



การศึกษากระบวนการสังเคราะห์ฟอสเฟต-โทรป

โดย

ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

โครงการวิจัย เลขที่ 60 - ERD - 2524
ทุนส่งเสริมการวิจัยวิทยาศาสตร์

สถาบันวิจัยและพัฒนาของคณะวิศวกรรมศาสตร์


คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ ๑

จท
วศ 15
004573

กุมภาพันธ์ 2531



สถาบันวิจัยและพัฒนาของคณะวิศวกรรมศาสตร์ไม่รับผิดชอบ
ต่อผลเสียใด ๆ อันอาจเกิดจากการนำความคิดเห็นในเอกสาร
ฉบับนี้ไปใช้ ความคิดเห็นที่ปรากฏในเอกสารเป็นความคิดเห็น
ของผู้เขียนซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นความคิดเห็นของสถาบันฯ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การศึกษาการแปลเอกสารเชิงวิเคราะห์-โทรป



โดย

รองศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม
วุฒิ วศ.บ. (จุฬาฯ), M.S (P.I.N.Y.),
Dr. Ing (I.N.S.A)

โครงการวิจัยเลขที่ 69-ERD-2524

ทุนส่งเสริมการวิจัยวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถาบันวิจัยและนิเทศาของคณะวิศวกรรมศาสตร์

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

กุมภาพันธ์ 2531



คำนำ

การวิจัยทางการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-โทรป นี้ เป็นการศึกษาทางด้านปิโตรเคมีที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งแรกในประเทศไทย นอกจากจุดประสงค์เฉพาะที่ต้องการเลือกหาตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะของปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันดิบสังเคราะห์แล้ว การวิจัยครั้งนี้ยังมีจุดประสงค์ที่จะเรียนรู้ ฝึกประสบการณ์ และถ่ายทอดวิธีทำอย่างไร (know-how) ในสาขาวิชาเคตาไลซิส (catalysis) ซึ่งเป็นสาขาวิชาใหม่สำหรับประเทศเรา และสาขาวิชาเคตาไลซิสนี้เป็นหัวใจสำคัญอันหนึ่งสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ความรู้เกี่ยวกับเคตาไลซิสสามารถเปลี่ยนโฉมหน้าอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จากกระบวนการผลิตหนึ่งไปเป็นอีกกระบวนการผลิตหนึ่ง ซึ่งทันสมัยกว่า และการซื้อขายวิธีทำอย่างไรเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะใช้เวลาเป็นจำนวนมาก และเนื่องจากขณะนี้ประเทศเรามีแผนพัฒนาอุตสาหกรรมชายฝั่งทะเลตะวันออกซึ่งจะใช้เงินลงทุนมากกว่าแสนล้านบาท จึงเป็นความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะเริ่มมีการวิจัยทางด้านเคตาไลซิสขึ้นในเมืองไทย เพื่อจะได้เป็นฐานข้อมูล แหล่งความรู้ และวิธีทำอย่างไร ให้แก่อุตสาหกรรมปิโตรเคมี การสังเคราะห์ฟิสเซอร์-โทรป เป็นการศึกษาเบื้องต้นของงานวิจัยทางด้านเคตาไลซิส

สุดท้ายผู้วิจัยขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ที่ได้สนับสนุนงานวิจัยชิ้นนี้ และหวังว่างานวิจัยชิ้นนี้จะ เป็นบันไดขั้นแรกของงานวิจัยทางด้านเคตาไลซิสในประเทศไทยต่อไป

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สารบัญ

บทที่	หน้า
1. บททั่วไป	1
2. เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยานิสเซอร์-โทรบ	3
3. การทดลอง	12
4. ผลการทดลอง	24
5. วิจารณ์และสรุป	50
ภาคผนวก ก	53
ภาคผนวก ข	55
เอกสารอ้างอิง	58

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่ ๐๗
เลขทะเบียน ๐๕๑๕ ๐๐๔๕๗๓
วัน,เดือน,ปี ๒๘ มี.ย. ๖๓



บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-โทรบ เพื่อผลิตน้ำมันสังเคราะห์ จาก ก๊าซสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์(CO-0138) ของบริษัท ฮาร์ชอร์ จำกัด การทดลองทำในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดไดซ์เบด และใช้สภาวะการทดลองดังนี้ : อุณหภูมิ 180 °ซ - 240 °ซ ความดัน 1 บรรยากาศ อัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 2 และ 3 ตามลำดับผลการทดลองปรากฏว่าการแปลงรูปของก๊าซสังเคราะห์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และอัตราส่วน H_2/CO ที่เหมาะสม เท่ากับ 3 และภาวะของปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์บีโตรเลียม ในช่วงน้ำมันเบนซินมากกว่า 50 % ได้แก่ อุณหภูมิ 180 °ซ และอัตราส่วน H_2/CO เท่ากับ 3.0

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Abstract

This research is emphasized on a study of Fischer-Tropsch synthesis for production of synthetic crude oil from synthesis gas. Cobalt catalyst(CO-0138) from the Harshaw Ltd. is the suitable catalyst for this type of reaction. The experiment were done in fluidized bed reactor which experimental conditions are as follows : temperature from 180 ° to 240 °C pressure 1 atm H₂/CO ratio 2 and 3 respectively. It was found that the conversion of synthesis gas increase with temperature and the suitable H₂/CO ratio is 3. The optimum reaction condition for more than 50 % gasoline production is temperature 180 °C and H₂/CO ratio 3.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



การศึกษากระบวนการสังเคราะห์ฟิสเซอร์-โทรป

1. บทนำ

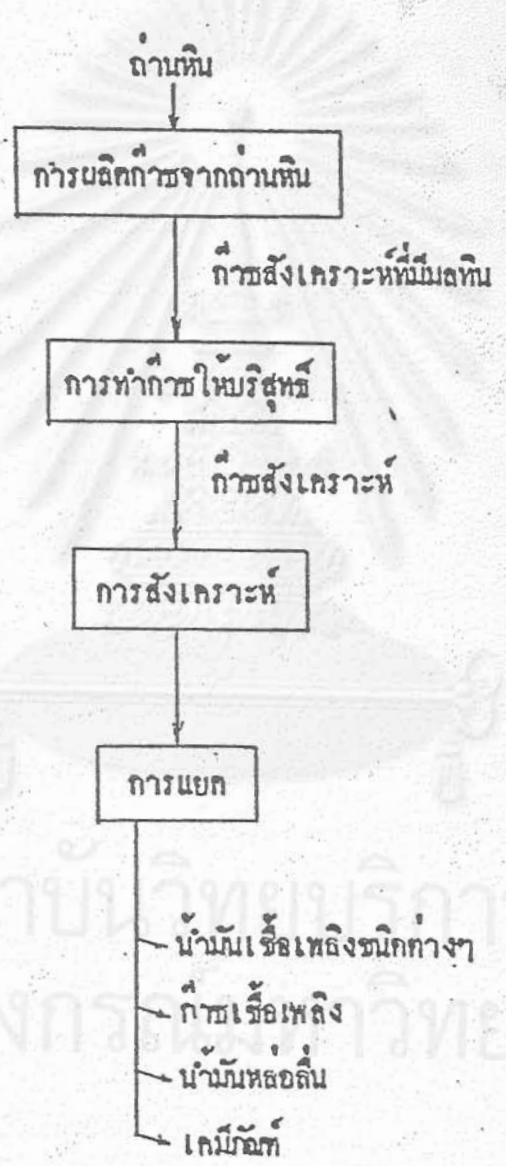
ในปี ค.ศ. 1923 ฟรานส์ ฟิสเซอร์ (Franz Fischer) และฮานส์ โทรป (Hans Tropsch) ได้สังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเหลวเป็นครั้งแรก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก หลังจากนั้นก็ได้มีการวิจัยและพัฒนากระบวนการในหลายประเทศ

การสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรปเป็นการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจน เรียกว่าก๊าซสังเคราะห์ (synthesis gas) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนชนิดพาราฟิน (paraffins) และโอเลฟิน (olefins) ที่เป็นโซ่ตรง (straight chain) เป็นส่วนใหญ่ ไฮโดรคาร์บอนส่วนน้อยที่เป็นประเภทกิ่ง (branched chain) และประเภทแอโรมาติก (aromatics) นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพวกสารประกอบออกซิเจนเนต (oxygenated compounds) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นแอลกอฮอล์ (alcohols) ที่เหลือเป็นอัลดีไฮด์ (aldehydes) คีโตน (ketones) กรด (acids) และเอสเทอร์ (esters) การกระจายของผลิตภัณฑ์ (product distribution) เหล่านี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) และสภาวะการปฏิบัติการ (operating conditions) ซึ่งได้แก่ความดัน อุณหภูมิ และอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงเห็นได้ว่าการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรปให้ทั้งผลิตภัณฑ์ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์ (1)

การสังเคราะห์เชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์จากถ่านหินโดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรป (ดูรูปที่ 1.2) เริ่มจากการผลิตก๊าซจากถ่านหิน (coal gasification) โดยใช้ไอน้ำและก๊าซออกซิเจน ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จะทำให้สะอาดโดยกำจัดพวกของแข็งสารประกอบของกำมะถัน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ต่อจากนั้นก๊าซสังเคราะห์ถูกส่งเข้าไปยังหน่วยสังเคราะห์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะแยกและผ่านกระบวนการต่าง ๆ เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่พร้อมจะนำออกสู่ตลาด (2)

โรงงานขนาดใหญ่ที่ผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงและเคมีภัณฑ์จากถ่านหินด้วยวิธีนี้ ตั้งอยู่ในประเทศอาฟริกาใต้ ชื่อว่าโรงงานซาซอล (Sasol) (3) โรงงานนี้สามารถผลิตน้ำมันเบนซิน (gasoline) และน้ำมันดีเซล (diesel) ตรงตามความต้องการของตลาด โดยไม่มีความจำเป็นต้องผสมกับน้ำมันที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบธรรมชาติ (4)

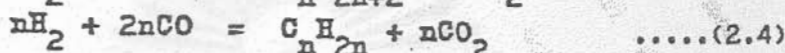
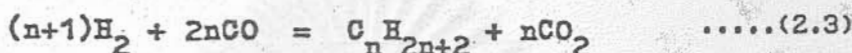
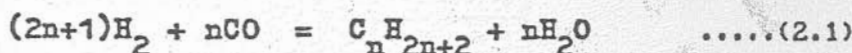
รูปที่ 1-2 แสดงกระบวนการของการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์และเคมีภัณฑ์จากถ่านหินโดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบฟิสเซอร์-โทรปอย่างคร่าว ๆ



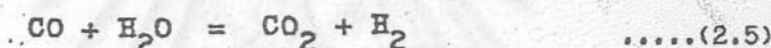
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. เทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยานิสเซอร์-โทป

การสังเคราะห์แบบนิสเซอร์-โทปสามารถแทนได้ด้วยสมการต่อไปนี้ในการผลิตพาราฟินและโอเลฟิน



ปฏิกิริยาที่แสดงข้างบนนี้มีสองแบบ แบบแรกได้นำมาเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง แบบที่สองได้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง สมการที่ 2.1 สามารถเปลี่ยนเป็นสมการที่ 2.3 และสมการที่ 2.2 สามารถเปลี่ยนเป็นสมการที่ 2.4 ได้ด้วยการเติมสมการวอเตอร์แกสชิฟต์ (water-gas shift)



ในตารางที่ 2.1 ความร้อนของปฏิกิริยา ลอการิทึม (logarithms) ของค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) และค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน (standard state free energies) แสดงที่อุณหภูมิ 250 และ 350 °ซ สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ แยกเป็นสองแบบ คือ แบบที่เกิดน้ำและแบบที่เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าความแตกต่างของความร้อนของปฏิกิริยาของสองแบบดังกล่าวซึ่งเป็นประมาณ 9 กิโลแคลอรีต่อโมลต่ออะตอมของคาร์บอนของไฮโดรคาร์บอน มีค่าเท่ากับความร้อนของปฏิกิริยวอเตอร์-แกสชิฟต์ ข้อมูลเหล่านี้ได้แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนให้ความร้อนอย่างมาก

ค่าคงที่สมดุลสามารถคำนวณจากค่าพลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน โดยคำนวณจากสมการ

$$-\Delta F = 2.303 RT \log_{10} k \quad \dots\dots(2.6)$$

โดยที่ R = ค่าคงที่ของก๊าซ

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) มีหน่วยเป็นเคลวิน (kelvin)

k = ค่าคงที่สมดุล

F = พลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐาน

ตารางที่ 2.1 แสดงข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาฟิสเซอร์-โทรป

	ΔH , kcal/g mole				ΔF° , kcal/g mole*				$\log_{10} k$			
	H ₂ O formed		CO ₂ formed		H ₂ O formed		CO ₂ formed		H ₂ O formed		CO ₂ formed	
	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C
Methane.....	-51.47	-52.7	-60.93	-61.45	-22.3	-15.8	-26.2	-18.6	9.3	5.5	10.95	6.5
n-Hexane.....	-230.8	-239.35	-293.7	-294.7	-55.8	-19.1	-83.3	-40.5	23.2	6.7	34.8	14.2
1-Hexene.....	-206.0	-208.35	-262.75	-263.55	-41.9	-9.4	-69.7	-31.1	17.5	3.3	29.1	10.9
n-Eicosane (C ₂₀ H ₄₂).....	-762.0	-769.8	-951.6	-954.1	-154.5	-31.7	-254.0	-106.1	64.5	11.2	106.0	37.2
1-Eicosene (C ₂₀ H ₄₀).....	-731.5	-739.0	-920.8	-923.0	-142.6	-20.0	-236.0	-86.5	59.5	7.0	98.5	30.3

* ΔF° is standard-state free energy.

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พลังงานเสรีที่สภาวะมาตรฐานจะมีค่าเป็นลบน้อยลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ แต่ก็ยังคงเป็นลบมากจนถึงอุณหภูมิ 350 °ซ ค่าคงที่สมดุลที่สูงได้ชี้ว่าที่อุณหภูมิ 250-350 °ซ เป็นช่วงของการปฏิบัติการณ์ที่ดี ที่อุณหภูมิ 380-420 °ซ พลังงานเสรีที่สภาวะของมาตรฐานสำหรับไฮโดรคาร์บอนหลายตัวเป็นศูนย์ ซึ่งชี้ให้เห็นขีดจำกัดของอุณหภูมิที่จะให้ค่าสมดุลที่ดี การพัฒนาการของเตาปฏิกรณ์เคมี (reactor development) (2)

มีเตาปฏิกรณ์เคมีหลายชนิดใช้ในการสังเคราะห์แบบนิสเซอร์-โทป ความแตกต่างที่สำคัญที่สุดระหว่างเตาปฏิกรณ์เคมีเหล่านี้ อยู่ที่วิธีที่จะกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นอย่างมากมาจากปฏิกิริยา เตาปฏิกรณ์เคมีที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในโรงงานต้นแบบขนาดใหญ่ หรือผลิตเป็นการค้า

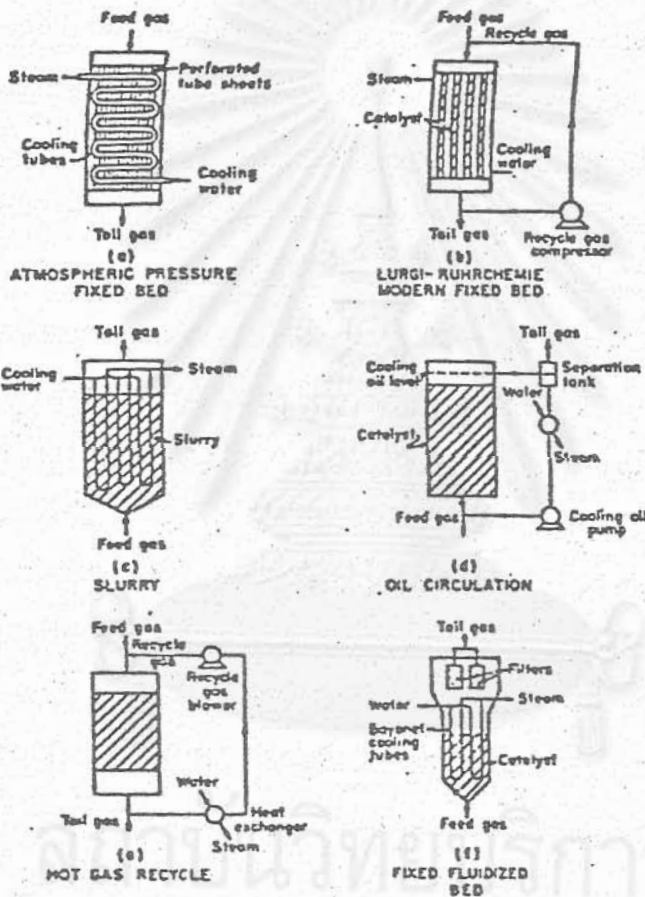
เตาปฏิกรณ์เคมีแบบพิกส์เบดของเยอรมัน (ในช่วงต้น)

โรงงานในเชิงพาณิชย์แห่งแรกที่สร้างในประเทศเยอรมันนี้ใช้เตาปฏิกรณ์เคมีแบบพิกส์เบดสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรานูลาร์ (granular) หรือแบบเอ็กส์ทรูด (extruded) เพื่อที่จะทำให้มีพื้นที่สำหรับการถ่ายเทความร้อนมากเพียงพอ เตาปฏิกรณ์เคมีถูกออกแบบอย่างยุ่งยากและมีความจุต่ำ นอกจากนี้ยังมีแบบที่แตกต่างกันสำหรับการปฏิบัติการณ์ที่ความดันบรรยากาศและความดันปานกลาง (7-10 บรรยากาศ)

สำหรับการปฏิบัติการณ์ที่ความดันบรรยากาศ เตาปฏิกรณ์มีลักษณะเป็นกล่องเหล็กสี่เหลี่ยมผืนผ้า โดยมีแผ่นเหล็กในแนวตั้งที่มีความหนาน้อยกว่า 0.1 นิ้ว และช่องว่างห่างกันมากกว่า 0.25 นิ้ว เล็กน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างแผ่นเหล็ก ท่อในแนวราบที่เจาะผ่านแผ่นเหล็กและมีน้ำเย็นไหลวนเวียนมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.34 นิ้ว จุดศูนย์กลางห่างกัน 3.2 นิ้ว (ดูรูปที่ 2.1.a) ใช้น้ำประมาณ 5 ปอนด์ผลิตได้ต่อปอนด์ของน้ำมันที่ผลิตได้ เตาปฏิกรณ์เคมีขนาดยาว 15 ฟุต สูง 8 ฟุต ลึก 6 ฟุต ผลิตน้ำมันได้เพียงประมาณ 15-20 บาเรลต่อวัน โรงงานในประเทศเยอรมันนี้ส่วนใหญ่ใช้เตาปฏิกรณ์เคมีจำนวน 60 ตัวหรือมากกว่าโดยใช้การปฏิบัติการณ์แบบสองขั้นตอน (two-stage operation)

สำหรับการปฏิบัติการณ์ที่ความดันปานกลาง เตาปฏิกรณ์เคมีจะสร้างแบบเดียวกับหม้อน้ำ (boiler) ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในส่วนที่เป็นวงแหวน และน้ำเย็นไหลวนเวียนในท่อชั้นในและข้างนอกของท่อชั้นนอก เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกของท่อชั้นในมีขนาด 0.95 นิ้ว และเส้นผ่าศูนย์กลางภายในของท่อชั้นนอกมีขนาด 1.73 นิ้ว จึงเป็นส่วนที่เป็นวงแหวนขนาด 0.39 นิ้ว ซึ่งเป็นขนาดใหญ่ที่สุดที่จะยังสามารถควบคุมอุณหภูมิไว้ได้ เตาปฏิกรณ์เคมีที่มีขนาดยาว 15 ฟุต เส้นผ่าศูนย์กลาง 8 ฟุต และมีท่อประมาณ 2000 ท่อ ผลิตน้ำมันได้ 15-20 บาเรลต่อวัน

รูปที่ 2.1 แสดงชนิดของเตาปฏิกรณ์เคมี



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เตาปฏิกรณ์เคมีแบบสเลอรี (slurry)

การสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เป็นสเลอรีได้ทดลองในโรงงานต้นแบบขนาดใหญ่ สเลอรีประกอบด้วยอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่บดอย่างละเอียดแขวนลอยในน้ำมันที่มีจุดเดือดสูง ซึ่งจะเป็นตัวช่วยถ่ายเทความร้อนของปฏิกิริยา การควบคุมอุณหภูมิสามารถทำได้เป็นอย่างดีสำหรับระบบนี้ อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสภาพแขวนลอยเนื่องจากการไหลของก๊าซสังเคราะห์ผ่านสเลอรีจากด้านล่าง (ดูรูปที่ 2.1.c) อาจมีการกวนหรือการทำให้เกิดการไหลเวียนของสเลอรีด้วย

องค์กรเคอเบลแห่งไรน์พรอยเซน (Kolbel of Rheinpreussen) ในประเทศเยอรมนีได้พยายามอย่างมากในการพัฒนาเทคนิคของระบบสเลอรี โรงงานต้นแบบขนาดใหญ่ที่ปฏิบัติการโดยใช้ระบบแบบสเลอรีที่มีขนาด 350 ลบ.ฟุต และมีเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 90-100 กรัมต่อลิตร ก๊าซสังเคราะห์ที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาก ในอัตราส่วน $\text{H}_2 : 1.5\text{CO}$ ให้ความเร็วเชิงสเปซ (space velocity) 270 ชม.^{-1} และจากขั้นตอนเดียวของปฏิกิริยา (single reaction stage) การแปลงรูป (conversion) เกิดขึ้นประมาณ 90% ที่ความดัน 12 บรรยากาศ และอุณหภูมิ 270°C . ยิลด์ (yield) ของไฮโดรคาร์บอน $\text{C}_1 + \text{C}_2$ คือ 12 กรัมต่อลบ.เมตรของก๊าซที่ทำปฏิกิริยาและยิลด์ของ C_3+ เป็น 166 กรัมต่อลบ.เมตรของก๊าซที่ทำปฏิกิริยา

องค์กรเคอเบลได้แสดงให้เห็นว่ากระบวนการแบบนี้มีความยืดหยุ่นมาก ยิลด์ของไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดต่ำและมีจุดเดือดสูงสามารถแปรเปลี่ยนโดยการดัดแปลงวิธีพรีทรีท (pretreat) ของตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะของการปฏิบัติการ ยิลด์ที่ต่ำมากของ C_1 และ C_2 อาจจะเป็นข้อได้เปรียบที่สำคัญของระบบแบบสเลอรี พื้นที่ที่จำเป็นสำหรับการถ่ายเทความร้อนมีประมาณ 30-50 ตร.ฟุตต่อ 1000 ลบ.ฟุตของก๊าซสังเคราะห์ที่เข้าเตาปฏิกรณ์เคมีต่อชั่วโมง

เตาปฏิกรณ์เคมีแบบน้ำมันไหลเวียน (oil circulation)

กระบวนการที่ใช้ น้ำมันไหลเวียนมีลักษณะคล้ายกับระบบสเลอรีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในน้ำมันที่มีจุดเดือดสูง ซึ่งช่วยระบายความร้อนของปฏิกิริยาและช่วยให้การควบคุมอุณหภูมิเป็นไปอย่างดี (ดูรูปที่ 2.1.d) กระบวนการนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่กว่าแบบสเลอรี ซึ่งอาจจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กแบบกรานูลาร์ หรือเหล็กตัน (massive iron) หรือเหล็กกล้าตัน (massive steel) เช่น เหล็กที่เป็นเม็ดหรือเหล็กที่ได้จากการกลึง เบดอาจเป็นแบบพิกส์เบด หรือแบบขยายตัว (expanded) แบบหลังเบดขยายตัวมากขึ้นประมาณ 5-20 % ของความสูงขณะหยุดนิ่ง โดยน้ำมันไหลจากด้านล่าง น้ำมัน

ล่าง น้ำมันเป็นตัวพาความร้อนออกไปผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนที่อยู่ข้างนอก แล้วไหลเวียนกลับมา

แรกเริ่มระบบนี้สร้างโดยองค์การดุฟชมิท (Duftschmid) ในประเทศเยอรมนีต่อมาได้มีการพัฒนาต่อไปอีกโดยกรมทรัพยากรธรณีของสหรัฐอเมริกา (U.S. Bureau of Mines) ซึ่งความร้อนที่นำออกไปอยู่ในรูปของความร้อนเซนซิเบิล (sensible heat) มากกว่าความร้อนของการกลายเป็นไอของน้ำมัน การแปลงรูปของก๊าซสังเคราะห์เป็นประมาณ 90% เมื่อความเร็วเชิงสเปซเป็น $600-900 \text{ ชม.}^{-1}$ อัตราส่วน $\text{H}_2 : \text{CO}$ เป็น $0.7-1.3 : 1$ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยปกติจะถูกกำจัดออกจากก๊าซที่ไหลเวียนกลับมา (recycle gas) ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุประมาณ 4-6 เดือน ยิลด์ของ $\text{C}_1 + \text{C}_2$ เป็น 25-40 กรัมต่อลบ.เมตรของก๊าซสังเคราะห์ที่แปลงรูปไป และยิลด์ของ C_3+ อยู่ในช่วงระหว่าง 135-170 กรัม ยิลด์ของแก๊สโซลีนและผลิตภัณฑ์หนักสามารถปรับโดยการเปลี่ยนปริมาณต่างในตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะของการปฏิบัติการ

เตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิไดซ์เบด (fluidized bed)

การสังเคราะห์ในฟลูอิไดซ์เบดมีลักษณะที่คล้ายกับที่ใช้ในการแครก (crack) ไฮโดรคาร์บอน ได้พัฒนาโดยบริษัทอเมริกันเป็นส่วนใหญ่ โดยการจำกัดความเร็วของก๊าซเป็นประมาณ 1 ฟุตต่อวินาที เบดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นแบบฟิกส์ฟลูอิไดซ์เบด (fixed fluidized bed) (ดูรูปที่ 2.1 f) สำหรับฟลูอิไดซ์เบดแบบเจือจาง (dilute fluidized bed) พัฒนาโดยบริษัทเอ็มดับบลิวเคลลอค (M.W. Kellogg Company) ซึ่งใช้ความเร็วของก๊าซเป็น 5-10 ฟุตต่อวินาที ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้หมุนเวียนผ่านเตาปฏิกรณ์เคมีโดยแยกจากก๊าซด้วยไซโคลน แล้วกลับมาที่ส่วนท้ายของเตาปฏิกรณ์เคมีเพื่อให้ก๊าซพาเข้าไปในเตาปฏิกรณ์เคมีอีก กระบวนการแบบฟิกส์ฟลูอิไดซ์เบดใช้โดยบริษัทฮิดัลโกเคมีคัล (Hidalgo Chemical Company) ที่เมืองบราวน์วิลล์ (Brownsville) รัฐเท็กซัส (Texas) และกระบวนการแบบฟลูอิไดซ์เบดแบบเจือจางใช้โดยโรงงานซาซอลในประเทศอาฟริกาซูดิของเทคนิคฟลูอิไดซ์เบดคือความสามารถใช้ก๊าซเข้าได้มาก ผลิตแก๊สโซลีนได้มาก และสามารถให้ตัวเร่งปฏิกิริยาราคาถูก เช่นสนิมเหล็ก

ได้มีการทดลองในโรงงานต้นแบบที่ใช้ฟิกส์ฟลูอิไดซ์เบดมากพอสมควรระหว่างปี ค.ศ. 1945 ถึง 1952 โดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เตาปฏิกรณ์เคมีมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 2-8 นิ้ว และสูง 10-20 ฟุต การควบคุมอุณหภูมิทำได้โดยการถ่ายเทความร้อนผ่านฟลูอิไดซ์เบดไปยังท่อผลิตไอน้ำที่แทงเข้ามาในเตาปฏิกรณ์เคมี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เตาปฏิกรณ์เคมีนี้มีขนาดเล็กกว่า 100 เมช (mesh) ปฏิบัติการที่อุณหภูมิ 300-

325 °ซ และความดัน 300-4500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ก๊าซเข้าที่มีไฮโดรเจนมาก ($1.5-2.5H_2 : 1 CO$) และการไหลเวียนกลับมาจากก๊าซออกช่วยรักษาระดับความดันย่อยที่สูงของไฮโดรเจน เพื่อให้เกิดคาร์บอนอิสระในปริมาณน้อยที่สุด การปฏิบัติการในหน่วยที่ใหญ่มีความยุ่งยากและต้องการการพัฒนาในขั้นต่อไป

ยิลด์ของ C_2+ เป็นประมาณ 140-150 กรัมต่อลบ.เมตรของก๊าซที่แปลงรูปไปซึ่งส่วนใหญ่สามารถกลั่นเป็นแก๊สโซลีนที่มีคุณภาพสูง โดยวิธีกลั่นที่ใช้กันทั่วไป ประมาณ 20-25% ของก๊าซที่เข้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารพวกออกซิเจนเนตที่ละลายในน้ำและในน้ำมัน เช่น แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ และกรด ได้ที่สภาวะของการปฏิบัติการหนึ่ง

เตาปฏิกรณ์เคมีแบบก๊าซร้อนไหลเวียน (hot-gas recycle)

การระบายความร้อนของปฏิกิริยาในรูปของความร้อนเช่นซีบีลของก๊าซใหม่ที่เข้าและก๊าซที่ไหลเวียนถูกใช้ในระบบก๊าซร้อนไหลเวียน (ดูรูปที่ 2.1.e) กระบวนการถูกออกแบบและสร้างโดยนายไมเคิล (Michael) ในประเทศเยอรมนี ปฏิบัติการโดยให้ก๊าซออกมีอุณหภูมิสูงขึ้นจากขาเข้า 10 °ซ และประมาณ 100 ปริมาตรของก๊าซออกทำให้ไหลเวียนต่อหนึ่งปริมาตรของก๊าซใหม่ เพื่อรักษาอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงนี้ ก๊าซไหลจากเตาปฏิกรณ์ไปยังเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ซึ่งจะทำให้เย็นลงเล็กน้อยให้เท่ากับอุณหภูมิของก๊าซขาเข้าในเตาปฏิกรณ์ ส่วนหนึ่งของก๊าซออกในปริมาณที่เท่ากับกับก๊าซใหม่ที่เข้าจะดึงออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ เนื่องจากความจำเป็นที่จะให้ก๊าซขาเข้ามีปริมาณมาก (ความเร็วซูเปอร์ฟิเซียลประมาณ 2-10 ฟุตต่อวินาที) รูปร่างและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาต้องออกแบบเพื่อหลีกเลี่ยงความดันลดที่มากเกินไป และค่าใช้จ่ายที่สูง สำหรับการทำให้ก๊าซไหลหมุนเวียน

ระบบนี้มีปฏิบัติการที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 °ซ เพื่อให้ได้ยิลด์มากสำหรับของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำในช่วงของแก๊สโซลีน ความดันที่ใช้คือ 20-30 บรรยากาศ เป็นสิ่งที่จำเป็นที่จะต้องให้ก๊าซที่ผ่านเขตของตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายอย่างสม่ำเสมอ เพื่อป้องกันการเกิดความร้อนเฉพาะที่มากเกินไป ซึ่งจะทำให้เกิดคาร์บอนจับบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไมเคิลได้กำหนดว่าการไหลของก๊าซต้องเป็นเส้น (streamline) เพราะหากเกิดความปั่นป่วน ความเร็วของก๊าซจะไม่สม่ำเสมอ โดยมีการไหลที่มากเกินไปในบางส่วนของเขต และไม่มี การไหลในบางส่วน ระบบนี้ทดสอบในโรงงานต้นแบบขนาดใหญ่ เตาปฏิกรณ์เคมีมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ 140 ลบ.ฟุต โดยให้ความลึกของเขตน้อยกว่า 3 ฟุต เพื่อให้ความดันลดไม่มากเกินไป

เนื่องจากสภาวะของการปฏิบัติการของระบบแบบก๊าซร้อนไหลเวียนเกือบ

เหมือนกันระบบแบบฟลูอิดไธด์เบด ผลิตภัณฑ์ที่จึงคล้ายกัน ยึดของ C_u+ เป็น 140-150 กรัม ต่อลบ. เมตร ของก๊าซที่แปลงรูปไปสำหรับการปฏิบัติการสองขั้นตอน โดยมีการแปลงรูปของ ก๊าซ 92%

เตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟิกส์เบดของรูเคมี (Ruhrchemie) แบบใหม่

การพัฒนาาร่วมกันของรูเคมีและเลอดิ (Lurgi) ได้ยังผลให้เกิดการสร้าง เตาปฏิกรณ์แบบฟิกส์เบดที่ดีขึ้น โดยมีความจุถึงยี่สิบเท่าของฟิกส์เบดแบบเดิม (ดูรูปที่ 2.1.5) เตาปฏิกรณ์เคมีประกอบด้วยกลุ่มท่อที่น้ำหล่ออยู่ข้างนอก และมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ภายในท่อการพัฒนาที่สำคัญของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบนี้ก็คือท่อมีขนาดใหญ่ขึ้น และสามารถใช้ ก๊าซเข้าในปริมาณที่มากขึ้น โดยไม่เกิดข้อเสียจากการเกิดความร้อนมากเกินไป การ ความคุมอุณหภูมิสามารถพัฒนาขึ้นได้ระดับหนึ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดใหญ่ขึ้น และโดย การให้ก๊าซออกไหลเวียนในปริมาณอย่างน้อยสามเท่าของก๊าซเข้า เนื่องจากความ เร็วเชิงเส้นของก๊าซสูงขึ้นจึงได้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่สูงขึ้น ระบบนี้ให้การ แปลงรูป 60-70% ของก๊าซสังเคราะห์ในขั้นตอนเดียวของการปฏิบัติการ

ข้อเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของการควบคุมอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ

วิธีระบายความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาหลายวิธีได้ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบ ต่าง ๆ การระบายความร้อนอาจแบ่งออกเป็นสองแบบใหญ่ ๆ คือแบบโดยตรงและแบบโดย ทางอ้อมการระบายความร้อนโดยตรงเป็นการที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสัมผัสกับตัวกลางแลกเปลี่ยนความร้อน (cooling medium) โดยตรง เช่นในระบบที่ทำให้ก๊าซเย็นหรือทำให้น้ำมันเย็นส่วนการระบายความร้อนโดยทางอ้อมเป็นการที่ความร้อนต้องส่งผ่านจากเบดไปยังผิวแลกเปลี่ยนความร้อน เช่นในระบบแบบฟิกส์เบด และฟลูอิดไธด์เบด อย่างไรก็ตาม การแบ่งวิธีระบายความร้อนแบบนี้ดูจะง่ายเกินไป เพราะในกรณีของฟิกส์เบดและฟลูอิดไธด์เบดก็ มีการระบายความร้อนโดยตรงเหมือนกัน

ตารางที่ 2.2 แสดงข้อเปรียบเทียบระหว่างการระบายความร้อนของเตา ปฏิกรณ์เคมีแบบต่าง ๆ มีการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อน และความแตกต่าง เฉลี่ยของอุณหภูมิระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวกลางแลกเปลี่ยนความร้อนหรือผิวแลกเปลี่ยนความร้อน โหลดความร้อน (heat load) ตั้งอยู่บนพื้นฐานของก๊าซที่ไหลเข้าตาม แบบของการปฏิบัติการของเตาปฏิกรณ์เคมีแต่ละแบบ ตัวอย่างเช่นเตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟิกส์ เบดแบบเดิมใช้ความเร็วเชิงสเปซประมาณ 100 ชม.^{-1} ขณะที่ความเร็วเชิงสเปซของ เตาปฏิกรณ์เคมีแบบฟลูอิดไธด์เบดและแบบก๊าซร้อนไหลเวียนเป็น 1000 ชม.^{-1} การแปลงรูป สมมุติให้มีค่าเท่ากับ 90% เท่ากันหมด โดยความร้อนที่เกิดขึ้นเท่ากับ 70 บีทียูต่อลบ. ฟุต

ตารางที่ 2.2 แสดงลักษณะเฉพาะของการส่งผ่านความร้อนของเตาปฏิกรณ์เคมี

Type of reactor	Hourly space velocity	Gas recycle ratio, recycle gas: fresh gas	Type of heat transfer	Estimated over-all heat transfer coefficient, Btu/(hr)(sq ft)(°F)	Calculated avg catalyst temperature gradient, °F
Fixed bed, catalyst in 0.5-in.-diam. tube.....	100	1:1	Indirect, conduction through bed to cooling surface	6	13.5
Modern fixed bed, catalyst in larger tube.....	300	3:1	Direct by convection and indirect as above	30	27
Direct oil-cooled, either oil circulation or slurry.....	600	1-2:1	Direct, convection through oil film	40	1.7
Hot-gas recycle.....	1,000	40-100:1	Direct, convection through gas film	50	4.8
Fluidized bed.....	1,000	2:1	Mainly indirect, transfer through bed to cooling surface	100	105†

* Heat load based on 90 per cent conversion in all cases.

† Based on use of 6.02 sq ft of cooling surface per cubic foot of catalyst; this is the ratio of wall surface to volume in an 8-in.-diameter pipe with no internal cooler. Adequate temperature control is accomplished in a fluidized-bed pilot plant with this size of reactor.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ของก๊าซที่แปลงรูปไป

สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนทั้งหมด (over-all heat-transfer coefficient) ของระบบแบบพิกส์เบดและระบบแบบก๊าซร้อนไหลเวียนคำนวณโดยใช้ความสัมพันธ์ (correlation) ของการถ่ายเทความร้อนผ่านแนคเบด (packed bed) ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนที่สูงคือ 50 บีทียู/(ชม.) (ลบ.ฟุต) (ฟ) ซึ่งได้จากระบบก๊าซร้อนไหลเวียนเพราะก๊าซมีความเร็วสูง ปริมาณของปฏิกิริยาสมมุติให้สม่ำเสมอทั่วทั้งเบด หากปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สม่ำเสมอและการแปลงรูปเกิดขึ้นอย่างมากในพื้นที่จำกัด (เช่นมักเกิดที่ทางเข้าของเตาปฏิกรณ์เคมี) ความแตกต่างของอุณหภูมิจะมีค่ามาก

ความแตกต่างของอุณหภูมิที่มีค่าต่ำมากสำหรับระบบที่มีการระบายความร้อนโดยตรงขึ้นอยู่กับความจริงที่ว่าพื้นที่ผิวที่มากของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพื้นที่ตัวกลางแลกเปลี่ยนความร้อนสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีของการระบายความร้อนโดยทางอ้อม สัมประสิทธิ์การถ่ายเทความร้อนขึ้นอยู่กับพื้นที่ของผิวแลกเปลี่ยนความร้อนซึ่งน้อยมาก ดังนั้นความแตกต่างของอุณหภูมิที่คำนวณได้จึงมีค่ามาก หากความแตกต่างของอุณหภูมิมิฉะนั้นย่อมทำให้การควบคุมอุณหภูมิตั้งขึ้นและไม่เกิดความร้อนมากเกินไป (overheat)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (cobalt catalysts)

ในหมู่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์แบบนิสเซอร์-โทรปซึ่งได้แก่ นิกเกิล โคบอลต์ เหล็ก และรูทีเนียม (ruthenium) ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความว่องไวมากที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีราคาถูกที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมักใช้ในการผลิตก๊าซมีเทนและตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมใช้ผลิตซีดีน (5)

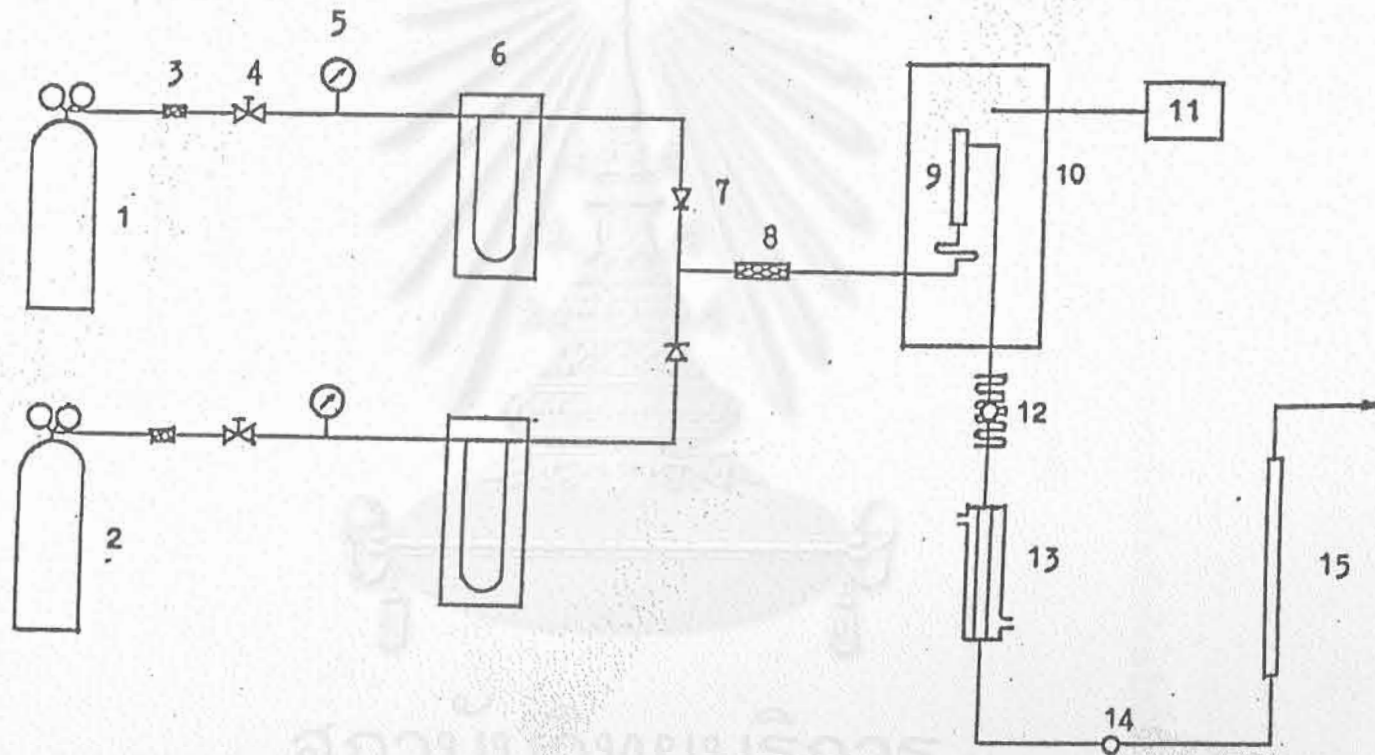
ดังนั้นในการวิจัยครั้งนี้จะเลือกศึกษาเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรม และใช้เตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธซ์เบดเพราะระบายความร้อนได้ดี

3. การทดลอง

3.1 เครื่องมือทดลอง

เครื่องมือทดลองแสดงเป็นแผนภาพในรูปที่ 3.1 ซึ่งประกอบด้วยถังก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนอย่างละถัง มีเครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์ (manometer) สำหรับวัดอัตราไหลของก๊าซทั้งสองชนิด ระหว่างถังก๊าซและเครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์มีเครื่องปรับความดัน (pressure regulator) เครื่องกรองฝุ่น วาล์วเข็ม (needle valve) และเกจ (gauge) สำหรับวัดความดัน เมื่อทำการทดลองก๊าซทั้งสองชนิดจะไหลในท่อทองแดงขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1/4 นิ้ว ผ่านเครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์และเช็ควาล์ว (check valve) แล้วมารวมกัน

รูปที่ 3.1 แผนภาพของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย



คำอธิบายของหมายเลขที่กำกับในแผนภาพอยู่ในหน้าถัดไป

หมายเลขที่กำกับในแผนภาพในรูปที่ 3.1 หมายถึงเครื่องมือกึ่งต่อไปนี้คือ

- 1 คือ ดึงก๊าซไฮโดรเจนพร้อมเครื่องปรับความดัน
- 2 คือ ดึงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์พร้อมเครื่องปรับความดัน
- 3 คือ เครื่องกรองฝุ่น
- 4 คือ วาล์วเข็ม
- 5 คือ เกจวัดความดัน
- 6 คือ เครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์
- 7 คือ เร็ควาล์ว
- 8 คือ เครื่องกักความชื้นและมลทิน
- 9 คือ เทาปฏิกรณ์เคมี
- 10 คือ เทาอบ
- 11 คือ เครื่องควบคุมอุณหภูมิ
- 12 คือ รุกเก็บตัวอย่างจุดแรกซึ่งอยู่ในบริเวณที่มีสภาวะความร้อนน้อย
- 13 คือ เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน
- 14 คือ รุกเก็บตัวอย่างจุดที่สอง
- 15 คือ เครื่องวัดอัตราการไหลแบบสองทิศทาง



ไหลผ่านเครื่องวัดความชื้นและมลทิน แล้วจึงเข้าเตาปฏิกรณ์เคมีซึ่งอยู่ในเตาอบที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ ภายในเตาอบก่อนถึงเตาปฏิกรณ์เคมีจะเป็นชุดท่อทองแดง มีไว้เพื่อทำให้ก๊าซสังเคราะห์ร้อนก่อนเข้าไปในเตาปฏิกรณ์เคมี ภายในเตาปฏิกรณ์เคมีมีที่สำหรับเสียบเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) เพื่อรายงานอุณหภูมิขณะทำงานการทดลอง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์อยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซ ออกจากเตาปฏิกรณ์เคมีผ่านท่อทองแดงออกทางด้านล่างของเตาอบ และมีลวดความร้อนพันท่อขาออก รักษาอุณหภูมิของก๊าซออกให้สูงประมาณ 180 °C เพื่อที่จะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์มาวิเคราะห์ที่อุณหภูมิร้อน หลังจากนั้นก๊าซจะทำให้เย็นด้วยเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ดังนั้นก๊าซขาออกในขั้นสุดท้ายจึงเป็นก๊าซที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งจะวิเคราะห์และวัดอัตราการไหลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีและเครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ (bubble flow meter) ตามลำดับ

เครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์

เครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์ทำด้วยหลอดแก้วตัวยู ภายในบรรจุปรอทและมีขีดบอกความสูงของปรอท เมื่อก๊าซไหลผ่านท่อซึ่งบรรจุทรายไว้ภายใน (ดูรูปที่ 3.2) จะเกิดความดันลด ซึ่งอ่านได้จากความแตกต่างของความสูงของปรอท ค่าความดันลดที่อ่านได้สามารถบอกอัตราการไหลของก๊าซ

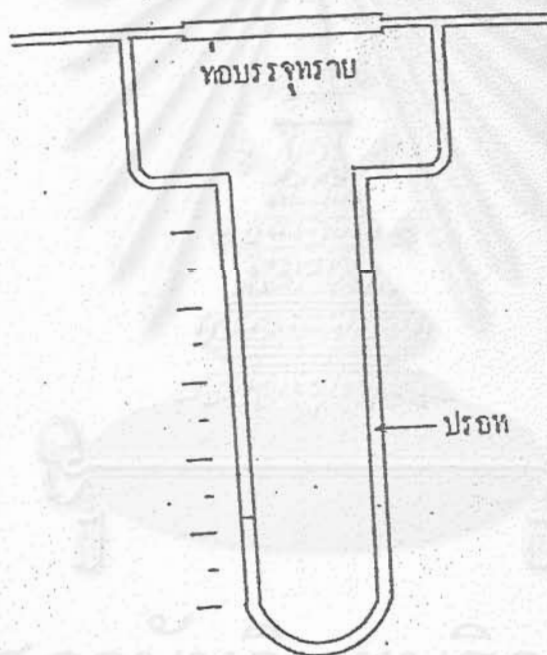
เตาอบ

เตาอบที่ใช้เป็นเตาอบที่ทำขึ้นเอง เพื่อใช้กับงานวิจัยนี้โดยเฉพาะ มีขนาด 18 x 18 x 60 ซม. ด้านนอกทำด้วยแผ่นเหล็กสเตนเลส ด้านในเป็นซิเมนต์ทนไฟหนา 3 ซม. ทั้งสี่ด้านของเตาอบมีลวดความร้อนขนาด 750 วัตต์ ติดอยู่ เตาอบนี้จึงมีกำลัง 3000 วัตต์ รูปที่ 3.3 แสดงด้านในของเตาอบพร้อมกับเตาปฏิกรณ์เคมีซึ่งถ่ายจากของจริง เตาอบนี้สามารถเปิดได้สองข้างเพื่อความสะดวกในการทำงาน ท่อปลายปิดที่เสียบจากด้านบนของเตาอบเป็นที่เสียบเทอร์โมคัปเปิล เพื่อควบคุมอุณหภูมิของเตาอบด้วยระบบควบคุมแบบเปิด-ปิด

เตาปฏิกรณ์เคมี

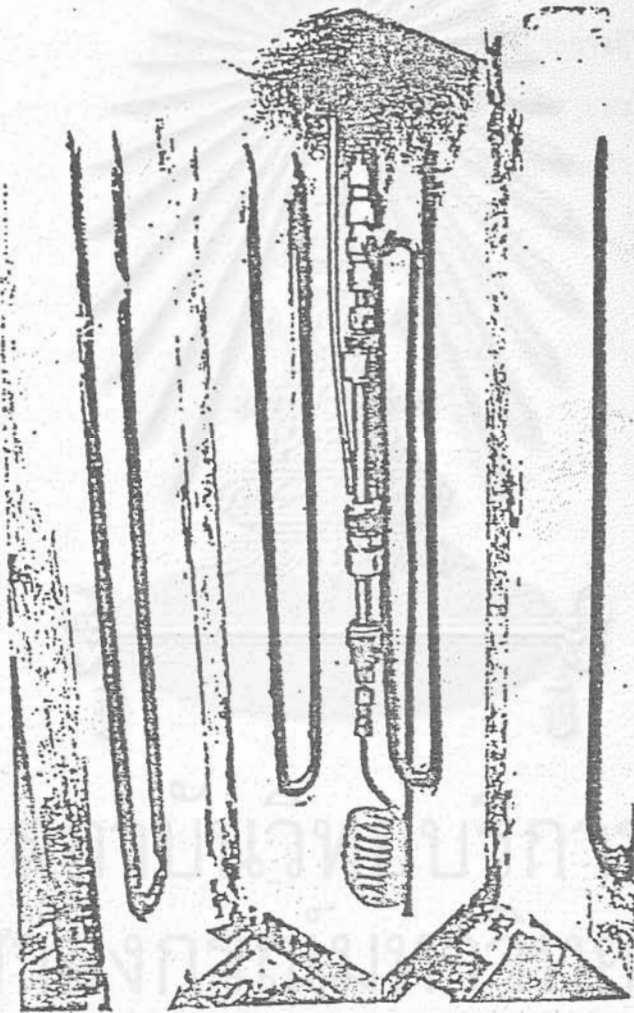
เตาปฏิกรณ์เคมีทำด้วยท่อเหล็กสเตนเลส ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 1.27 ซม. เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.94 ซม. ยาว 12 ซม. พื้นหน้าตัดภายในเท่ากับ 0.694 ตร.ซม. ที่ทางเข้าของเตาปฏิกรณ์เคมีเป็นตะแกรงสเตนเลสขนาด 400 เมช ด้านล่างของตะแกรงเป็นท่อขนาดเดียวกับเตาปฏิกรณ์ยาว 6.80 ซม. บรรจุทรายไว้ภายใน เพื่อให้ก๊าซสังเคราะห์มีการไหลที่สม่ำเสมอตลอดพื้นที่หน้าตัดของท่อก่อนเข้าไปในเตาปฏิกรณ์เคมีที่ทั้งสองต่อกันด้วยข้อต่อสเตนเลส ก๊าซออกจากเตาปฏิกรณ์เคมีทางตอนบน

รูปที่ 3.2 เครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.3 แสดงเกาขบและเกาปฏิกรรณเคมี



แล้วไหลตามท่อออกทางด้านล่างของเตาอบ (ดูรูปที่ 3.3) ที่บนสุดของเตาปฏิกรณ์เคมีจะมีที่เสียบเทอร์โมคัปเปิลเข้าไปยังข้างในของเตาปฏิกรณ์เคมี เพื่อวัดอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมีขณะทำการสังเคราะห์ ชุดท่อทองแดงที่อยู่ด้านล่างของเตาปฏิกรณ์เคมีมีไว้เพื่อทำให้อากาศสังเคราะห์ร้อนก่อนเข้าเตาปฏิกรณ์เคมี

ที่สำหรับเก็บตัวอย่างก๊าซขณะร้อน

ท่อก๊าซที่ออกจากด้านล่างของเตาอบรักษาไว้ที่อุณหภูมิ 180 °C ด้วยขดลวดความร้อนที่ปรับค่าความต่างศักย์ได้ อุณหภูมิของส่วนนี้รายงานด้วยเทอร์โมคัปเปิล รูปที่ 3.4 แสดงส่วนนี้โดยไม่มีขดลวดความร้อนอยู่ด้วย การเก็บตัวอย่างก๊าซร้อนเพื่อนำไปวิเคราะห์ ทำได้โดยการใช้เข็มเก็บก๊าซแทงทะลุเซปตัม (septum) แบบที่ใช้กับเครื่องแกสโครมาโตกราฟี (gas chromatography) ซึ่งเมื่อดึงเข็มออกมาแล้ว รูที่เกิดจากการแทงจะปิดสนิท ไม่เกิดการรั่วของก๊าซ

เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน

เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเป็นเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบท่อสองชั้น (double-pipe heat exchanger) โดยน้ำเย็นอยู่ในท่อชั้นนอก และก๊าซอยู่ในท่อชั้นใน ท่อชั้นนอกเป็นท่อทองแดงขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3/4 นิ้ว ท่อชั้นในเป็นท่อทองแดงขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1/8 นิ้ว เมื่อก๊าซผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน น้ำและไฮโดรคาร์บอนเหลวจะกลับตัวเป็นของเหลวอยู่ทางด้านล่างของเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ซึ่งทำเป็นที่เก็บของเหลวจากการกลับตัว

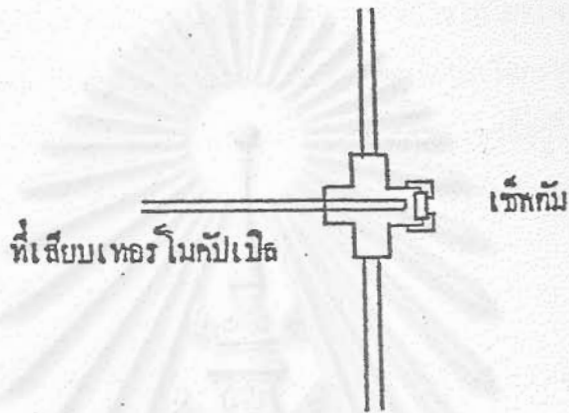
เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ

เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซประกอบด้วยหลอดแก้วที่มีขีดบอกระดับ ท่อกับหลอดแก้วรูปตัว Y ด้วยสายยางดังรูปที่ 3.5 ด้านหนึ่งของหลอดแก้วรูปตัว Y ต่อกับสายยางซึ่งเป็นทางเข้าของก๊าซที่จะวัดอัตราการไหล ด้านที่เหลือต่อกับลูกยางซึ่งภายในบรรจุแอมมูซึ่งจะถูกบีบออกมาขณะวัดอัตราการไหล เกิดเป็นฟิล์ม (film) ของแอมมู ก๊าซจะนำฟิล์มนี้วิ่งไปในหลอดแล้วที่มีขีดบอกระดับ เมื่อทำการจับเวลาการวิ่งของฟิล์ม ก็จะรู้อัตราการไหลของก๊าซ

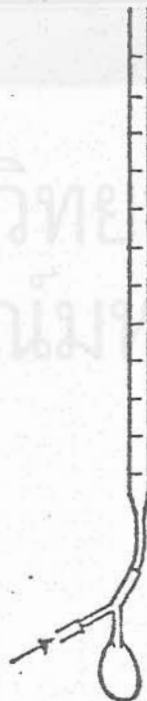
การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์

จุดที่เก็บตัวอย่างมีสองจุด จุดแรกอยู่ที่จุดเก็บตัวอย่างก๊าซขณะร้อน อุณหภูมิประมาณ 180 °C เข็มฉีดก๊าซที่ใช้เก็บตัวอย่างที่จุดนี้เน้นด้วยฉนวนความร้อนและอบอยู่ในเตาอบที่อุณหภูมิประมาณ 180 °C เมื่อจะเก็บตัวอย่างจึงนำเข็มฉีดก๊าซออกจากเตาอบ เก็บตัวอย่างก๊าซขณะร้อน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแกสโครมาโตกราฟี (VISTA 4000

รูปที่ 3.4 ที่สำหรับเก็บตัวอย่างก๊าซขณะร้อน



รูปที่ 3.5 เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FID) ทั้งนี้ ฉนวนความร้อนที่เพิ่มเข้ามาจะรักษาอุณหภูมิของก๊าซตัวอย่างให้ร้อนได้นานพอสำหรับนำไปวิเคราะห์ จุดนี้มีไว้สำหรับวิเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสังเคราะห์จุดเก็บตัวอย่างจุดที่สองเป็นตัวอย่างอยู่ระหว่างเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนและเครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ การเก็บตัวอย่างทำโดยการใส่เข็มฉีดก๊าซแทงทะลุท่ออย่าง เก็บตัวอย่างก๊าซ แล้วนำไปวิเคราะห์ครั้งแรกด้วยเครื่องแกสโครมาโตกราฟีชนิด TCD (GOW MAC SERIES 150 TCD) เพื่อวิเคราะห์ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ ครั้งที่สองนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแกสโครมาโตกราฟี ชนิด FID (GOW MAC SERIES 750 FID) เพื่อวิเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนเบาที่อยู่ในก๊าซ ท่ออย่างที่ใช้มีลักษณะพิเศษที่เมื่อตั้งเข็มฉีดก๊าซออกมาแล้ว รูที่เกิดจากการเก็บก๊าซจะปิดสนิท ไม่เกิดการรั่วของก๊าซ

3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์, Co - 0138 E 1/8 ของบริษัทฮาร์ซอว์ จำกัด (Harshaw Ltd.) และมีลักษณะเฉพาะดังนี้

โคบอลต์	25.1%
ริดีวส์โคบอลต์ (reduced cobalt)	8.08%
ค่าอัตราส่วนริดีวส์ (reduced value ratio)	32.19%
บนพื้นฐานของซิลิกา (base silica)	
ปริมาตรของรูพรุนทั้งหมด (total pore volume)	0.835 ลบ.ซม./กรัม
พื้นที่ผิว	72.2 ตร.ม./กรัม

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกบดและร่อนได้ขนาดดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงการกระจายของขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมช	น้ำหนัก (กรัม)
100-150	0.30
150-200	0.54
200-250	0.72
250-300	0.35
300-400	0.19
	รวม 2.10

จากตารางที่ 3.1 และอาศัยวิธีการหาขนาดเฉลี่ยของอนุภาค สามารถคำนวณหาเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 3.2

$$\begin{aligned} \text{ได้} \quad \sum (x_i/d_{pi}) &= 14.186 \\ \bar{d}_p &= \frac{1}{\sum (x_i/d_{pi})} = 70.49 \text{ ไมครอน} \end{aligned}$$

จากการวัดความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีความหนาแน่นเท่ากับ 1.09 กรัม/ลบ.ซม. ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาตร 2.10 กรัมที่ใช้จึงมีปริมาตร 1.93 ซม. ตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุในเตาปฏิกรณ์เคมีและมีปริมาตรของเบดเท่ากับ 3.43 ลบ.ซม. ความสูงของเบดเท่ากับ 4.94 ซม.

ตารางที่ 3.2 แสดงการหาขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยา

กรัม	d_{pi} (ไมครอน)	x_i	$x_i/d_{pi} \times 10^3$
0.30	125.5	0.143	1.139
0.54	89.0	0.257	2.888
0.72	68.5	0.343	5.007
0.35	55.5	0.167	3.009
0.19	42.0	0.090	2.143

3.3 สภาวะของการปฏิบัติการ

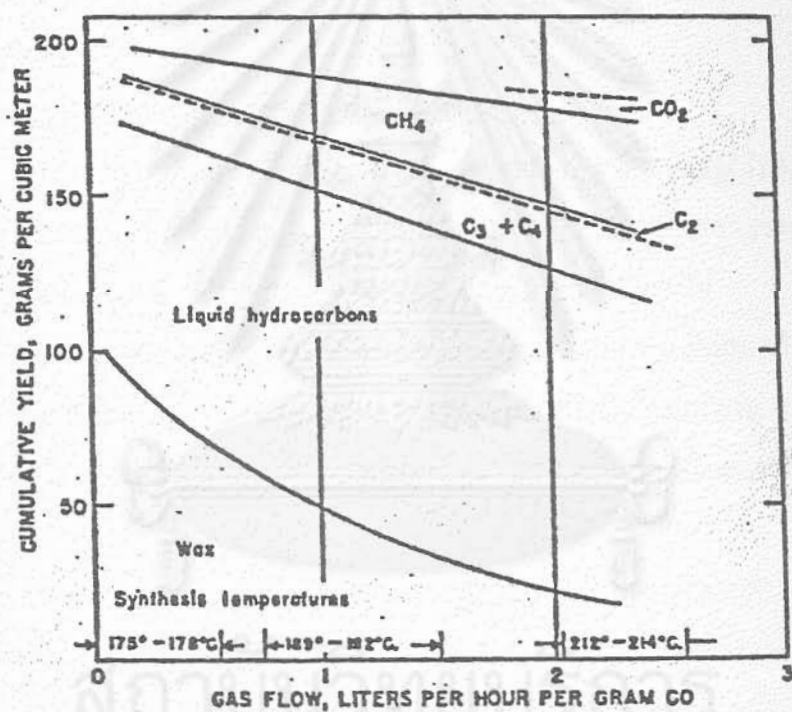
การทดลองนี้ได้เห็นว่าผลผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยหลีกเลี่ยงการเกิดผลิตภัณฑ์ที่แข็งเพราะที่แข็งจะทำให้เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะกันเป็นเม็ดที่ใหญ่ขึ้น (6) เป็นอุปสรรคต่อฟลูอิดเซชัน และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมลง (7) เพราะที่แข็งที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการทดลองนี้จึงทำที่ความดันบรรยากาศ เพราะความดันที่สูงจะเกิดที่แข็งมากดังตารางที่ 3.3 สำหรับอุณหภูมิต่ำกว่านี้จะเกิดที่แข็งมากดังรูปที่ 3.3 อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เลือกให้เท่ากับ 3:1 และ 2:1 เพราะถ้าต่ำกว่านี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมโดยเร็ว และยังให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาต่ำมาก (8)

ตารางที่ 3.3 แสดงการกระจายของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ความดันต่างๆกัน
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

Pressure, atm	Yields, g per cu m of synthesis gas ($2H_2 + 1CO$)				
	Total Solid and Liquid Hydro- carbons	Paraf- fin Wax	Oil Boiling above 200°C	Gasoline Boiling below 200°C	Gaseous Hydro- carbons, C_1-C_4
1.0	117	10	38	69	38
2.5	131	15	43	73	50
6.0	150	60	51	39	33
16.0	145	70	36	39	33
51.0	138	54	37	47	21
151.0	104	27	34	43	31

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.3 แสดงขีลคทวิทของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์-ธอเรีย-คิเซลกูร์ กับ อัตราการไหลของก๊าซ $2\text{H}_2 + \text{CO}$ ความดัน 10 บรรยากาศ ในเตาปฏิกรณ์เคมีแบบสองขั้นตอน



3.4 แผนการทดลอง

ได้วางแผนไว้ว่าจะทำการทดลองเป็นสองช่วง ในช่วงแรกจะใช้อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นประมาณ 3:1 และอุณหภูมิประมาณ 240, 210 และ 180 °C ตามลำดับ ในช่วงที่สองจะใช้อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นประมาณ 2:1 และอุณหภูมิ 240, 210 และ 180 °C ตามลำดับ การทดลองแต่ละช่วงจะใช้เวลาประมาณ 9 ชั่วโมง (ที่สภาวะของการปฏิบัติการหนึ่งใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง) และก่อนการทดลองแต่ละช่วงจะทำการรีแอกทีเวท (reactivate) ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 250 °C (7) โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซประมาณ 15 ลบ.ซม./นาท

4. ผลการทดลอง

4.1 การตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ก่อนการทดลองจะเริ่มต้น จำเป็นต้องตรวจสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมเกิดขึ้นหรือไม่ภายในช่วงเวลาของการทดลอง (9 ชั่วโมง) เพื่อจะได้ทราบว่าผลของการทดลองที่เกิดขึ้นจะมีผลเนื่องจากการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหรือไม่

สภาวะของการปฏิบัติการที่ใช้สำหรับการตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาคืออัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นประมาณ 2:1 อุณหภูมิประมาณ 240 °C ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ต่ำและอุณหภูมิสูง ซึ่งจะเกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย (8)

การตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มด้วยการรีแอกทีเวทตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนประมาณ 15 ลบ.ซม./นาท หลังจากนั้นจึงให้ก๊าซสังเคราะห์ไหลเข้าไปในเตาปฏิกรณ์เคมีเป็นเวลา 9 ชั่วโมง และผลของการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ในตารางที่ 4.1 อุณหภูมิเป็นอุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์เคมีเป็น °C

Δ h เป็นความแตกต่างของความสูงของปรอทในเครื่องวัดอัตราการไหลแบบมานิมิเตอร์ของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ มีหน่วยเป็น ซม.

p เป็นความดันของก๊าซตรงจุดก่อนเข้าเครื่องวัดอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ มีหน่วยเป็น psig



ตารางที่ 4.1 แสดงค่าต่าง ๆ ที่วัดได้ในการทดลองเพื่อตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชั่วโมงของการทดลอง	อุณหภูมิ, °C	CO		H ₂		ก๊าซขาออก ลบ.ทม./นาท
		P (psig)	Δh (ทม.)	P (psig)	Δh (ทม.)	
2	239	4.6	16.5	4.70	18.90	20.66
4	241	4.6	16.2	4.65	18.25	19.81
6	241	4.6	16.1	4.65	18.10	19.82
7	241	4.6	16.5	4.70	18.70	20.70
8	241	4.6	16.1	4.65	18.20	19.92
9	242	4.6	16.4	4.60	18.00	19.90

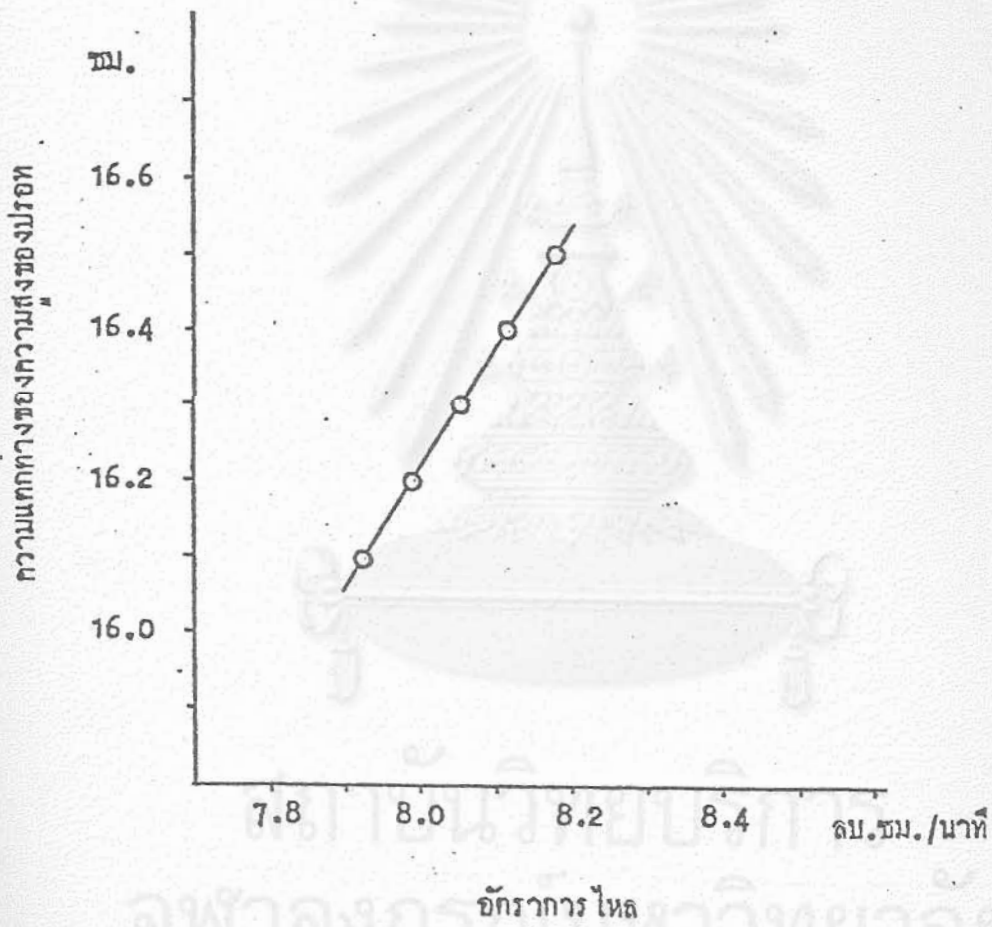
อัตราการไหลของก๊าซขาออกวัดด้วยเครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ จึงเป็นอัตราการไหลที่หนึ่งบรรยากาศ และอุณหภูมิห้อง จากค่า Δh ในตารางที่ 4.1 สามารถรู้อัตราการไหลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจนได้จากรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 ซึ่งได้จากการคาลิเบรต โดยใช้เครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ ดังนั้นอัตราการไหลของก๊าซในรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 จึงเป็นอัตราการไหลของก๊าซที่อุณหภูมิห้อง และความดันหนึ่งบรรยากาศ

การคาลิเบรตได้ทำอย่างละเอียดโดยการปรับให้ความดันที่จุดก่อนเข้าเครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์ เท่ากับความดันที่จุดเดียวกันในเวลาที่ทำการสังเคราะห์ ซึ่งทำได้โดยการปรับวาล์วที่อยู่ระหว่างเครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์และเครื่องวัดอัตราการไหลแบบฟองก๊าซ เพื่อให้มีความดันลดขณะทำการคาลิเบรต เท่ากับความดันลดของระบบที่ทำการทดลองสังเคราะห์ ซึ่งจะทำให้ได้อัตราการไหลของก๊าซเป็นจริงเหมือนกับขณะทำการทดลองสังเคราะห์ (ดูรูปที่ 4.3)

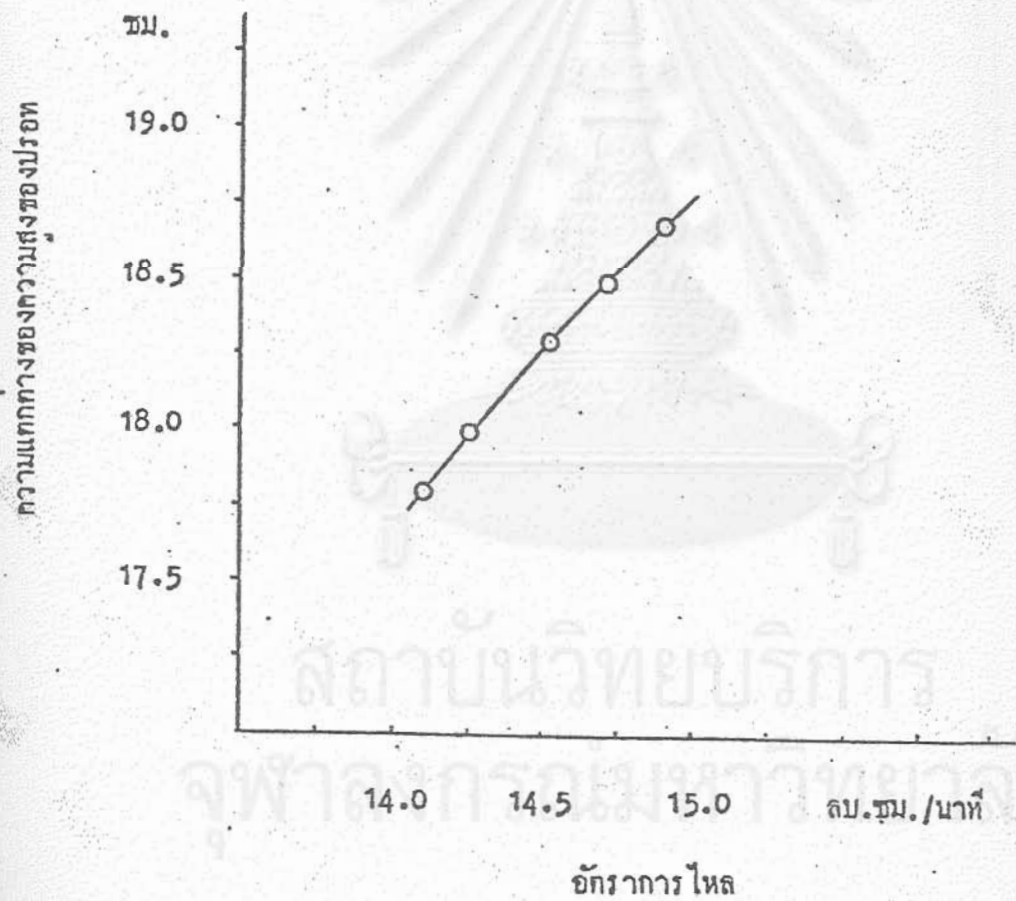
การตรวจสอบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมลงในช่วงของการทดลองเป็นเวลา 9 ชั่วโมงนี้หรือไม่ ทำได้โดยการคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์ของก๊าซที่หดหายไป โดยที่

$$\% \text{ ของก๊าซที่หดหายไป} = \frac{\text{ลบ.ทม. ของก๊าซขาเข้า} - \text{ลบ.ทม. ของก๊าซขาออก}}{\text{ลบ.ทม. ของก๊าซขาเข้า}} \times 100$$

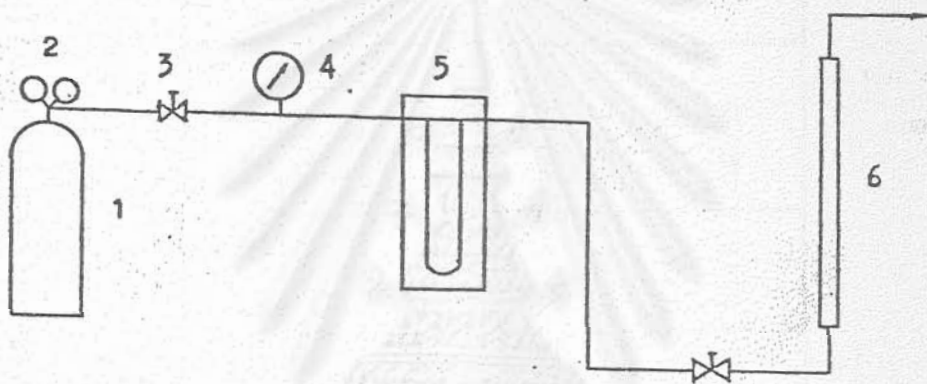
รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับความแตกต่างของอุณหภูมิของปรอท ในระหว่างการทดลองตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนกับความแตกต่างของความสูงของปรอท ในช่วงการทดลองตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.3 แผนภาพของเครื่องมือขณะทำการคาลิเบรต



1 คือถังก๊าซ

2 คือเครื่องปรับความดัน

3 คือวาล์ว

4 คือเกจวัดความดัน

5 คือเครื่องวัดอัตราการไหลแบบมาโนมิเตอร์

6 คือเครื่องวัดอัตราการไหลแบบห้องก๊าซ

ตารางที่ 4.2 แสดงผลของการทดลองเพื่อตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ช่วงเวลาของการทดลอง, ชม.	อุณหภูมิ (°C)	H ₂ :CO	ก๊าซเข้า, ลบ.ซม./นาที			ก๊าซออก, ลบ.ซม./นาที	% ก๊าซที่หายไป
			H ₂	CO	H ₂ +CO		
2	239	1.85	15.10	8.18	23.28	20.66	11.25
4	241	1.81	14.47	7.99	22.46	19.81	11.80
6	241	1.81	14.34	7.93	22.27	19.82	11.00
7	241	1.82	14.90	8.18	23.08	20.70	10.31
8	241	1.82	14.42	7.93	22.35	19.92	10.87
9	242	1.76	14.25	8.11	22.36	19.90	11.00

สถาบันบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ถ้าหาก $\%$ ของก๊าซที่หดหายไปยังมีค่าคงเดิมตลอดในช่วงของการทดลอง ซึ่งก็คือ $\%$ การแปลงรูปมีค่าคงเดิม แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เสื่อมในช่วงของการทดลอง อัตราการไหลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนได้จากรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 โดยใช้ จากตารางที่ 4.1 และผลของการคำนวณ $\%$ ของก๊าซที่หดหายไปแสดงไว้ใน ตารางที่ 4.2

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าตลอดช่วงของการทดลองเป็นเวลา 9 ชั่วโมง ไม่สามารถเห็นการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นผลของการทดลองของงานวิจัยนี้ จะไม่มีผลเนื่องจากการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2 สภาพฟลูอิดไดเซชันของการทดลอง

ความเร็วฟลูอิดไดเซชันต่ำสุดสามารถคำนวณได้โดยอาศัย ค่าความหนืดของ ก๊าซสังเคราะห์ ซึ่งหาได้จากสมการที่ 4.1 และอาจมีความผิดพลาดได้ 10% (11)

$$\mu_m = \frac{\sum r_1 \mu_1 (M_1)^{1/2}}{\sum r_1 (M_1)^{1/2}} \dots (4.1)$$

เมื่อ μ_m คือความหนืดของก๊าซผสม

r_1 คือเศษส่วนโมล (mole fraction) ของก๊าซ

M_1 คือน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ

ความหนืดของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4.3

ความหนืดของก๊าซสังเคราะห์ที่อัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และอุณหภูมิต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4.4 โดยอาศัยสมการที่ 4.1 และใช้ค่าความหนืดในตารางที่ 4.3 และตารางที่ 4.4 หากค่าความเร็วฟลูอิดไดเซชันต่ำสุดซึ่งคำนวณโดยใช้สมการ 4.3 และแสดงค่าในตารางที่ 4.5 สมการที่ 4.3 จะใช้ได้เมื่อ $Re_p < 20$ เท่านั้น ผลการคำนวณ Re_p พบว่าทุก ๆ จุดของการทดลอง $Re_p < 20$ เช่น ที่อุณหภูมิ 242 °ซ อัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 2.79 ปรากฏว่า $Re_p = 1.13 \times 10^{-2} \ll 20$ ดังนั้นสมการที่ 4.3 จึงใช้งานได้

อัตราการไหลของก๊าซสังเคราะห์ที่อุณหภูมิของการทดลองสามารถคำนวณโดยอาศัยสมการที่ 4.2 ซึ่งใช้ได้ตีความดังนี้ (11)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \dots (4.2)$$

โดยที่ v_1 คืออัตราการไหลขาเข้าของก๊าซสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง (จากตารางที่ 4.8)

v_2 คืออัตราการไหลของก๊าซสังเคราะห์ที่เข้าเตาปฏิกรณ์เคมีที่อุณหภูมิของการสังเคราะห์

T_1 คืออุณหภูมิห้อง (เคลวิน)

T_2 คืออุณหภูมิของการสังเคราะห์ (เคลวิน)

$$u_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho_g)g}{1650 \mu} \quad \dots (4.3)$$

$$u_t = \frac{g(\rho_s - \rho_g)d_p^2}{18\mu} \quad Re_p < 0.4 \quad \dots (4.4)$$

ผลการคำนวณค่าอัตราไหลของก๊าซสังเคราะห์แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 และเมื่อหารอัตราการไหลของก๊าซสังเคราะห์ด้วยพื้นที่หน้าตัดของเตาปฏิกรณ์เคมีก็จะได้ความเร็วซูเปอร์ฟิเชี่ยล ดังที่ได้แสดงไว้ในตารางเดียวกัน ตารางที่ 4.5 ยังได้แสดงสภาวะของการปฏิบัติการว่าได้ทำที่ต่ำกว่าของความเร็วฟลูอิโดเซชันต่ำสุด

ความเร็วสุดท้ายของอนุภาคหาได้โดยการใช้สมการที่ 4.4 โดยสมมุติว่าอนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลม การคำนวณหาความเร็วสุดท้ายของอนุภาคที่มีขนาดเล็กที่สุดคือ 400 ไมครอน เป็นสิ่งที่จำเป็น เพื่อความแน่ใจว่าก๊าซสังเคราะห์จะไม่พาอนุภาคไหลออกจากเขตความเร็วสุดท้ายของอนุภาคขนาด 400 ไมครอน ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 ในสดมภ์สุดท้ายซึ่งมีค่ามากกว่าความเร็วของก๊าซสังเคราะห์ที่ทดลองครั้งนี้เป็นประมาณสี่เท่าขึ้นไป

การตรวจสอบว่าฟลูอิโดเซชันเขตของการทดลองนี้เป็นเขตแบบสม่ำเสมอ หรือเป็นเขตแบบมีฟองก๊าซ ทำได้โดยอาศัยสมการที่ 4.5 ว่า

$$(Fr_{mf})(Re_{p,mf}) \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \frac{L_{mf}}{d_t} < 100 \text{ แบบสม่ำเสมอ} \\ < 100 \text{ แบบฟองแก๊ส} \quad \dots (4.5)$$

และให้ $\rho_s - \rho_g \sim \rho_s$ เพราะ ρ_g มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ ρ_s (8) ดังนั้น

$$(Fr_{mf})(Re_{p,mf}) \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \frac{L_{mf}}{d_t} \sim \frac{L_{mf} \rho_s^4 d_p^6 g^2}{d_t \mu^4 (1650)^3}$$

ตารางที่ 4.3 แสดงความหนืดของก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

อุณหภูมิ (°C)	ความหนืด (เซนติพอยส์)	
	ก๊าซไฮโดรเจน	ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
240	0.0127	0.0262
210	0.0121	0.0250
180	0.0116	0.0240

ตารางที่ 4.4 แสดงความหนืดของก๊าซสังเคราะห์ที่สภาวะของการปฏิบัติการต่างๆ

อุณหภูมิ, °C	H ₂ /CO	μ centipoise ($\times 10^4$)	n_{gr} ; ซม./วินาที
242	2.79	2.04	0.157
211	2.87	1.94	0.166
181	2.94	1.85	0.173
241	1.84	2.17	0.148
211	1.82	2.08	0.158
179	1.84	1.99	0.162

ตารางที่ 4.5 แสดงสภาพที่ฟลูอิดไฮโดรคาร์บอนของการทดลอง

อุณหภูมิ (°C)	H ₂ :CO	อัตราการไหลของก๊าซตั้งเกราะที่ ที่อุณหภูมิของการตั้งเกราะที่ ลบ. ซม./นาท	ความเร็วซูปเปอร์ ที่เขียน (ซม./วินาที)	ที่เท่าของ u _{mf}	u _t (ซม./วินาที)
242	2.79	38.77	0.931	5.92	3.98
211	2.87	36.76	0.883	5.32	4.19
181	2.94	34.63	0.831	4.79	4.38
241	1.84	39.23	0.942	6.37	3.74
211	1.82	36.58	0.879	5.57	3.91
179	1.84	34.13	0.820	5.08	4.08

สถาบันวิจัยและการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\text{ในที่นี้ } d_p = 0.94 \text{ ซม.}$$

$$\rho_s = 1.09 \text{ กรัม/ลบ.ซม.}$$

$$d_p = 7.05 \times 10^{-3} \text{ ซม.}$$

$$Fr_{mf} = \frac{u_{mf}^2}{d_p g}$$

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu}$$

ให้ L_{mf} มีค่าประมาณเท่ากับความสูงของเบดขณะยังไม่ได้เกิดปรากฏการณ์ฟลูอิไดซ์ คือเท่ากับ 4.94 ซม.

ใช้ค่า μ ที่อุณหภูมิ 181 °ซ $H_2/CO = 2.94$ ซึ่งเป็นค่าที่น้อยที่สุดของการทดลอง เพื่อให้ผลการคำนวณมีค่ามากที่สุด ค่า μ แสดงในตารางที่ 4.4

ผลการคำนวณปรากฏว่า

$$(Fr_{mf})(Re_{p,mf}) \frac{(\rho_s - \rho_g) L_{mf}}{\rho_g d_t} \sim 0.165 \ll 100$$

ดังนั้นฟลูอิไดซ์เบดของการทดลองนี้ทุกจุดเป็นเบดแบบสม่ำเสมอ

การคำนวณการขยายตัวของเบดอาศัยรูปที่ 4.4 โดยสมมติว่ารูปที่ 4.4 สามารถใช้ได้กับการทดลองนี้ การคำนวณจะใช้ค่าต่าง ๆ ที่สภาวะของการปฏิบัติการ อุณหภูมิ 241 °ซ $H_2/CO = 1.84$ เพราะให้การขยายตัวของเบดมากที่สุด ค่าที่ใช้คำนวณมี

$$d_p = 70.49 \text{ ไมครอน} = 2.775 \times 10^{-3} \text{ นิ้ว}$$

$$v_a = 0.148 \text{ ซม./วินาที}$$

$$v_o = 0.942 \text{ ซม./วินาที}$$

$$v_o - v_a = 0.794 \text{ ซม./วินาที} = 0.313 \text{ ฟุต/วินาที}$$

$$\frac{0.065 (v_o - v_a)}{(d_p)^{0.5}} = \frac{0.065(0.313)}{(2.775 \times 10^{-3})^{0.5}} = 0.386$$

$$\text{ซึ่งตรงกันโดยประมาณ (จากรูปที่ 4.4) กับ } 1 - \frac{L_Q}{L_{max}} = 0.4$$

หรือ

$$\frac{L_Q}{L_{max}} = 0.6$$

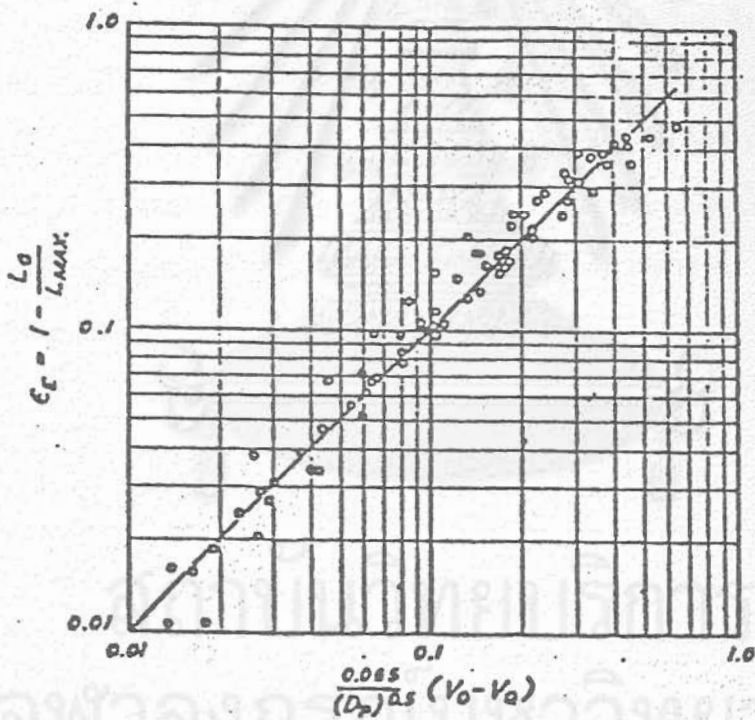
ให้ L_a ประมาณเท่ากับความสูงของเบดที่ยังไม่เกิดฟลูอิไดเซชัน คือ 4.49 ซม.

ดังนั้น

$$L_{max} = 8.23 \text{ ซม.}$$



รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ เพื่อหาการขยายตัวของเขตของลูกกลมที่ทำด้วยแก้ว เมื่อของไหลเป็นอากาศ (9)



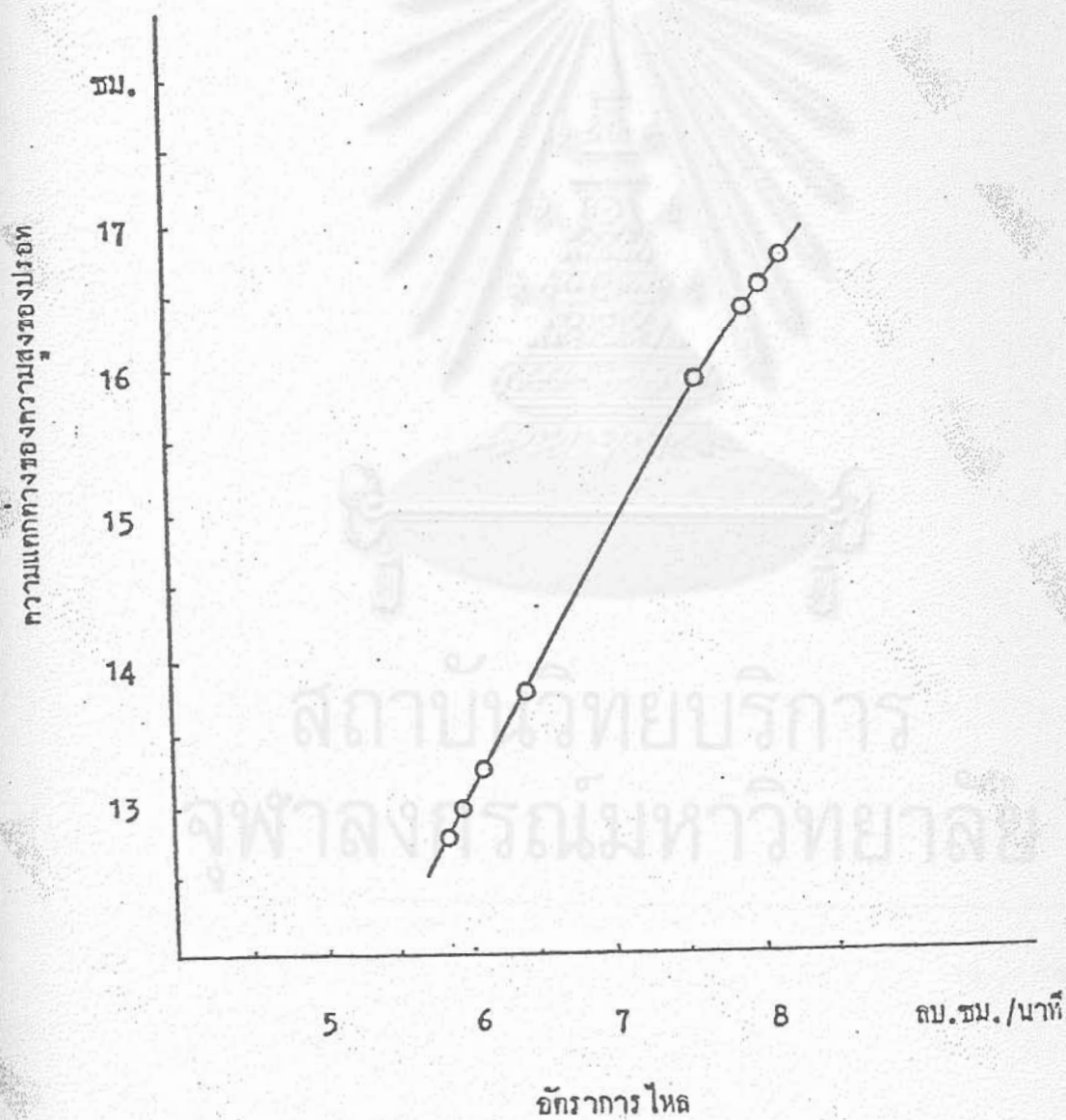
นั่นก็คือการขยายตัวของเบตของทุกสภาวะของการปฏิบัติการจะไม่เกินความสูง 8.23 ซม.

4.3 การทดสอบผลของการเปลี่ยนอุณหภูมิและอัตราส่วน $H_2 : CO$ ที่มีผลต่อการเปลี่ยนรูป

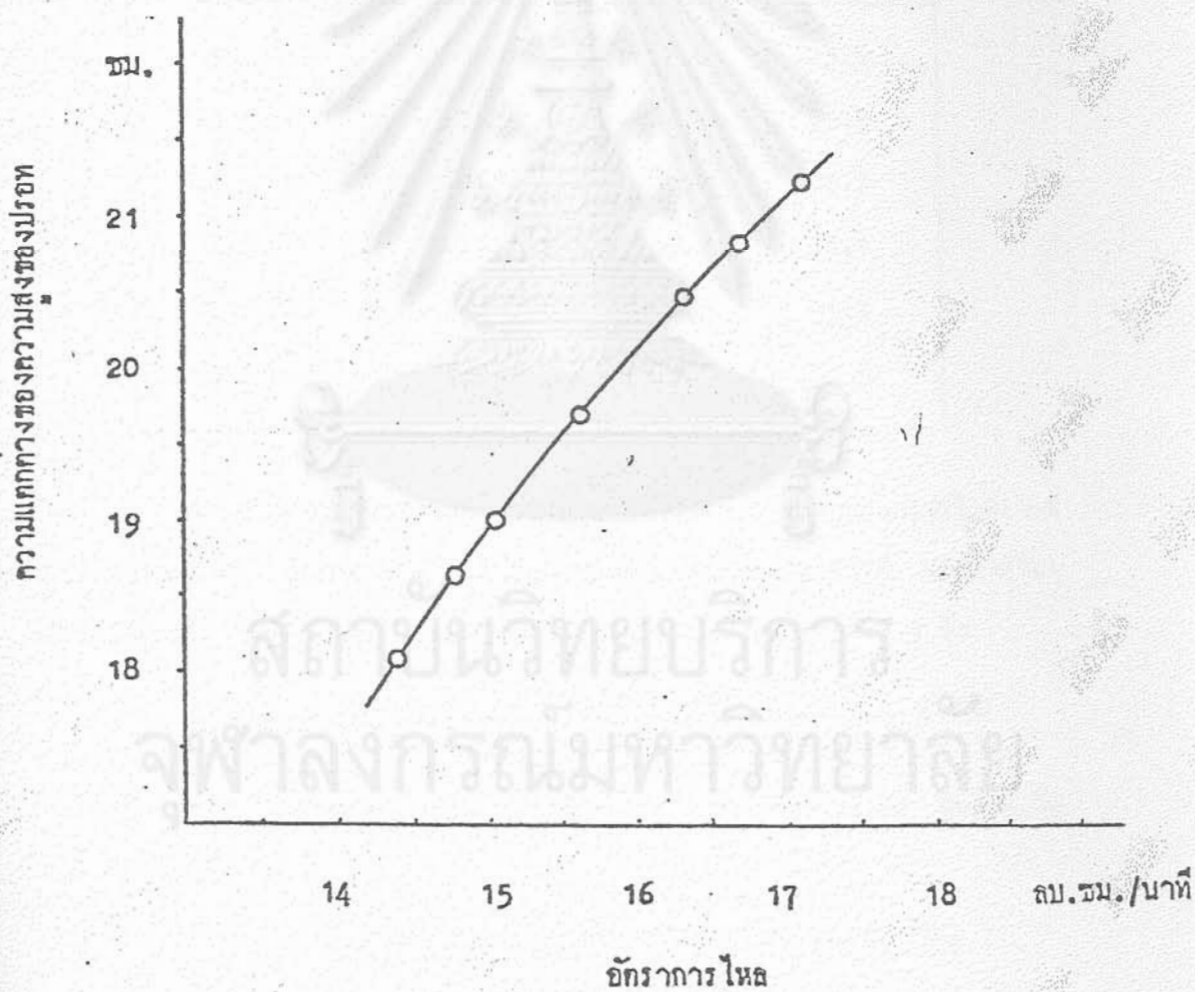
การทดลองเริ่มด้วยการรีแอกทีเวทตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยก๊าซไฮโดรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 250 °ซ โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซประมาณ 15 ลบ.ซม./นาที หลังจากนั้นก็เริ่มการทดลองที่อัตราส่วนก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นประมาณ 3:1 และอุณหภูมิประมาณ 240, 210 และ 180 °ซ ตามลำดับ แต่ละชุดของการทดลองใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่าถึงสภาวะที่คงที่ (steady state) ก่อนที่จะวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ หลังจากนั้นได้รีแอกทีเวทตัวเร่งปฏิกิริยาอีกครั้งหนึ่งโดยใช้สภาวะการปฏิบัติการเหมือนกับครั้งแรก จึงเริ่มการทดลองในช่วงที่สอง คือใช้อัตราส่วนของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นประมาณ 2:1 และอุณหภูมิ 240, 210 และ 180 °ซ ตามลำดับ ข้อมูลของการทดลองแสดงในตารางที่ 4.6 ตารางที่ 4.6 แสดงผลของการทดลองที่สภาวะของการปฏิบัติการต่าง ๆ

อุณหภูมิ, °ซ	CO		H ₂		อัตราไหลของก๊าซออก ลบ.ซม./นาที
	Δh (ซม.)	P (psig)	Δh (ซม.)	P (psig)	
242	13.10	3.80	20.95	5.20	18.86
211	13.00	3.80	21.20	5.25	22.60
181	12.90	3.75	21.40	5.30	23.12
241	16.70	4.75	18.80	4.80	20.60
211	16.70	4.75	18.65	4.75	22.65
179	16.60	4.70	18.65	4.75	22.82

รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับความแตกต่างของความสูงของปรอท ในช่วงของการทดลอง



รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจนกับความแตกต่างของความสูงของปรอท ในช่วงของการทดลอง



จากค่า Δh ในตารางที่ 4.6 สามารถรู้ค่าอัตราการผลิตของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจนเข้าได้จากรูปที่ 4.5 และรูปที่ 4.6 ซึ่งได้จากการคาลิเบรตเช่นเดียวกับการคาลิเบรตในการทดลองตรวจสอบการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของการวิเคราะห์ก๊าซขาออกด้วยเครื่องแกสโครมาโตกราฟีแสดงอยู่ในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงผลของการวิเคราะห์ก๊าซขาออก

H ₂ :CO โดยประมาณ	อุณหภูมิ, °C	%	
		H ₂	CO
3:1	242	66.0	23.5
3:1	211	67.8	23.9
3:1	181	68.0	23.7
2:1	241	59.2	33.1
2:1	211	60.8	33.4
2:1	179	63.5	34.3

จากค่าอัตราการผลิตของก๊าซขาออกในตารางที่ 4.6 และผลการวิเคราะห์ก๊าซในตารางที่ 4.7 จึงสามารถคำนวณปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ และก๊าซไฮโดรเจนที่เหลือจากปฏิกิริยาได้ ผลของการคำนวณรวบรวมไว้ในตารางที่ 4.8 ซึ่ง

$$\% \text{ การแปลงรูป} = \frac{\text{ปริมาณของก๊าซที่หาปฏิกิริยาไป}}{\text{ปริมาณของก๊าซที่เข้าเตาปฏิกรณ์เคมี}} \times 100$$

SVH ในสมการสุดท้ายของตารางที่ 4.8 คือความเร็วเชิงสเปซ มีหน่วยเป็น (ชม.)⁻¹ โดยที่

$$SVH = \frac{\text{อัตราการไหลของก๊าซตั้งแรก (ที่สภาวะมาตรฐาน)}}{\text{ปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา}}$$

4.4 การกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน

การวิเคราะห์หาการกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนแสดงไว้ในภาคผนวก ข ในบทนี้แสดงผลของการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.9 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์เปรียบ -

ตารางที่ 4.8 แสดงผลการทดลองที่สภาวะของการปฏิบัติการต่าง ๆ

อุณหภูมิ T	H ₂ :CO	CO ลบ.ทม./นาที				H ₂ ลบ.ทม./นาที				H ₂ +CO ลบ.ทม./นาที				SVH
		ขาเข้า	ขาออก	หายไป	%การแปลงรูป	ขาเข้า	ขาออก	หายไป	%การแปลงรูป	ขาเข้า	ขาออก	หายไป	%การแปลงรูป	
242	2.79	6.02	4.43	1.59	26.4	16.79	12.45	4.34	25.9	22.81	16.88	5.93	26.0	640
211	2.87	5.95	5.41	0.54	9.1	17.06	15.33	1.73	10.2	23.01	20.74	2.27	9.9	646
181	2.94	5.88	5.48	0.40	6.8	17.28	15.73	1.55	9.0	23.16	21.21	1.95	8.4	650
241	1.84	8.12	6.83	1.29	15.9	14.96	12.20	2.76	18.4	23.08	19.03	4.05	17.5	648
211	1.82	8.12	7.57	0.55	6.8	14.78	13.77	1.01	6.8	22.90	21.34	1.56	6.8	643
179	1.84	8.05	7.83	0.22	2.7	14.78	14.48	0.30	2.0	22.83	22.31	0.52	0.2	641

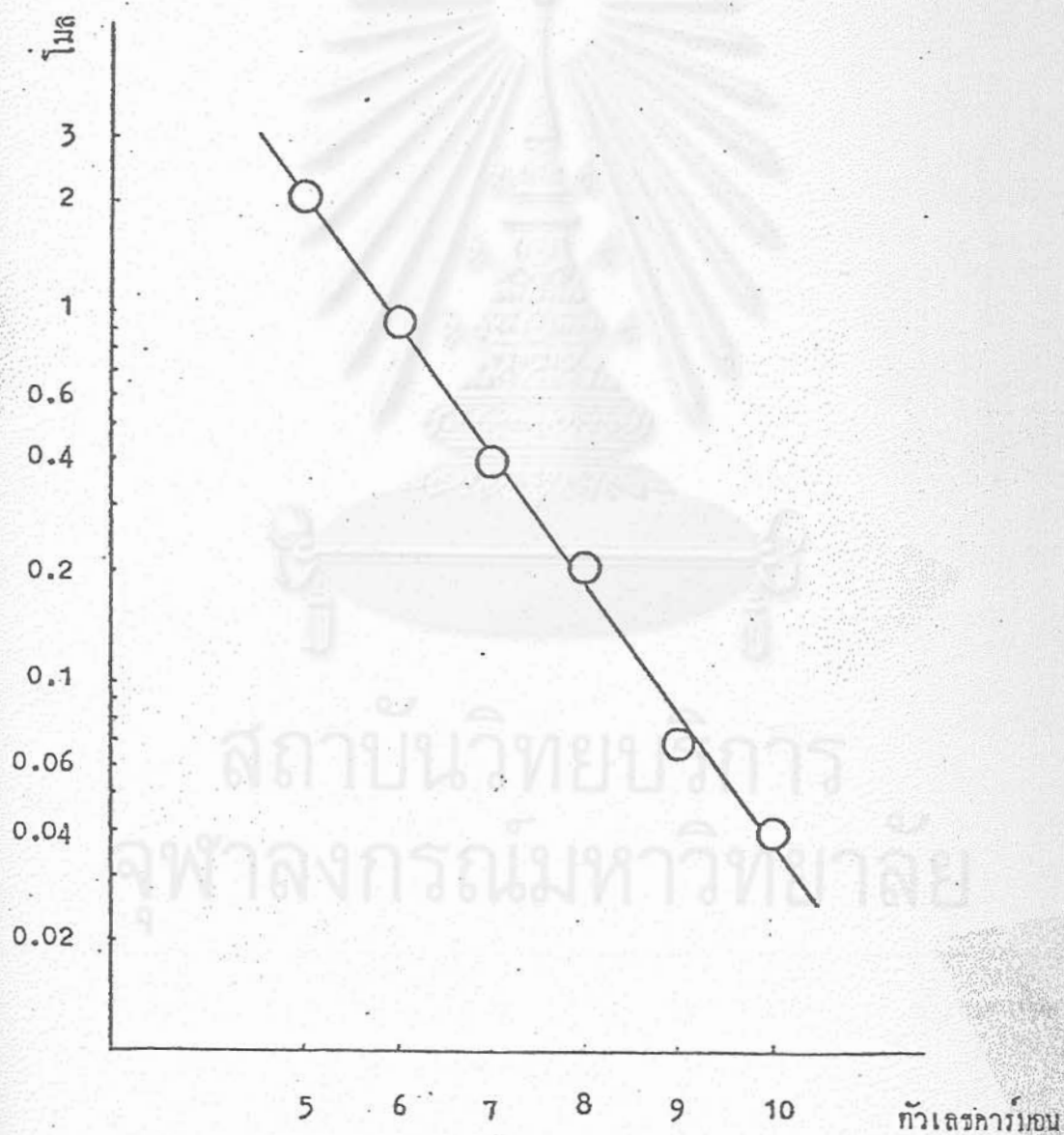
ตารางที่ 4.9 แสดงการกระจายของไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ C₁ ถึง C₁₀ ในลักษณะ
เปรียบเทียบ

อุณหภูมิ (°ซ)	H ₂ :CO	น้ำหนักคาร์บอน									
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
242	2.79	46.73	7.37	15.05	9.25	10.38	5.67	2.82	1.68	0.67	0.37
211	2.87	30.81	5.01	14.96	12.61	14.29	9.13	5.48	3.84	2.25	1.63
181	2.94	23.32	1.60	8.67	8.50	13.33	11.66	9.44	9.96	6.99	6.54
241	1.84	38.41	6.71	15.11	10.38	12.64	7.66	4.31	2.46	1.43	0.89
211	1.82	24.16	3.55	11.70	10.60	16.58	11.48	7.39	6.11	4.87	3.56
179	1.84	21.03	2.06	9.97	9.00	12.77	13.61	10.60	9.04	8.43	3.49

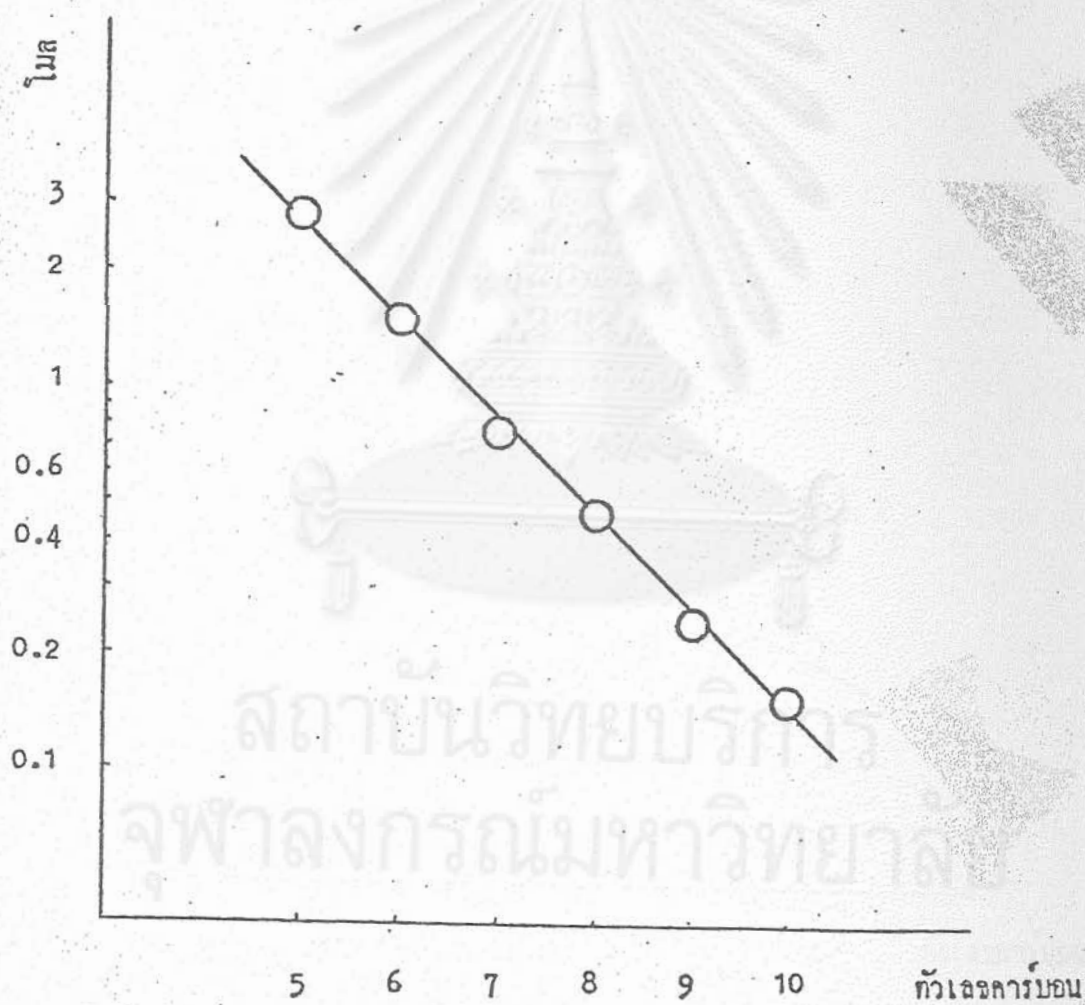
ตารางที่ 4.10 แสดงโมลเปรียบเทียบของการเกิดไฮโดรคาร์บอน

อุณหภูมิ (°C)	H ₂ :CO	โมล									
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
242	2.79	46.73	3.69	5.02	2.31	2.08	0.95	0.40	0.21	0.07	0.04
211	2.87	30.81	2.51	4.99	3.15	2.86	1.52	0.78	0.48	0.25	0.16
181	2.94	23.32	0.80	2.85	2.13	2.67	1.94	1.35	1.25	0.78	0.65
241	1.84	38.41	3.36	5.04	2.60	2.53	1.28	0.62	0.31	0.16	0.09
211	1.82	24.16	1.78	3.50	2.65	3.32	1.91	1.06	0.76	0.54	0.36
179	1.84	21.03	1.03	3.32	2.25	2.55	2.27	1.51	1.13	0.94	0.35

รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอนของการทดลองที่อุณหภูมิ 242 ซ $H_2/CO = 2.79$

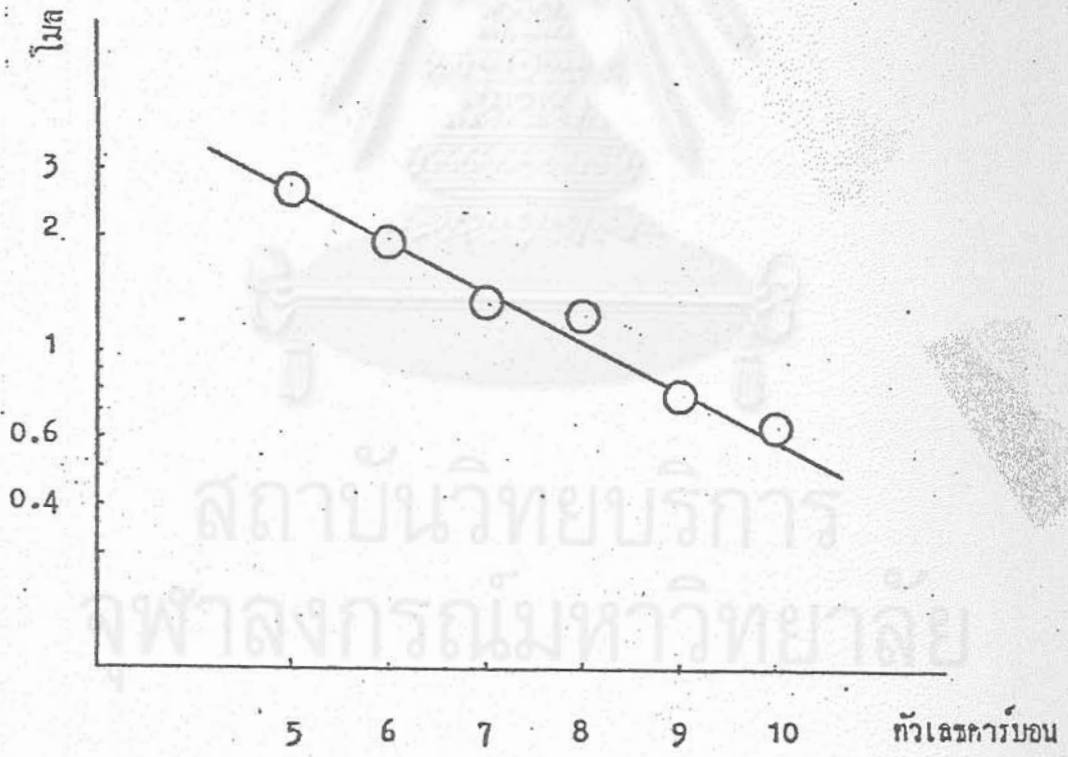


รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอนของการทดลองที่อุณหภูมิ 211 ซ $H_2/CO = 2.87$

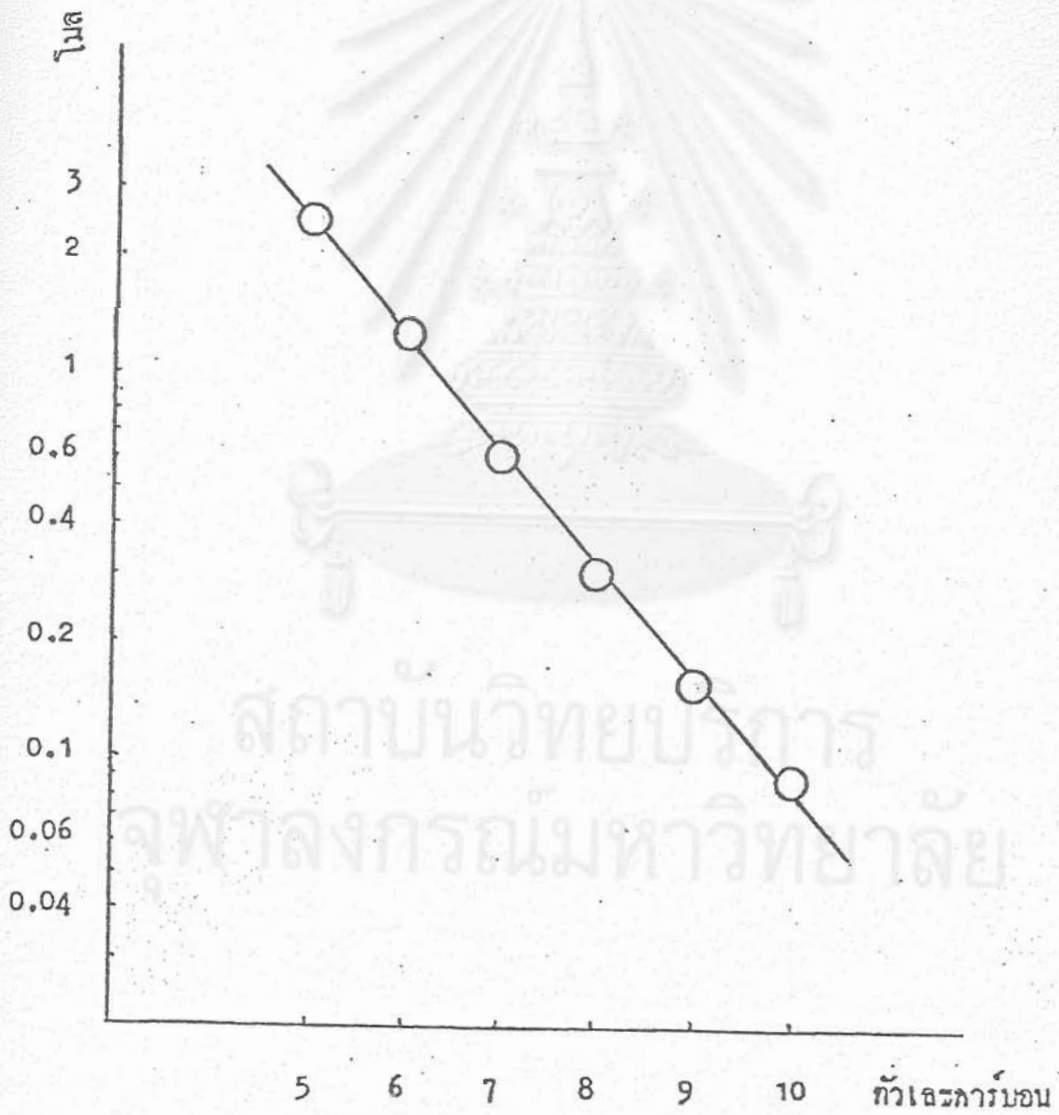




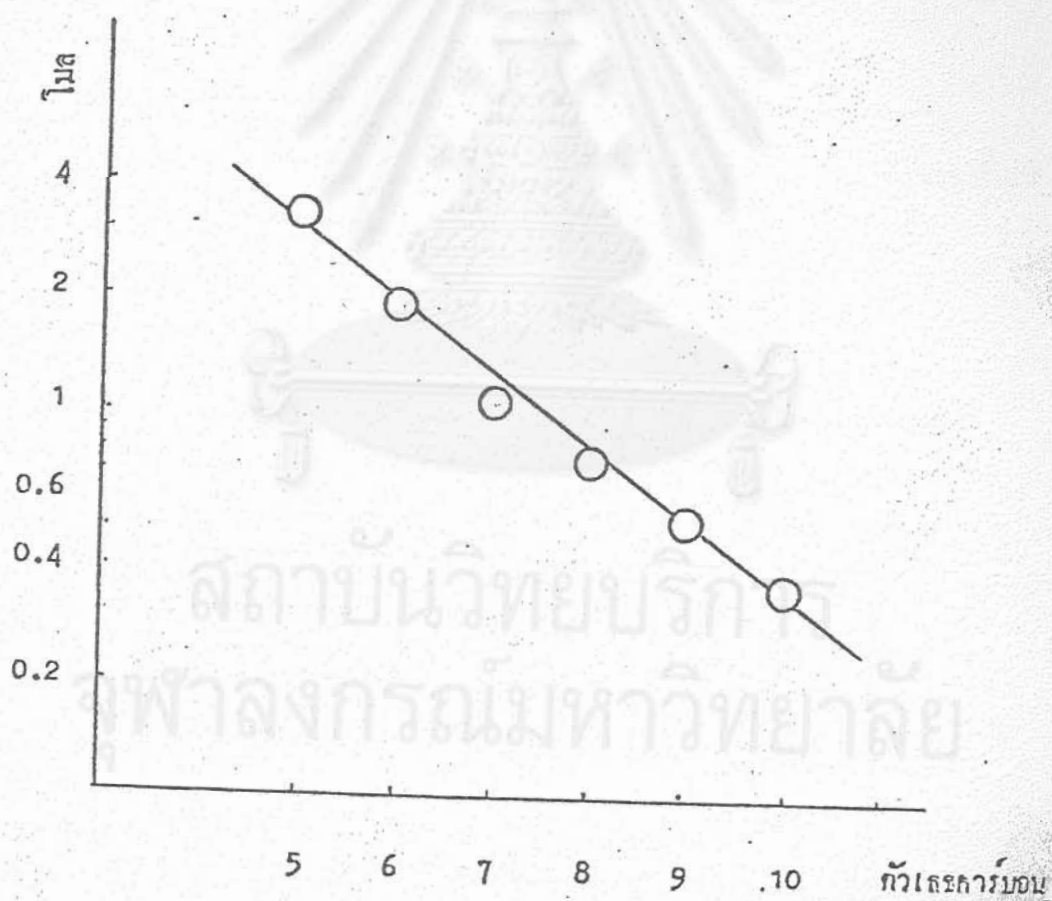
รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอนของการทดลองที่อุณหภูมิ 181 ซ $H_2/CO = 2.94$



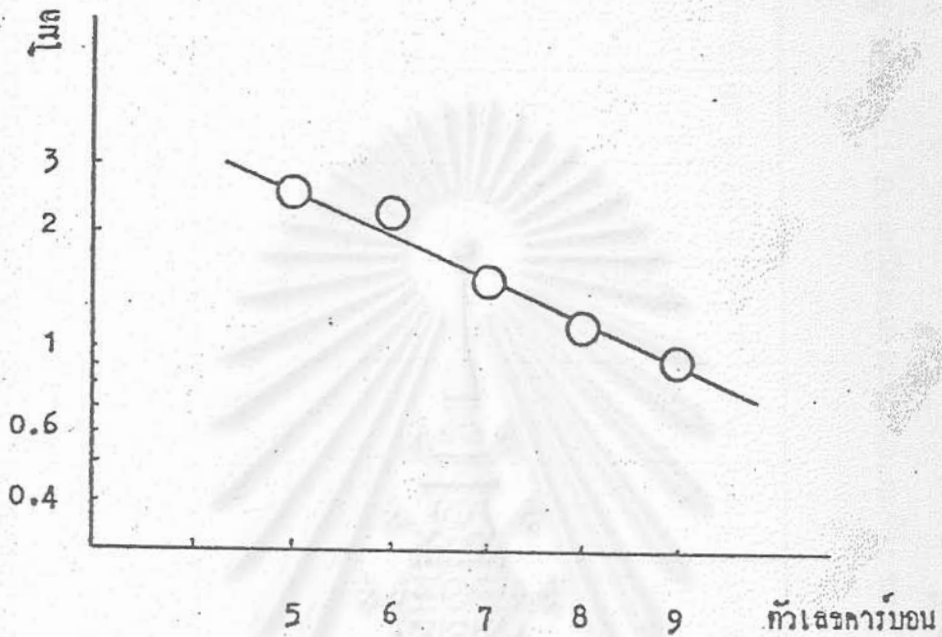
รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอน
ของการทดลองที่อุณหภูมิ 241 °C $H_2/CO = 1.84$



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอน
ของการทดลองที่อุณหภูมิ 211 ซ $H_2/CO = 1.82$



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างตัวเลขคาร์บอนกับโมลของไฮโดรคาร์บอนของการทดลองที่อุณหภูมิ 179 ซ $H_2/CO = 1.84$



ตารางที่ 4.11 แสดงค่า α สำหรับการทดลองแต่ละครั้ง

อุณหภูมิ, °ซ	H_2/CO	α
242	2.79	0.45
211	2.87	0.56
181	2.94	0.75
241	1.84	0.51
211	1.82	0.64
179	1.84	0.77

ตารางที่ 4.12 แสดงการกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่สภาวะของการปฏิบัติกรต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°ซ)	H ₂ :CO	น้ำหนักคาร์บอน										
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁ ⁺
242	2.79	46.57	7.34	15.00	9.22	10.34	5.65	2.81	1.67	0.67	0.37	0.34
211	2.87	30.11	4.90	14.62	12.32	13.97	8.92	5.36	3.75	2.20	1.59	2.27
181	2.94	18.53	1.27	6.89	6.75	10.59	9.27	7.50	7.91	5.55	5.20	20.54
241	1.84	38.01	6.64	14.95	10.27	12.51	7.58	4.27	2.43	1.42	0.88	1.03
211	1.82	22.39	3.29	10.84	9.82	15.37	10.64	6.85	5.66	4.51	3.30	7.32
179	1.84	15.16	1.48	7.19	6.49	9.21	9.81	7.64	6.52	6.08	5.09	25.34

หมายเหตุ C₁₁⁺ ของทุกสภาวะของการปฏิบัติกร และ C₁₀ ของสภาวะของการปฏิบัติกร 179 ซ H₂/CO= 1.84
 ได้จากการใช้การกระจายของซุส-พลอร์

เทียบ โดยให้นำหนักคาร์บอนของ C_2 ถึง C_{10} รวมกันเป็นร้อยละน้ำหนัก การทำเช่นนี้ เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือวิเคราะห์ อย่างไรก็ตามน้ำหนักคาร์บอนของ C_{11} สามารถทำนายโดยการให้การกระจายของซูลส์-ฟลอรี

เมื่อหารน้ำหนักคาร์บอนในตารางที่ 4.9 ด้วยตัวเลขคาร์บอนก็จะได้ตารางที่ 4.10 ซึ่งแสดงจำนวนโมลที่เกิดขึ้นของตัวเลขคาร์บอนแต่ละตัวในลักษณะเปรียบเทียบ และจากตารางที่ 4.10 จึงเขียนกราฟที่แสดงการกระจายแบบซูลส์-ฟลอรี ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ถึงรูปที่ 4.12 ตั้งแต่ C_2 จนถึง C_{10} ได้เส้นกราฟเป็นเส้นตรง (ยกเว้น C_{10} ของสภาวะของการปฏิบัติการที่ 179°C $H_2/CO = 1.84$ จึงไม่แสดงจุดนี้ในรูป) ค่า α ของการกระจายแบบซูลส์-ฟลอรีแสดงไว้ในตารางที่ 4.11 จากรูปที่ 4.7 ถึง 4.12 จึงทำนายการเกิดของ C_{11} ได้ โดยการต่อเส้นกราฟนี้ออกไปจนถึงตัวเลขคาร์บอนน้อยกว่า 0.005 แล้วรวมน้ำหนักคาร์บอนตั้งแต่ C_{11} ขึ้นไป ได้เป็นน้ำหนักคาร์บอนของ C_{11}^+ น้ำหนักคาร์บอนของ C_{11}^+ ที่ได้อยู่บนพื้นฐานของน้ำหนักคาร์บอนตั้งแต่ C_1 - C_{10} ซึ่งให้เป็นร้อยละน้ำหนัก จึงได้คำนวณใหม่โดยให้นำหนักคาร์บอนตั้งแต่ C_1 จนถึง C_{11}^+ เป็นร้อยละน้ำหนัก และแสดงไว้ในตารางที่ 4.12

5. วิจารณ์และสรุป

5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวที่สุด เพราะสามารถทำให้ปฏิกิริยาฟิสเซอร์-โทรปเกิดที่ความดันบรรยากาศได้

5.2 อัตราส่วน $H_2 : CO$

จากตารางที่ 4.8 พบว่า เมื่อเปรียบเทียบการแปลงรูปของแก๊สสังเคราะห์ที่อุณหภูมิเท่ากัน แก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ H_2/CO เท่ากับ 3:1 ให้การแปลงรูปมากกว่าแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ H_2/CO เท่ากับ 2:1 โดยที่แปลงรูปของแก๊สสังเคราะห์ที่มี H_2/CO เท่ากับ 3:1 มีการแปลงรูปเป็น 1.5, 1.5 และ 3.7 เท่า ของแก๊สสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนของ $H_2:CO$ เท่ากับ 2:1 ที่อุณหภูมิประมาณ 240, 210 และ 180°C ตามลำดับ

5.3 ภาวะการทดลอง

ตารางที่ 4.8 ได้แสดงการแปลงรูปของแก๊สสังเคราะห์ซึ่งได้ทดลองที่ความดัน บรรยากาศ ความเร็วเชิงสเปซมีค่าประมาณ 650 ชม^{-1} ค่าอัตราส่วน $H_2:CO$ เท่ากับ 3 และ 2 อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจาก 180°C ถึง 240°C พบว่าที่ค่าอัตราส่วน $H_2:CO$ คงที่ การเปลี่ยนแปลงรูปของแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

5.4 การประมาณหาผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมในน้ำมันสังเคราะห์

เนื่องจากเครื่องมือทดลองมีขนาดเล็กดังนั้น จึงไม่สามารถผลิตน้ำมันสังเคราะห์ได้เพียงพอ (ประมาณ 2 ลิตรขึ้นไป) เพื่อนำไปกลั่นแยกผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่ผสมอยู่ในน้ำมันสังเคราะห์ได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้วิธีประมาณ โดยอาศัยค่าการกระจายของไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันสังเคราะห์แทน

จากตารางที่ 5.1 แสดงค่าของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ของปิโตรเลียม (10)

ตาราง 5.1 แสดงช่วงของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม

ผลิตภัณฑ์	ช่วงจุดเดือด	ช่วงของคาร์บอน
Gas and liquefied gas	ถึง 25 °ซ	$C_1 - C_4$
Gasoline	20-200 °ซ	$C_4 - C_{12}$
Kerosene	175-275 °ซ	$C_9 - C_{16}$
Gas oil and Diesel oil	200-400 °ซ	$C_{15} - C_{25}$

ดังนั้นเราอาจจะคาดหมายถึง ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่เกิดขึ้น ในผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนแบบฟิสเซอร์-โทรป โดยอาศัยข้อมูลจากตารางที่ 4.12 และตารางที่ 5.1 ประกอบกันเป็นตารางที่ 5.2

จากตารางที่ 5.2 จะพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะเป็นผลิตภัณฑ์เบา และถ้าปรับภาวะของปฏิกิริยาให้เหมาะสมเช่นใช้อุณหภูมิ 179 °ซ , $H_2:CO = 1.84$ จะพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมในช่วงน้ำมันเบนซินมากถึง 50%

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.2 ผลิตรวมที่ไฮโดรเลียมที่คาดว่าจะมีในการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอน

แบบพิสเซอร์-โทรป

อุณหภูมิ	$H_2 : CO$	ก๊าซและก๊าซไฮโดรเลียมเหลว	น้ำมันเบนซิน	น้ำมันก๊าด, น้ำมันดีเซล และน้ำมันหนักอื่นๆ
(°C)		$C_1 - C_4$ (%)	$C_4 - C_{12}$ (%)	$C_9 - C_{10}$ (%)
242	2.79	73.52	25.07	1.41
211	2.87	55.79	41.18	3.03
181	2.94	30.07	54.29	15.65
241	1.84	64.74	33.59	1.67
211	1.82	41.43	51.00	7.57
179	1.84	27.08	54.66	18.26

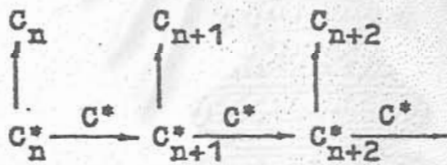
สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การกระจายของคาร์บอน-ฟลอร์

การกระจายของคาร์บอน-ฟลอร์ซึ่งปกติใช้กับปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน (polymerization reaction) สามารถนำมาใช้กับปฏิกิริยาฟิสเชอร์-โทรป (Fischer-Tropsch reaction) ที่พิจารณาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งคาร์บอนที่รองไว้มาก C_1 จำนวน N_0 ถูกดูดซับ (adsorb) ขณะเริ่มต้น ซึ่งอาจจะสิ้นสุด (terminate) และกลายเป็นผลิตภัณฑ์ C_2 C_1 หรืออาจจะโพรเพเกต (propagate) กลายเป็น C_2 เนื่องจากชนิดของคาร์บอนที่โพรเพเกตมีทางเลือกในทำนองเดียวกัน ดังนั้นจึงอาจเขียนแบบของปฏิกิริยาเป็น (6)



โดยที่ n เป็นจำนวนอะตอมของคาร์บอน ความเป็นไปได้ของ C_n^* ทั่วทุกทิศทางที่จะเพิ่มคาร์บอนอีกหนึ่งตัว และกลายเป็น C_{n+1}^* เท่ากัน และเมื่อสมมุติให้ มีค่าเท่ากับผลกึ่งช่วงของการกระจายของตัวเลขคาร์บอน (carbon number distribution) จะได้ว่า

$$\alpha = r_p / (r_p + r_t) \quad \dots (1)$$

เมื่อ r_p เป็นอัตราเร็วของการโพรเพเกต

r_t เป็นอัตราเร็วของการสิ้นสุด

จำนวนโมเลกุลของ C_1 ที่เกิดขึ้นจึงเป็น

$$N_1 = N_0(1-\alpha) \quad \dots (2)$$

โดยทำนองเดียวกัน จำนวนโมเลกุลของ C_2 ที่เกิดขึ้นเป็น

$$N_2 = (N_0 - N_1)(1-\alpha) = N_0(1-\alpha)^2 \quad \dots (3)$$

และสามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปเป็น

$$N_n = N_0^{n-1} (1-\alpha) \quad \dots(4)$$

หรือ

$$m_n = \frac{N_n}{N_0} = (1-\alpha)^{n-1} \quad \dots(5)$$

โดยที่ m_n คือเศษส่วนโมล

สมการที่ 5 เมื่อเขียนอยู่ในรูปของลอการิทึมจะได้

$$\ln(m_n) = n \ln(\alpha) + \ln\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad \dots(6)$$

เห็นได้ถึงความสัมพันธ์ของ $\ln(m_n)$ และ n เป็นเส้นตรงโดยที่ความชันเป็น

$\ln(\alpha)$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์การกระจายของผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน

ผู้วิจัยได้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนจากการสังเคราะห์โดยใช้ตัวอย่างก๊าซ
 นี้เก็บจากระบบทดลองสองจุด จุดแรกคือจุดเก็บตัวอย่างก๊าซขณะร้อน จุดที่สองคือจุดที่เก็บ
 ตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิห้อง ผลการวิเคราะห์สำหรับก๊าซตัวอย่างที่จุดแรกแสดงไว้ในตารางที่
 ผ.ช.1 โดยที่น้ำหนักคาร์บอนของ C_1 ถึง C_{10} รวมกันเป็นร้อยละน้ำหนัก (การที่ไม่
 ต้องระบุหน่วยน้ำหนักเพราะเป็นการเปรียบเทียบปริมาณของไฮโดรคาร์บอนแต่ละชนิดเท่านั้น
 การวิเคราะห์นี้ไม่ได้คำนึงถึงปริมาณที่มีอยู่จริง) สำหรับผลการวิเคราะห์ก๊าซตัวอย่างจาก
 จุดที่สองได้แสดงในตารางที่ ผ.ช.2 โดยให้น้ำหนักคาร์บอนของ C_1 ถึง C_4 รวมกันเป็น
 ร้อยละน้ำหนัก

จากตารางที่ ผ.ช.1 และตารางที่ ผ.ช.2 จึงสามารถคำนวณน้ำหนักคาร์บอน
 C_1 จนถึง C_{10} ได้ และผลการคำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.9

สถาบันวิจัยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ บ.ช.1 แสดงผลการวิเคราะห์เปรียบเทียบการเกิดไฮโดรคาร์บอนของตัวอย่างก๊าซจุกแรก

อุณหภูมิ, °ซ	H ₂ /CO	น้ำหนักคาร์บอน (%)						
		C ₁ -C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
242	2.79	78.40	10.38	5.67	2.82	1.68	0.67	0.37
211	2.87	63.39	14.29	9.13	5.48	3.84	2.25	1.63
181	2.94	42.09	13.33	11.66	9.44	9.96	6.99	6.54
241	1.84	70.60	12.64	7.66	4.31	2.46	1.43	0.89
211	1.82	50.01	16.58	11.48	7.39	6.11	4.87	3.56
179	1.84	42.06	12.77	12.61	10.60	9.04	8.43	3.49

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ๒.๒.2 แสดงผลการวิเคราะห์เปรียบเทียบการเกิดไฮโดรคาร์บอน
ของตัวอย่างการที่จุกเก็บตัวอย่างที่สอง

อุณหภูมิ, °ซ	H ₂ /CO	น้ำหนักคาร์บอน (%)			
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
242	2.79	59.6	9.4	19.2	11.8
211	2.87	48.6	7.9	23.6	19.9
181	2.94	55.4	3.8	20.6	20.2
241	1.84	54.4	9.5	21.4	14.7
211	1.82	48.3	7.1	23.4	21.2
179	1.84	50.0	4.9	23.7	21.4

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



เอกสารอ้างอิง

1. Morrell, C.E., et.al "Products from Hydrocarbon Synthesis"
Ind.Eng.Chem. 44(1952):2839-2843
2. Schroeder, W.C., Benson, E.E. & Field, J.H. in Unit Processes in Organic Synthesis Ch. 11, P.H. Groggins, Ed., McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1958
3. Dry, M.E. "The Sasol Route to Fuels" Chemtech, Dec 1982 :
744-750
4. Hoogendoorn, J.C. "Gasoline from Coal - The Pioneering South African Experience" Energy Progress 2(1), (1982):32-36
5. Storch, H.H., Golumbic, N. & Anderson, R.B. in The Fischer-Tropsch and Related Synthesis Wiley, New York, 1951
6. Satterfield, C.N., Huff, G.A. & Longwell, J.P. "Product Distribution from Iron Catalysts in Fischer-Tropsch Slurry Reactors" Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 21(3),(1982):465-470
7. Anderson, R.B., Catalysis, Vol.4, Ch. 1-3, P. Emmett, Ed., Reinhold, New York, 1956
8. Simbeck, D.R., Dickenson, R.L., & Moll, A.J. "Coal Liquefaction: Direct Versus Indirect - Making a Choice" Oil & Gas J. May 4, 1981:254-268
9. Lewis, W.K., Gilliland, E.R., & Bauer, W.C. "Characteristics of Fluidized Particles" Ind.Eng.Chem. 41(6), (1949):1104-1117

10. Bland and Davidson, "Petroleum Processing Handbook, McGraw - Hill book Company, 1967
11. Perry, R.H., & Chilton, C.H. in Chemical Engineers' Handbook, 5 th ed., Ch. 3, McGraw-Hill Kogakusha, 1973



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย