.0	11.7	20.2	0.7	2.5
Infrared analysis, weight % of functional group									
<185° C.									
CO + COOH	1.6	3.0	2.8	3.7	4.0	0.6	1.7	1.5	1.4
COO	0.5	0.7	0.5	1.3	1.3	0.1	0.5	0.2	0.3
OH	3.1	8.1	7.9	4.5	7.5	0.2	3.4	13.5	11.7
α-olefins (C=C)	2.8	5.4	4.1	5.7	6.2	4.9	7.0	1.5	1.7
Other olefins (C=C)	1.0	0.0	0.3	0	0	5.1	0.9	0	0
Bromine number	25	36	29	38	41	66	53	10	12
185-352° C.									
CO + COOH	1.0	0.6	1.0	1.5	1.7	0.3	0.8	0.8	1.3
COO	0.0	0.6	1.2	2.0	2.8	0.1	0.9	0.6	1.0
OH	0.7	1.7	1.9	0.9	2.2	0	0.7	2.0	2.7
α-olefins (C=C)	1.9	3.4	1.8	3.8	4.2	1.1	4.0	0.4	0.6
Other olefins (C=C)	1.4	0.9	0.6	0.4	0.5	3.9	1.3	0.9	0.6
Bromine number	22	28	16	28	28	33	35	9	8

^a 6- to 14-mesh granules.

^b 6- to 8-mesh granules.

^c Reduced in hydrogen at space velocity of 2500 and at 550° C. for 20 hours, and converted to ε-phase nitride by the ammonia treatment.

^d Volume of gas at standard temperature and pressure per volume of catalyst space per hour.

^e Average activity of weeks 1 to 5.

^f Total hydrocarbons and liquids-solids include oxygenated compounds dissolved in hydrocarbon phases.

^g Acid number of liquids-solids.

ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่ใช้ทดสอบสามารถแยกออกได้เป็น ๒ แบบ ตามสภาวะการรีดิวซ์ (reduced) คือแบบแรกใช้ก๊าซไฮโดรเจนในการรีดิวซ์ ส่วนแบบที่สองใช้ก๊าซแอมโมเนียทั้ง ๒ แบบ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงขึ้น เมื่อเพิ่มความดัน แต่แบบที่สองให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสารประกอบออกซิเจนมากกว่าแบบแรก ในแบบแรกนั้นปริมาณของสารประกอบออกซิเจนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน

๒.๓.๒ อิทธิพลของอุณหภูมิ

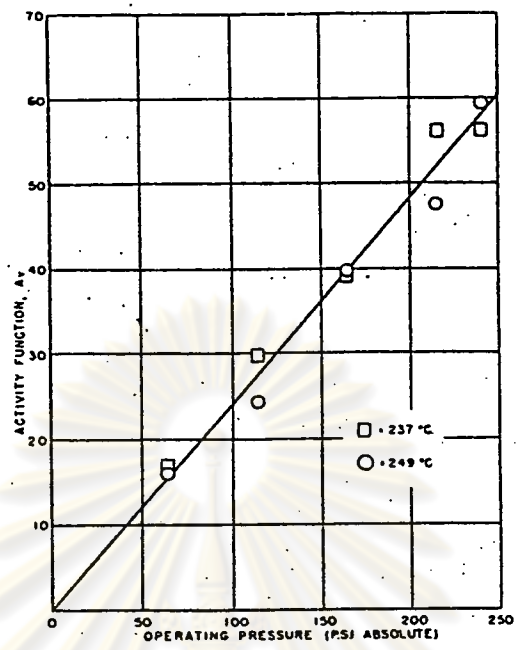
การทดสอบทำในช่วงอุณหภูมิ ๒๒๕ ถึง ๒๖๕ °ซ ที่ความดัน ๑๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ผลการทดสอบแสดงถึงรูปที่ ๒.๖ จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ที่ไหลคลง และเมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ พบว่าสัดส่วนของสารประกอบออกซิเจนในผลิตภัณฑ์ที่คลง ในขณะที่สัดส่วนของ โอลิฟินมีค่าคงที่ แต่ปริมาณพันธะคู่ใน โอลิฟินมีค่าเพิ่มขึ้น

๒.๓.๓ อิทธิพลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา

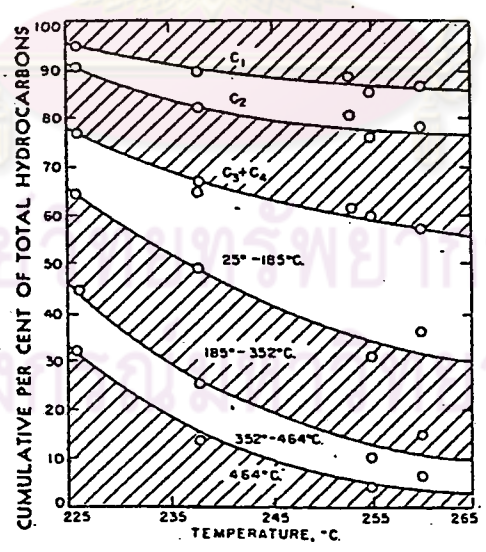
ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมที่นำมาทดสอบมีขนาด ๔ - ๖, ๖ - ๘, ๑๔ - ๑๘ และ ๔๐ - ๖๐ เมช ตามลำดับ หากการทดสอบที่ความดัน ๑๐๐ ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เกจ ตารางที่ ๒.๗ แสดงให้เห็นว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น และเมื่อนำขนาดนี้มาคิดในหน่วยพื้นที่ผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ ๒.๗) พบว่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากในช่วงพื้นที่ผิวตอนแรก แต่ค่าความชันของกราฟจะค่อยๆลดลงเมื่อพื้นที่ผิวมีค่ามากขึ้น

๒.๓.๔ อิทธิพลของปริมาณอัลคาไลน์

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณอัลคาไลน์กับความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กชนิดต่างๆ แสดงถึงรูปที่ ๒.๘ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม, ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซินเตอร์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กซีเมนต์ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเพิ่มปริมาณโปแตสเซียมออกไซด์ และจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงสุด เมื่อผสมโปแตสเซียมออกไซด์ลงไปประมาณ ๐.๔ ส่วนต่อปริมาณเหล็ก ๑๐๐ ส่วนโดยน้ำหนัก



รูปที่ ๒.๕ แสดงอิทธิพลของความดันต่อความไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม (D- 3001) (๒๒)



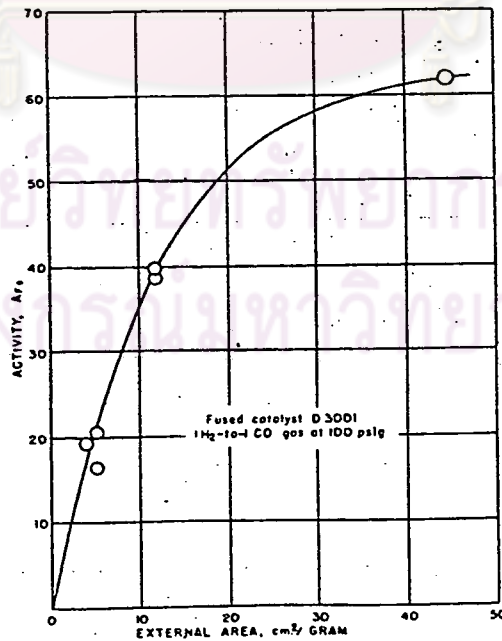
รูปที่ ๒.๖ อิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกระจายผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม (D- 3001) (๒๒)

ตารางที่ ๒.๓ อิทธิพลของขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอมต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา และคุณสมบัติเลือกผลิตภัณฑ์ (๒๒)

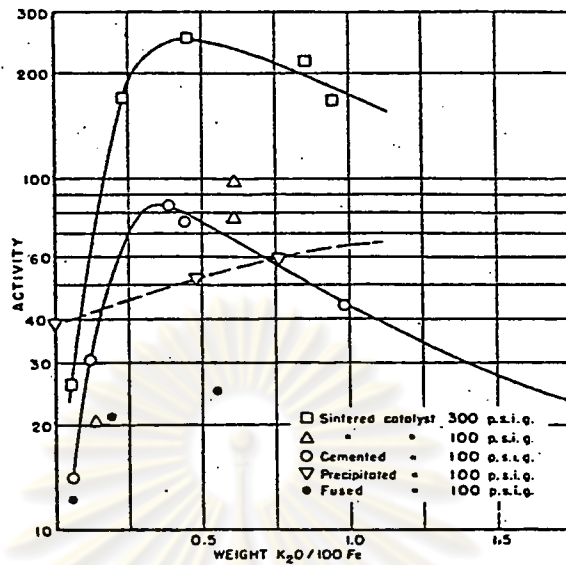
50% Hydrogen-50% Carbon Monoxide at 100 Pounds per Square Inch Gage

Test number, X	201	118	121	105	152	212
Mesh size	40-60	14-18	14-18	6-8	6-8	4-6
Testing data*						
Average temperature, ° C.	228	238	238	253	260	255
Space velocity ^b	99	99	97	100	97	98
Average activity, A.F. ^c	61.8	38.5	39.7	20.6	16.9	19.3
Average usage ratio, H ₂ /CO	0.78	0.79	0.71	0.79	0.72	0.76
Product composition						
Hydrocarbons ^d , weight %						
C ₁	5.0	10.2	10.2	11.2	13.2	14.6
C ₂	4.5	7.4	7.7	8.0	8.8	9.7
C ₃ + C ₄	13.6	15.3	17.1	19.4	20.6	15.9
C ₅ -C ₆	23.1	33.0	35.0	38.6	42.6	40.2
Liquids ^d -solids	76.9	67.0	65.0	61.4	57.4	59.8
Acid number ^e	2.1	1.1			0.8	0.4
Distillation of liquids-solids, weight %						
<185° C.	16.5	26.6			36.5	48.3
185-352° C.	25.3	35.5			36.5	34.4
352-464° C.	16.6	17.2			15.3	10.4
>464° C.	41.6	20.7			11.7	6.9
Infrared analyses, weight % of functional group						
<185° C.						
CO + COOH	1.1	0.7			0.6	0.5
COO	0.2	0.2			0.1	0.1
OH	2.1	0.5			0.2	0.2
α-olefins (C=C)	7.4	5.4			4.9	4.2
Other olefins (C=C)	1.6	3.5			5.1	5.6
Bromine number	60	59			66	65
185-352° C.						
CO + COOH	0.4	0.3			0.3	0.3
COO	0.3	0.1			0.1	0.1
OH	0.7	0			0	0
α-olefins (C=C)	3.4	0.21			1.1	1.1
Other olefins (C=C)	1.9	3.4			3.9	3.7
Bromine number	35	24			33	32

* Catalysts reduced in hydrogen at space velocity of 2500 and at 450° C. for 40 hours.
^b Volumes of synthesis gas at standard temperature and pressure per volume of catalyst space per hour.
^c Average activity of the first 5 weeks.
^d Total hydrocarbons and liquids-solids include oxygenated compounds dissolved in hydrocarbon phase.
^e Acid number of liquids-solids.



รูปที่ ๒.๓ อิทธิพลของพื้นที่ผิวภายนอกต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม (๒๒)



รูปที่ ๒.๒ อิทธิพลของปริมาณอัลคาไลของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กต่อความว่องไวในการทำปฏิกิริยา (๒๒)

๒.๓.๕ อิทธิพลของอัตราส่วนของก๊าซสังเคราะห์ (๑๓)

การทดสอบทำที่อุณหภูมิประมาณ ๒๕๐°ซ ความดัน ๑๒ บรรยากาศ ความเร็วเชิงสเปซ ๒๕๐ ต่อชั่วโมง และอัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ ๒ และ ๑ ตามลำดับ ตารางที่ ๒.๕ แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนของก๊าซเท่ากับ ๑ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงกว่า และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีอัลกอฮอล์และโพลิฟินในเปอร์เซ็นต์ที่สูงกว่าที่อัตราส่วนของก๊าซเท่ากับ ๒

๒.๓.๖ อิทธิพลของความเร็วจเชิงสเปซ (๑๓)

การทดสอบทำที่อุณหภูมิ ๒๕๐°ซ ความดัน ๑๒ บรรยากาศ อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับ ๑ และความเร็วจเชิงสเปซอยู่ในช่วง ๒๕๐ ถึง ๒,๕๐๐ ต่อชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ ๒.๕ พบว่าการเปลี่ยนรูปมีค่าลดลง เมื่อความเร็วจเชิงสเปซสูงขึ้นที่ความเร็วจเชิงสเปซทำให้ผลิตภัณฑ์ที่หนักกว่า ในขณะที่ความเร็วจเชิงสเปซสูงให้โพลิฟินในเปอร์เซ็นต์ที่สูงกว่าเล็กน้อย

ตารางที่ ๒.๔ แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนของก๊าซสังเคราะห์ต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (๑๓)

(Space velocity = 240.)

	2H ₂ :1CO	1H ₂ :1CO
Temperature, °C	245	240
Liquids + solids, g per cu m	75	80
C ₁ -C ₆ , g per cu m	24	14
Product composition, per cent		
To 195°C	23	18
195°-320°C	24	20
320°-450°C	25	18
>450°C	26	42
Olefins, per cent		
195°-250°C	24	50
250°-320°C	16	44
320°-450°C	8	22
Alcohols, per cent		
195°-250°C	9	27
250°-320°C	6	27
320°-450°C	9	10

ตารางที่ ๒.๕ แสดงอิทธิพลของความเร็วเชิงสเปซต่อการกระจายของผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (๑๓)

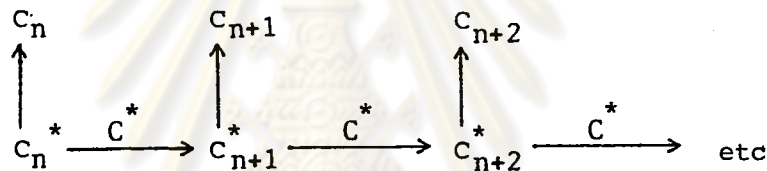
(1H₂:1CO gas at 12 atm and 240°C.)

Space velocity	240	480	720	960	2,400
CO conversion, per cent	46	34	24	23	11
Liquids + solids, g per cu m	80	61	43	41	12
C ₁ -C ₆ , g per cu m	14	8	6	6	10
Product composition, per cent					
To 195°C	18	17	9	5	21
195°-320°C	20	21	20	19	20
320°-450°C	18	23	21	21	24
>450°C	42	39	50	55	35
Olefins, per cent					
To 250°C	50	51	57	57	54
250°-320°C	44	42	42	49	46
320°-450°C	22	25	30	33	37
Alcohols, per cent					
To 250°C	27	29	19	23	30
250°-320°C	27	23	16	22	30
320°-450°C	10	13	8	15	19

๒.๔ การกระจายของผลิตภัณฑ์

การกระจายของชูลส์ - ฟลอร์ (Schultz - Flory distribution) ซึ่งปกติใช้กับปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์ (polymerization) สามารถนำมาใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์แบบทิสเซอร์ - โทรปซ์ไก (๑๘,๒๓,๒๔)

เมื่อพิจารณาชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีคาร์บอนที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาชนิด C_n^* จำนวน N_0 ถูกดูดซับ (absorb) บนผิว C_n^* นี้ก็จะสิ้นสุด (terminate) กลายเป็นผลิตภัณฑ์ C_1 ซึ่งได้แก่มีเซน และเมธานอล หรือเกิดโพรพาเกท (propagate) โดยเพิ่ม C^* เข้าไปอีกตัวหนึ่ง กลายเป็นผลิตภัณฑ์ C_2^* C_2^* ที่เกิดขึ้นก็มีทางเลือกในทำนองเดียวกัน ดังนั้นจึงสามารถเขียนรูปแบบของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้ (๑๗)



โดยที่ n เป็นจำนวนอะตอมของคาร์บอน ความเป็นไปได้ของ C_n^* ตัวใดก็ตามในการที่จะเพิ่ม C^* เข้าไปอีกตัวหนึ่ง และกลายเป็น C_{n+1}^* มีค่าเท่ากับ α และมีค่าคงที่เท่ากันตลอดช่วงการกระจายจำนวนคาร์บอน (carbon number distribution) สมการของความเป็นไปได้ที่กล่าวมาสามารถเขียนได้ดังนี้ (๒๕)

$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)} \dots\dots(๒.๖)$$

r_p เป็นอัตราเร็วในการเกิดโพรพาเกท

r_t เป็นอัตราเร็วของการสิ้นสุด

จำนวนโมเลกุลของ C_1 ที่เกิดขึ้น จึงเป็น

$$N_1 = N_0(1 - \alpha) \dots\dots(๒.๗)$$

ในทำนองเดียวกัน จำนวนโมเลกุล C_2 ที่เกิดขึ้น จะเป็น

$$N_2 = (N_0 - N_1)(1 - \alpha)$$

$$= N_0 \alpha(1 - \alpha) \dots\dots(๒.๘)$$

ดังนั้นสามารถเขียนสมการทั่วไปได้เป็น

$$N_n = N_0 \alpha^{n-1} (1 - \alpha) \dots\dots(๒.๙)$$

เมื่อนำสมการที่ ๒.๙ มาคิดในรูปอัตราส่วนโมล (m_n) สมการใหม่ที่ได้

จะเป็น

$$m_n = \frac{N_n}{N_0} = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \dots\dots(๒.๑๐)$$

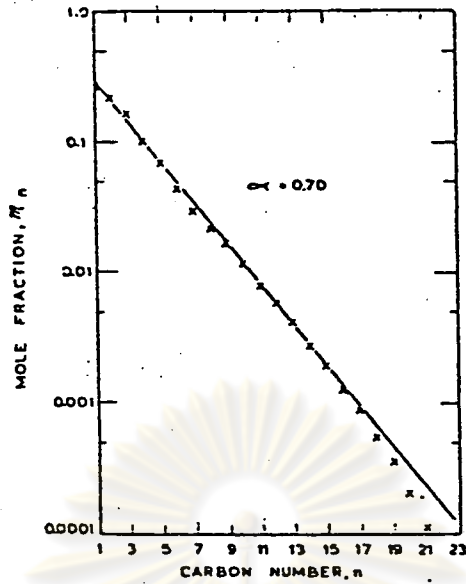
และเพื่อความสะดวกในการแสดงผล จึงเขียนสมการที่ ๒.๑๐ ในรูปของลอการิทึม

$$\ln(m_n) = n \ln \alpha + \ln \frac{1 - \alpha}{\alpha} \dots\dots(๒.๑๑)$$

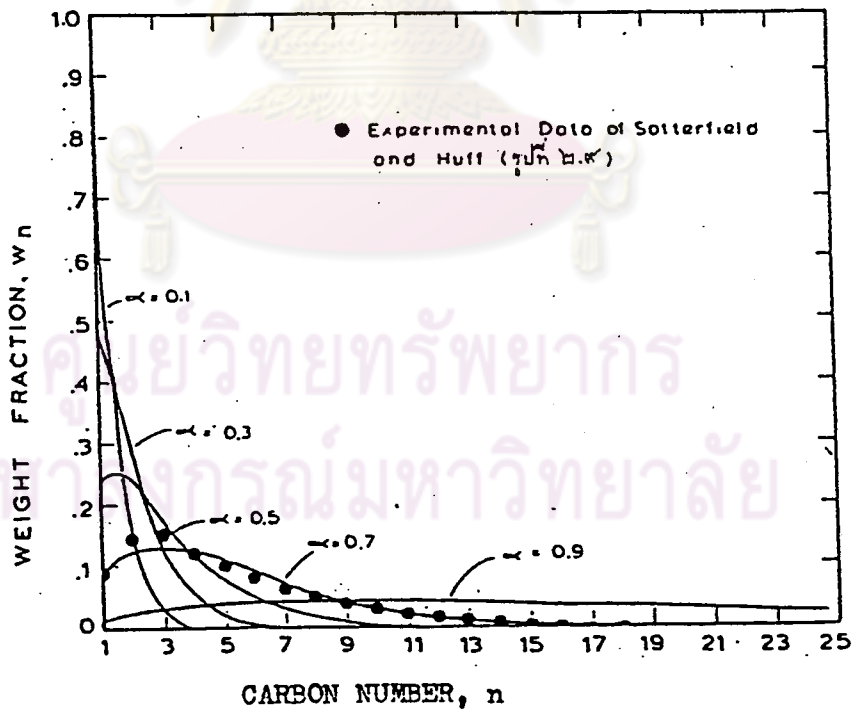
จะเห็นว่าความสัมพันธ์ของ $\ln(m_n)$ และจำนวนคาร์บอน (n) เป็นเส้นตรง โดยมีค่าความชันเป็น $\ln \alpha$ ค่าความสัมพันธ์นี้สามารถแสดงถึงรูปที่ ๒.๙ ซึ่งปฏิบัติการที่อุณหภูมิ ๒๒๙° ซ ความดัน ๗๕๐ กิโลปาสคาล ความเร็วเชิงสเปซ ๒๐๙ ต่อชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กหลอม ส่วนรูปที่ ๒.๑๐ แสดงให้เห็นว่าเมื่อค่า α เพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้น แต่การกระจายของผลิตภัณฑ์ยังคงกว้างอยู่

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปช์ มีสารประกอบออกซิเจนตกด้วย โดยเฉพาะ C_2 และ C_3 มีปริมาณอัลกอฮอล์ และอัลดีไฮด์ ๓๗ และ ๒๒ เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ จึงทำให้ข้อมูลที่ได้มีค่าเบี่ยงเบนเล็กน้อยที่เลขคาร์บอนต่ำ แต่เมื่อเลขคาร์บอนมีค่าสูงขึ้น การเบี่ยงเบนมีค่าน้อยลง เพราะเมื่อน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น สารประกอบออกซิเจนจะน้อยลง (๒๔)

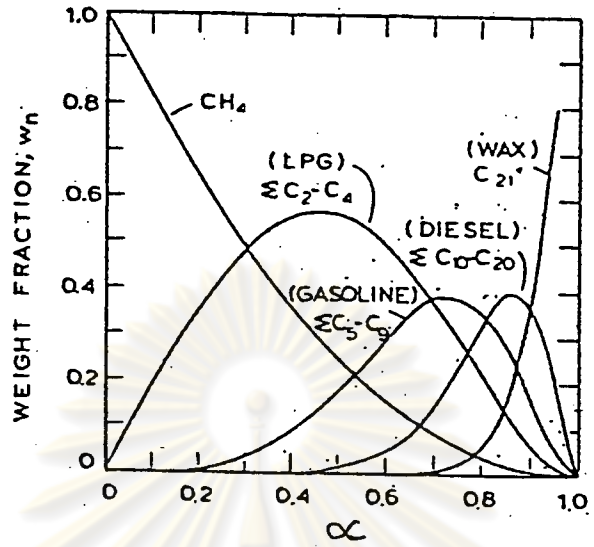
จากรูปที่ ๒.๙ สามารถนำมาเขียนกราฟใหม่ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเป็นไปได้ของการเกิดคาร์บอนที่วางไว้ในการทำปฏิกิริยา α กับสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ในช่วงต่าง ๆ จากรูปที่ ๒.๑๑ จากรูปนี้สามารถหาค่าสูงสุดของผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทรปช์ ในช่วงต่าง ๆ ได้ เช่น



รูปที่ ๒.๙ การใช้การกระจายผลิตภัณฑ์ของชุดสก็กับข้อมูลการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทโรปซ์ของแซคเคอร์ทิวและอีพี (๑๘)



รูปที่ ๒.๑๐ การกระจายผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - โทโรปซ์ในรูปของอัตราส่วนน้ำหนัก (๑๘)



รูปที่ ๒.๑๑ การคัดช่วงผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์แบบฟิสเชอร์ - ไทรปอร์ (๒๖)

น้ำมันดีเซลที่ได้จากการสังเคราะห์จะมีค่าสูงสุดประมาณ ๔๐ เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่ค่า α เท่ากับ ๐.๔๗ ความคลาดเคลื่อนของการหาขึ้นอยู่กัปริมาณการเกิดสารประกอบออกซิเจน เนื่องจากในรูปไม่ได้รวมเอาสารประกอบออกซิเจนนี้เข้าไว้ด้วย (๒๖)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย