

การพัฒนาแบบจำลองสมดุลเคมีสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของบิวทาไดอีน จากการผลิตโอเลฟินส์



นายรัตนพงศ์ วงศ์พิมพ์รัมย์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

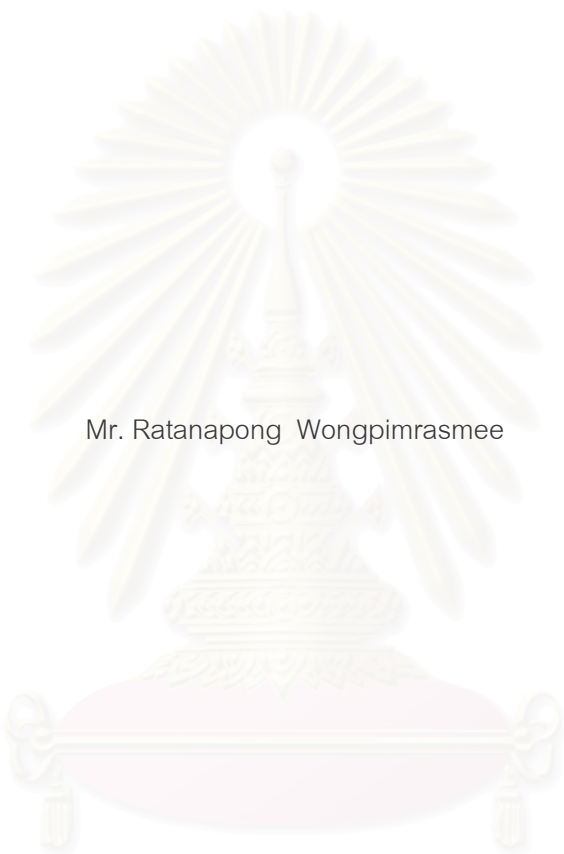
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-3232-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF EQUILIBRIUM MODEL FOR BUTADIENE HYDROGENATION
FROM OLEFINS PRODUCTION



Mr. Ratanapong Wongpimrasmee

สถาบันวิทยบริการ
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-14-3232-1

รัตน์พงศ์ วงศ์พิมพ์รัมย์ : การพัฒนาแบบจำลองสมดุลเคมีสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของบิวทาไดอีน
จากการผลิตโอเลฟินส์. (DEVELOPMENT OF EQUILIBRIUM MODEL FOR BUTADIENE
HYDROGENATION FROM OLEFINS PRODUCTION) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช
อ.ที่ปรึกษาร่วม: นายทศพร บุญยพิพัฒน์ จำนวนหน้า 74 หน้า. ISBN 974-14-3232-1.

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนผสมที่ประกอบด้วย 1,3 บิวทาไดอีน, ไฮโซบิวทีน
1-บิวทีน, 2-บิวทีน ไฮโซบิวเทน และนอร์มัลบิวเทน ได้คำนวณด้วยวิธีค่าพลังงานกิ๊บส์ต่ำสุด ณ อุณหภูมิ
และความดันของการผลิต แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่เหมาะสมมี 2 ลักษณะ ได้แก่ แบบจำลอง
ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของบิวทาไดอีนเป็นบิวทีน และบิวเทนตามลำดับ และแบบจำลองปฏิกิริยา
ไอโซเมอร์ไรเซชันต่อด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของบิวทาไดอีนเป็นบิวทีน และบิวเทนตามลำดับ
การคำนวณสัดส่วนการเกิดปฏิกิริยาของบิวทาไดอีน สัดส่วนการผลิตบิวทีนรวม และบิวเทนรวมได้ผล
ใกล้เคียงกับผลการผลิตภายใต้สภาวะเดียวกัน

การเกิดปฏิกิริยาของบิวทาไดอีนเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนผสม
บิวทาไดอีนเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ เมื่ออัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนผสมมีค่าใกล้เคียงตาม
อัตราส่วนทางทฤษฎีสำหรับปฏิกิริยาบิวทาไดอีนเป็นบิวทีน การเลือกเกิดบิวทีนและบิวเทน ได้คำนวณ
จากการปรับสัดส่วนของขนาดปริมาณบิวทีน และบิวเทนที่เปลี่ยนไปตามลำดับ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ
ไฮโดรเจนต่อไฮโดรคาร์บอนผสม การเลือกเกิดบิวทีนจะลดลง ในขณะที่การเลือกเกิดบิวเทนเพิ่มขึ้น
แบบเอ็กโพเนนเชียล และการเลือกเกิดบิวเทนเพียงอย่างเดียวเกิดขึ้นได้ เมื่ออัตราส่วนไฮโดรเจนต่อ
ไฮโดรคาร์บอนผสม มีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนทางทฤษฎีสำหรับปฏิกิริยาบิวทาไดอีนเป็นบิวเทน

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2548

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4571486621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: BUTADIENE / BUTANE / BUTENE / HYDROGENATION / OLEFINS

RATANAPONG WONGPIMRASMEE: DEVELOPMENT OF EQUILIBRIUM MODEL FOR BUTADIENE HYDROGENATION FROM OLEFINS PRODUCTION. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. DEACHA CHATSIRIWECH, Ph.D., THESIS COADVISOR : TOASAPORN BOONYAPIPAT, 74 pp. ISBN 974-14-3232-1.

Hydrogenation of mixed C_4 's containing 1,3 butadiene, i-butene, 1-butene, 2-butenes, i-butane and n-butane, was estimated by minimization of Gibbs free energy under actual operating pressure and temperature. Two approximate reactor models were hydrogenation of butadiene to butenes and butanes consecutively (HH), and isomerization of 1 – butene to 2 – butenes followed by hydrogenation of butadiene to butenes and butane respectively (IHH). The estimated of butadiene conversion and yields of butenes and butanes were quite agreed with the corresponding results obtained from actual operation.

Butadiene conversion was improved by increase in hydrogen to feed ratio. The complete conversion could be achieved the theoretical hydrogen to feed ratio for hydrogenation of butadiene to butenes. Selectivities of butenes and butanes were estimated by normalizing magnitude of butene and butane amounts changed respectively. With increase in hydrogen to feed ratio, the selectivity of butenes decreased, whereas the other increased exponentially. The selectivity of butanes reached unity at the theoretical hydrogen to feed ratio for hydrogenation of butadiene to butanes.

Department Chemical Engineering
Field of study Chemical Engineering
Academic year 2005

Student's signature.....
Advisor's signature.....
Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ผู้จัดทำวิทยานิพนธ์ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช ที่กรุณาให้ความเอาใจใส่ และให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์สำหรับงานวิจัยนี้ ด้วยดีตลอดมา

ขอขอบคุณประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ คือ นายทศพร บุญยพิพัฒน์, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิริรุ่ง ปรีชานนท์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วงศ์ ปวราจารย์ สำหรับความช่วยเหลือ ตั้งแต่การตรวจสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์ ตลอดจนข้อเสนอแนะต่าง ๆ ในงานวิจัย

สุดท้าย ขอขอบคุณครอบครัว และเพื่อนร่วมชั้นเรียนที่ช่วยสนับสนุนและเป็นกำลังใจด้วยดีตลอดมา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

| | หน้า |
|--|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ..... | ช |
| สารบัญภาพ..... | ฉ |
| สารบัญตาราง..... | ญ |
| สัญลักษณ์และอักษรย่อ..... | ฎ |
| บทที่ | |
| 1. บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... | 3 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 3 |
| 2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 4 |
| 2.1 โครงสร้างและปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของบิวทาไดอิน..... | 4 |
| 2.2 ปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน..... | 7 |
| 2.3 การคำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยสภาวะสมดุลเคมี..... | 9 |
| 2.4 พลังงานเสรีที่สถานะมาตรฐานและการคำนวณ..... | 10 |
| 2.5 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อ ΔG° และ K..... | 13 |
| 2.6 สมดุลของปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยา..... | 15 |
| 2.7 ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง..... | 19 |
| 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 21 |
| 3. วิธีดำเนินการวิจัย..... | 23 |
| 3.1 การจำลองระบบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน 1, 3 บิวทาไดอิน..... | 24 |
| 3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย..... | 25 |
| 3.3 การสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันจากโปรแกรม Simulation | 26 |
| 3.4 การวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณ..... | 28 |

| บทที่ | ซี | หน้า |
|---|----|------|
| 3.5 การคำนวณหา Hydrogen Minimum ratio..... | | 29 |
| 4. ผลการวิเคราะห์ข้อมูล..... | | 32 |
| 4.1 การวิเคราะห์ข้อมูลและปฏิกิริยาของบิวทาไดอิน..... | | 34 |
| 4.2 การวิเคราะห์ข้อมูลจากการผลิตของโรงงานเปรียบเทียบกับการคำนวณ..... | | 32 |
| 4.3 การวิเคราะห์ค่า Yield ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน จากการผลิตของโรงงาน เปรียบเทียบกับการคำนวณ..... | | 38 |
| 4.4 การศึกษาผลของ Residence times กับ Yieldของสารประกอบในปฏิกิริยา ไฮโดรจิเนชัน..... | | 43 |
| 4.5 การศึกษาผลของ Residence times กับ Yieldของสารประกอบในปฏิกิริยา ไฮโดรจิเนชัน..... | | 51 |
| 5. สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ..... | | 59 |
| รายการอ้างอิง..... | | 61 |
| ภาคผนวก..... | | 63 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... | | 74 |

สารบัญญภาพ

ณ

ภาพประกอบ

หน้า

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | โรงงานปิโตรเคมีของประเทศไทย..... | 1 |
| 1.2 | กระบวนการผลิต Butadiene Hydrogenation Unit (BHU)..... | 2 |
| 2.1 | การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน..... | 5 |
| 2.2 | การเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอริไรเซชัน..... | 9 |
| 4.1 | ความสัมพันธ์ของ Butadiene conversion กับ Hydrogen ratio จากข้อมูลของ กระบวนการผลิตของโรงงาน..... | 32 |
| 4.2 | ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ บิวทีน กับ Hydrogen ratio จากข้อมูลของ กระบวนการผลิตของโรงงาน..... | 33 |
| 4.3 | ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ บิวเทน กับ Hydrogen ratio จากข้อมูลของ กระบวนการผลิตของโรงงาน..... | 35 |
| 4.4 | ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ บิวทีน และ บิวเทน กับ Hydrogen ratio จากข้อมูลของกระบวนการผลิตของโรงงาน..... | 35 |
| 4.5 | ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ บิวเทน กับ Hydrogen ratio จากข้อมูลของ กระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่าง ๆ..... | 39 |
| 4.6 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ 1 – Butene กับ Hydrogen ratio..... | 40 |
| 4.7 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Cis - 2 – Butene กับ Hydrogen ratio..... | 40 |
| 4.8 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Trans - 2 – Butene กับ Hydrogen ratio..... | 41 |
| 4.9 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ n – Butane กับ Hydrogen ratio..... | 42 |
| 4.10 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Butane กับ Hydrogen ratio..... | 43 |
| 4.11 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Butane กับ Hydrogen ratio..... | 45 |
| 4.12 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Iso Butane กับ Hydrogen ratio..... | 45 |
| 4.13 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ N-Butane กับ Hydrogen ratio..... | 46 |
| 4.14 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ N - Butane กับ Hydrogen..... | 46 |
| 4.15 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ 1 - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 47 |
| 4.16 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ 1 - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 47 |
| 4.17 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Iso - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 48 |
| 4.18 | ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Iso - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 48 |

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ญ

| ภาพประกอบ | หน้า |
|--|------|
| 4.19 ความสัมพันธ์ของค่า Yield Trans 2 - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 49 |
| 4.20 ความสัมพันธ์ของค่า Yield Trans 2 - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 49 |
| 4.21 ความสัมพันธ์ของค่า Yield Cis 2 - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 50 |
| 4.22 ความสัมพันธ์ของค่า Yield Cis 2 - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 50 |
| 4.23 ความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ Iso Butane กับHydrogen ratio..... | 53 |
| 4.24 ความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ Iso-Butene กับ Hydrogen ratio..... | 53 |
| 4.25 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ N-Butane กับHydrogen ratio..... | 54 |
| 4.26 ความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ N-Butane กับ Hydrogen ratio..... | 54 |
| 4.27 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ 1-Butene กับHydrogen ratio..... | 55 |
| 4.28 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity 1 - Butane กับ Hydrogen ratio..... | 55 |
| 4.29 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity Iso - Butene กับ Hydrogen ratio..... | 56 |
| 4.30 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Iso-Butene กับ Hydrogen ratio | 56 |
| 4.31 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Trans 2-Butene กับ Hydrogen ratio..... | 57 |
| 4.32 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Trans 2-Buteneกับ Hydrogen ratio | 57 |
| 4.33 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Cis 2 -Butene กับ Hydrogen ratio..... | 58 |
| 4.34 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Cis 2 – Butene กับ Hydrogen ratio..... | 58 |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

๘

| ตาราง | หน้า |
|---|------|
| 2.1 Physical properties ของไฮโดรคาร์บอน..... | 4 |
| 2.2 Gibbs free energy ของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ที่อุณหภูมิ 60 °C..... | 6 |
| 2.3 Gibbs free energy ของปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน ที่อุณหภูมิ 25 °C..... | 8 |
| 2.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับกระบวนการต่าง ๆ ในอุตสาหกรรม..... | 19 |
| 2.5 สารที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพในกระบวนการต่าง ๆ | 21 |



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สัญลักษณ์และอักษรย่อ

สัญลักษณ์

| | |
|--------------------|--|
| ΔG° | พลังงานเสรีมาตรฐานของปฏิกิริยา, แคลอรี/โมล |
| ΔG_f° | พลังงานเสรีมาตรฐานของการเกิดสารประกอบ i |
| ΔG_f | พลังงานเสรีกิบส์ ของการเกิดที่สถานะมาตรฐานก๊าซอุดมคติที่ 25° C |
| ΔH_f | ความร้อนของการเกิด, แคลอรี/โมล |
| ΔH_f° | ความร้อนของการเกิดมาตรฐาน, แคลอรี/โมล |
| ΔH_r | ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา, แคลอรี/โมล |
| S_r° | เอนโทรปี ของปฏิกิริยา |
| MW | น้ำหนักโมเลกุล IUPAC |
| NBP | จุดเดือดปกติ, เคลวิน |
| C_p^* | ความจุความร้อนก๊าซอุดมคติ 25° C, กิโลจูล/ (กิโลโมล.เคลวิน) |
| C | ความเข้มข้น |
| H | เอนทัลปี, แคลอรี/โมล |
| R | ค่าคงที่ของก๊าซ (8.3144 จูล / กรัม-โมล-เคลวิน) |
| K | ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา |
| K_C | ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาในเทอมของความเข้มข้น |
| T | อุณหภูมิ |
| k | ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา |
| n | จำนวนโมลสำหรับองค์ประกอบ |
| ν | สัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์ |
| f | ฟิวกซิตี |
| C | ความเข้มข้น |
| a | แอกติวิตี |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

อุตสาหกรรมปิโตรเคมีในปัจจุบัน เป็นธุรกิจที่ต้องแข่งขันในตลาดโลกการเปิดเสรีทางการค้าทำให้การแข่งขันรุนแรงขึ้นผู้ผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีในไทยจำเป็นต้องปรับเปลี่ยนกลยุทธ์ เพื่อให้แข่งขันกับผู้ผลิตจากประเทศอื่น ๆ ได้ การวิจัยพัฒนาด้าน นวัตกรรมเพื่อเพิ่มมูลค่าของผลิตภัณฑ์ การพัฒนาด้านเทคโนโลยีกระบวนการผลิต เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ รวมถึงการปรับปรุงกระบวนการผลิตในหน่วยผลิตของโรงงาน และการนำเทคนิคการบริหารจัดการสมัยใหม่มาปรับใช้อย่างเหมาะสมก็มีส่วนสำคัญอย่างยิ่ง เพื่อให้บริษัทต่าง ๆ สามารถแข่งขันและอยู่รอดในธุรกิจได้

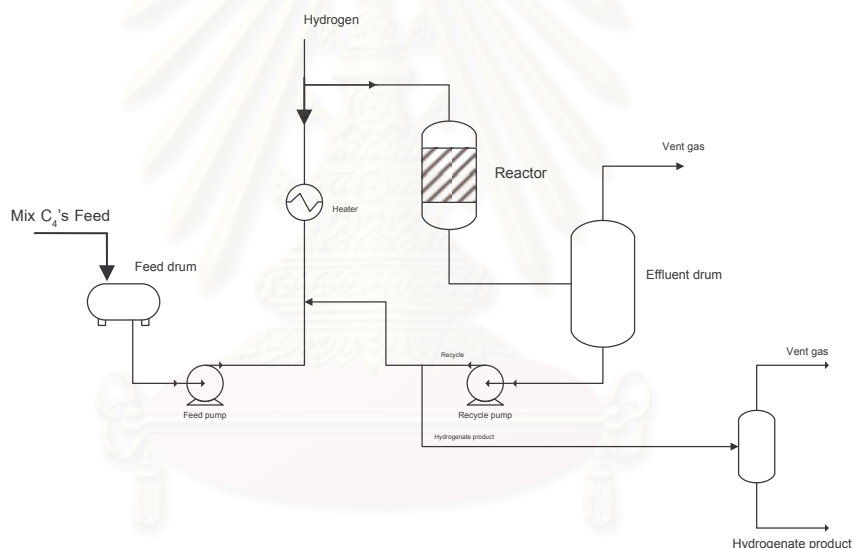


รูปที่ 1.1 โรงงานปิโตรเคมีของประเทศไทย

โรงโเลฟินส์ ที่ใช้วัตถุดิบคือแนฟทา(Naphtha), แนฟทาชนิดระเหยง่าย (Light Naphtha) จากโรงกลั่นน้ำมัน ก๊าซโซลีนธรรมชาติ (Natural gasoline) , ก๊าซปิโตรเลียมเหลว (Liquid Petroleum) และแรฟฟินาท (Raffinate) จะมีผลิตภัณฑ์หลัก คือ เอทิลีน และโพรพิลีน นอกจากนั้นยังได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้อื่นๆจากกระบวนการผลิตคือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนผสมที่มีคาร์บอน 4 อะตอม (Mixed C₄'s), ไพโรไลซิส ก๊าซโซลีน , แครกเกอร์ บอททอม (Cracker Bottom) และ เทลก๊าซ (Tail gas), ไฮโดรเจน (Hydrogen), อีเทน (Ethane), โพรเพน (Propane)

ผลิตภัณฑ์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนผสมที่มีคาร์บอน 4 อะตอม (Mixed C₄'s) ที่ได้จากการกระบวนการผลิตของโรงโหลาปิโตรเลียม จะมีบิวทาไดอีน (1,3 Butadiene) อยู่ในช่วงปริมาณ 40-45 wt% ซึ่ง บิวทาไดอีนจะเป็น ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่เสถียรเนื่องจากมีพันธะคู่ในโครงสร้างเคมี ทำให้มีโอกาสเกิดเป็นโพลีเมอร์ ได้ง่ายในสภาวะที่เหมาะสม

หน่วยผลิต Butadiene Hydrogenation Unit เป็นหน่วยผลิตของโรงโหลาปิโตรเลียม โดยมีจุดมุ่งหมายที่จะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของบิวทาไดอีน ที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking) เพื่อเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงขึ้น เช่น 1- บิวทีน , 2 - บิวทีน และ บิวเทน โดยการใช้ไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์ 99.9 % volume เข้าทำปฏิกิริยากับบิวทาไดอีน และใช้พาลาเดียม (Pd) บน Alumina ball เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 1.2 กระบวนการผลิต Butadiene Hydrogenation Unit (BHU)

จากรูปที่ 1.2 Feed ของ Mixed C₄'s ในสภาวะของเหลวจะถูกส่งเข้า Feed drum และจะถูกเพิ่มความดัน เพื่อส่งเข้าเครื่องปฏิกรณ์เคมี โดยมีไฮโดรเจนบริสุทธิ์เข้าทำปฏิกิริยากับ Mixed C₄'s โดยที่ภายในเครื่องปฏิกรณ์จะบรรจุด้วยพาลาเดียม บน Alumina ball ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และระบบจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว เกิดเป็นผลิตภัณฑ์เป็นกลุ่มของสารประกอบบิวทีนและบิวเทน ผลิตภัณฑ์จะถูกส่งกลับไปเป็น Diluent ของ Feed และบางส่วนจะถูกส่งเข้าถังเก็บผลิตภัณฑ์

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

การพัฒนาแบบจำลองหน่วยการผลิต Butadiene Hydrogenation แบบสมมูลเคมี เพื่อใช้ประมาณผลของปริมาณไฮโดรเจนต่อการเกิดผลิตภัณฑ์บิวทีนและบิวเทน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาสมมูลเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยา Butadiene Hydrogenation โดยใช้ข้อมูลจากหน่วยผลิต ของโรงโกลีฟินส์ เพื่อหาแบบจำลองกระบวนการ

1.3.2 ศึกษาผลกระทบของปริมาณ ไฮโดรเจน ต่อการเกิด บิวทีนและบิวเทนที่สภาวะต่างๆ ของกระบวนการผลิต

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้แบบจำลองที่สามารถประมาณการเกิดปฏิกิริยาเคมีของ Butadiene Hydrogenation Unit

1.4.2 สามารถปรับปริมาณไฮโดรเจนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับการผลิต บิวทีนและบิวเทน ตามต้องการ

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

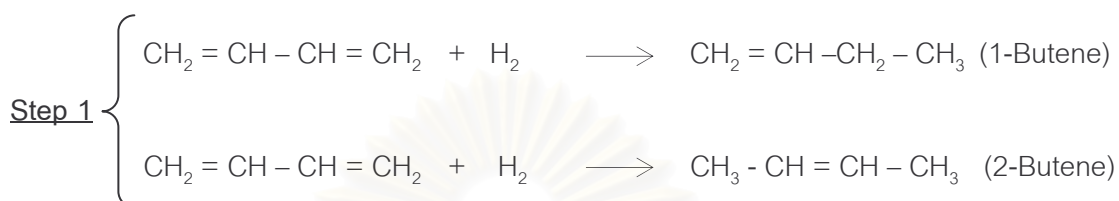
2.1 โครงสร้างและปฏิกิริยาไฮโดรคาร์บอนชั้นของบิวทาไดอีน

บิวทาไดอีน (1,3 Butadiene) เป็นไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว มีสถานะเป็นแก๊ส และเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ชนิดหนึ่งของกระบวนการ Steam Cracking ของเนฟทา หรือแก๊สออยล์ ซึ่งอยู่ในส่วนกลั่นที่เรียกว่า สารประกอบไฮโดรคาร์บอนผสมที่มีคาร์บอน 4 อะตอม (Mix C₄'s) ในขณะที่ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ใน Mix C₄'s ได้แก่ กลุ่มของสารประกอบ บิวทีน และบิวเทน ดังตารางที่ 2.1

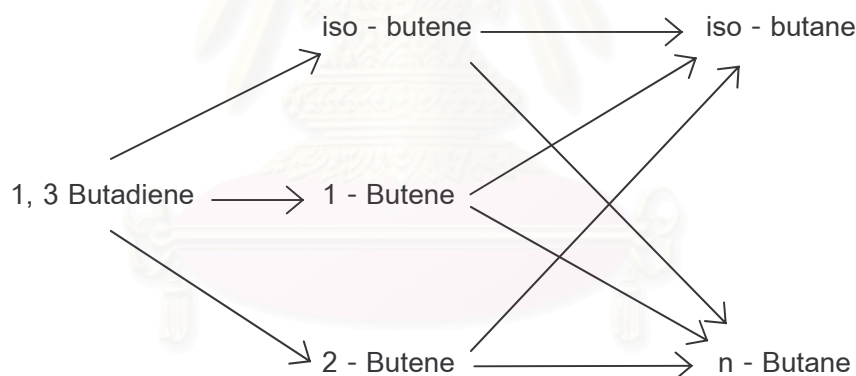
ตารางที่ 2.1 Physical properties ของไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 25°C

| Component | MW | NBP (K) | ΔH_f KJ/mol | ΔG_f KJ/mol |
|---|-------|------------|------------------------|------------------------|
| N-Butane (<i>n</i> -C ₄ H ₁₀) | 58.12 | 272.7 | -126.15 | -17.15 |
| Iso-Butane (<i>i</i> -C ₄ H ₁₀) | 58.12 | 261.4 | -134.52 | -20.88 |
| Iso-Butene (<i>i</i> -C ₄ H ₈) | 56.11 | 266.3 | -16.90 | 58.07 |
| 1-Butene (<i>1</i> -C ₄ H ₈) | 56.11 | 266.9 | -0.13 | 71.30 |
| Cis-2-Butene (CB-2) | 56.11 | 276.9 | -6.99 | 65.86 |
| Trans-2-Butene (TB-2) | 56.11 | 274.0 | -11.17 | 62.97 |
| Butadiene (BD) | 54.09 | 268.7 | 110.16 | 150.67 |
| Hydrogen | 2.016 | 20.4 | 0 | 0 |

บิวทาไดอีน (1,3 Butadiene) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งมีพันธะคู่ 2 พันธะ โดยที่ไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับบิวทาไดอีน เป็น บิวทีน และบิวเทน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการ Hydrogenate บิวทาไดอีน แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ



พิจารณาจากรูป



รูปที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

จากรูปที่ 2.1 บิวทาไดอีนจะเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ไปเป็นผลิตภัณฑ์ในกลุ่มอัลคีน คือ Iso - Butene, 1 - Butene, 2 - Butene และเมื่อมีปริมาณไฮโดรเจนในระบบเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์กลุ่มอัลคีน ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของอัลเคนคือ N - Butene และ Iso - Butane

จากข้อมูลของการผลิตที่อุณหภูมิ 60 – 90 °C บิวทาไดอีนสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ โดยพิจารณาค่า Gibbs free energy ดังแสดงในตารางที่ 2.2 โดยเมื่อพิจารณาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K) ซึ่งมีค่ามากกว่า 10^{11} ในแต่ละปฏิกิริยา จึงสามารถที่จะประมาณได้ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางเดียว โดยไม่เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

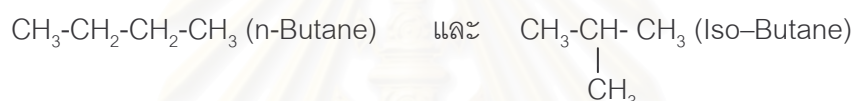
ตารางที่ 2.2 Gibbs free energy ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ที่อุณหภูมิ 60 °C

| ปฏิกิริยาเคมี | ΔG° (kJ/mol) | K |
|---|------------------------------|--------------------------|
| 1,3 Butadiene + H ₂ \longrightarrow 1-Butene | -75.683 | 7.44065×10^{11} |
| 1,3 Butadiene + H ₂ \longrightarrow Cis - 2- Butene | -80.935 | 4.9595×10^{12} |
| 1,3 Butadiene + H ₂ \longrightarrow Trans - 2-Butene | -83.691 | 1.34197×10^{13} |
| 1,3 Butadiene + H ₂ \longrightarrow Iso -Butene | -88.48 | 7.56736×10^{13} |
| 1-Butene + H ₂ \longrightarrow Iso -Butane | -87.17 | 4.71474×10^{13} |
| 1-Butene + H ₂ \longrightarrow N-Butane | -83.968 | 1.48318×10^{13} |
| Cis - 2-Butene + H ₂ \longrightarrow Iso-Butane | -81.922 | 7.08367×10^{12} |
| Cis - 2- Butene + H ₂ \longrightarrow N-Butane | -78.72 | 2.2284×10^{12} |
| Trans - 2 -Butene + H ₂ \longrightarrow Iso -Butane | -79.162 | 2.61412×10^{12} |
| Trans - 2- Butene + H ₂ \longrightarrow N-Butane | -75.96 | 8.22358×10^{11} |
| Iso -Butene + H ₂ \longrightarrow Iso -Butane | -74.373 | 4.6358×10^{11} |
| Iso -Butene + H ₂ \longrightarrow N-Butane | -71.171 | 1.45834×10^{11} |

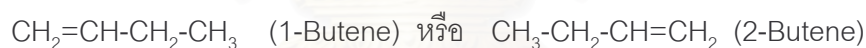
2.2 ปฏิกริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization)

เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์โดยมีการจัดตัวของอะตอมใหม่ภายในโมเลกุลและจำนวนอะตอมในโมเลกุลยังคงเดิม เช่น 1-Butene เปลี่ยนไปเป็น 2-Butene หรือกลับกัน การที่สารอินทรีย์ทั่วไปมีสูตรโมเลกุลเหมือนกันแต่มีสูตรโครงสร้างต่างกันเป็นพื้นฐานเกี่ยวกับไอโซเมอริซึม (Isomerism) เรียกสารเหล่านั้นว่าเป็นไอโซเมอร์กันและกัน

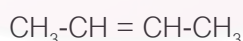
เมื่อสารสองสารหรือมากกว่าสองสารต่างมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน แต่การจัดเรียงตัวหรือตำแหน่งการจับกันของอะตอมต่างกัน เช่น C_4H_{10} อาจเป็นได้สองสาร ซึ่งมีโครงสร้างต่างกันดังนี้



อัลคีนก็สามารถมีไอโซเมอร์แบบโครงสร้างได้ เช่น Butene (C_4H_8) อาจมีโครงสร้างเป็นโซ่ตรงโดยให้พันธะคู่อยู่ระหว่างคาร์บอนที่หนึ่งและที่สองดังนี้



หรือให้พันธะคู่อยู่ระหว่างคาร์บอนที่มีตำแหน่งกลาง



นั่นคือสารอินทรีย์อาจมีไอโซเมอริซึมแบบ ซีส (Cis) และทรานส์ (Trans) ได้ ถ้าโมเลกุลนั้นมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน - คาร์บอนหนึ่งคู่หรือมากกว่าหนึ่งคู่ เช่น

CIS-2-Butene



Trans-2-Butene



โมเลกุลทั้งสองต่างกันเพราะมี H ทั้งสองหรือหมู่ CH_3 ทั้งสองหมู่ อยู่ข้างเดียวกันของพันธะคู่ เรียกโครงสร้างที่มีหมู่เหมือนกันสองหมู่อยู่ข้างเดียวกันว่า ซีส (Cis) ส่วนโครงสร้าง มี Hydrogen ทั้งสองอยู่คนละข้างของพันธะคู่ เรียกโครงสร้างนี้เป็นแบบ Trans จึงเป็น Cis-Trans ไอโซเมอร์กัน

ถ้าต้องการทำให้โครงสร้างทั้งสองเหมือนกัน กล่าวคือ เปลี่ยนจาก ซีส (Cis) เป็นทรานส์ (Trans) หรือเปลี่ยนจากทรานส์เป็นซีส จะต้องหมุนหมู่ $\text{CH}-\text{CH}_3$ รอบพันธะ $\text{C}=\text{C}$ เท่ากับ 180°

การหมุนพันธะในลักษณะนี้จะต้องทำลาย π - Bond ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง จึงต้องใช้พลังงานมาก และโดยปกติพลังงานจากการชนกันระหว่างโมเลกุลไม่เพียงพอ ที่จะสลาย Bond ดังนั้นไอโซเมอร์แบบซีส - ทรานส์ จึงต่างเป็นไอโซเมอร์ที่เสถียร

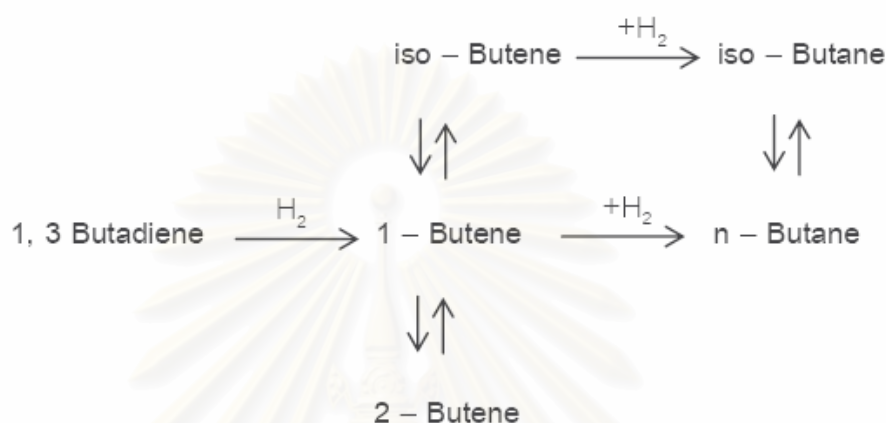
ในส่วนของปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน ที่สามารถเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 25°C เมื่อพิจารณาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K) เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน พบว่ามีค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาน้อยกว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมาก ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 Gibbs free energy ของปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน ที่อุณหภูมิ 25°C

| ปฏิกิริยาเคมี | | ΔG° (kJ/mol) | ΔH_f (kJ/mol) | K |
|------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|----------|
| N-Butane | —————> Iso - Butane | -3.73 | -0.8370 | 4.5064 |
| 1 - Butene | —————> Iso - Butene | -13.23 | -16.77 | 210.3768 |
| Cis -2- Butene | —————> Iso - Butene | -7.79 | -9.91 | 23.3247 |
| Trans -2- Butene | —————> Iso - Butene | -4.90 | -5.73 | 7.2506 |
| 1 - Butene | —————> Cis -2- Butene | -5.44 | -6.86 | 8.9862 |
| 1 - Butene | —————> Trans -2- Butene | -8.33 | -11.04 | 28.8511 |
| Cis -2-Butene | —————> Trans -2- Butene | -2.89 | -4.18 | 3.2106 |

จากรูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนแรกคือ 1,3 Butadiene จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นกลุ่มอัลคีนคือ Iso - Butene , 1- Butene และ Cis 2 - Butane , Trans 2 - Butane ขณะเดียวกันในกลุ่มของอัลคีน ก็จะสามารถเกิดปฏิกิริยา

ไอโซเมอร์ไรเซชัน เปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในกลุ่มได้ และเมื่อ 1,3 Butadiene เกิดการ Hydrogenated เกือบหมดแล้ว กลุ่มของอัลซีน ก็จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน เปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นกลุ่มของอัลเคน คือ N - Butane และ Iso - Butane ในที่สุด



รูปที่ 2.2 การเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน (Isomerization)

2.3 การคำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยสภาวะสมดุลเคมี [2]

การศึกษาสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาเคมีมีความสำคัญมากกับวิศวกรเคมี ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เพื่อผลิตสารเคมี สารปิโตรเคมีและโพลีเมอร์ ความรู้เกี่ยวกับเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยามีความสำคัญ ขอบเขตสูงสุดของปฏิกิริยาควบคุมโดยสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ การเปลี่ยน (Conversion) สูงสุดของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์สำหรับปฏิกิริยาใด ๆ ที่อุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของสารป้อนที่กำหนดไว้ คำนวณได้เป็นไปตามกฎเทอร์โมไดนามิกส์ ที่ภาวะหนึ่งมันเป็นไปได้ที่จะได้ค่าการเปลี่ยนสูงกว่าค่าที่คำนวณโดยสมดุลเคมี ดังนั้น การคำนวณนี้เป็นเครื่องมือออกฉันทองเพื่อหาว่า

- 1) ปฏิกิริยาเฉพาะนั้นมีศักยภาพในการใช้งานเชิงอุตสาหกรรม
- 2) เพื่อคำนวณหาขีดจำกัดของการเกิดปฏิกิริยา

เครื่องปฏิกรณ์เคมีชุดหนึ่งทำงานเป็นเครื่องปฏิกรณ์สมดุล อย่างไรก็ตาม เครื่องปฏิกรณ์ส่วนใหญ่ทำงานที่เวลาที่สารอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (Residence time) ไม่เพียงพอที่จะถึงสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ และปฏิกิริยาเหล่านั้นเป็นแบบอัตราเร็วควบคุม (Rate-controlled) ดังนั้น เครื่องปฏิกรณ์เหล่านี้จะออกแบบอาศัยหลักการของจลนพลศาสตร์และวิศวกรรมปฏิกิริยา

มากกว่าหลักการสมดุล อย่างไรก็ตาม ในการคำนวณจำเป็นต้องกำหนดช่วงของสภาวะทำงาน ในช่วงที่มีค่าการเปลี่ยนที่เหมาะสมเกิดขึ้น

2.4 พลังงานเสรีที่สถานะมาตรฐานและการคำนวณ

พิจารณาปฏิกิริยาเคมี



นิยามของพลังงานเสรีมาตรฐานคือ ที่ความดันคงที่พลังงานเสรีมาตรฐานขึ้นกับอุณหภูมิเท่านั้น และไม่เป็นฟังก์ชันกับส่วนประกอบ สำหรับปฏิกิริยาใด ๆ

$$\Delta G^\circ = \sum_i v_i G_i^\circ$$

ซึ่งหมายความว่า ใช้กฎการรวมเหมือนกับที่ประยุกต์กับการคำนวณความร้อนของปฏิกิริยา

$$\Delta H_r^\circ = \underbrace{\sum n_p \Delta H_f^\circ}_{\text{Products}} - \underbrace{\sum n_R \Delta H_f^\circ}_{\text{Reactants}} = \sum_i v_i H_i^\circ$$

และเอนโทรปี (s) ของปฏิกิริยา

$$\Delta S_r^\circ = \underbrace{\sum n_p S_p^\circ}_{\text{Products}} - \underbrace{\sum n_R S_R^\circ}_{\text{Reactants}} = \sum_i v_i S_i^\circ$$

ในที่นี้ ΔG_f° อาจเรียกว่า พลังงานเสรีมาตรฐานของการเกิดสารประกอบ i และรูปแบบอีกรูปแบบหนึ่งของสมการ (1) คือ

$$\Delta G^\circ = \underbrace{\sum n_p \Delta G_f^\circ}_{\text{Products}} - \underbrace{\sum n_R \Delta G_f^\circ}_{\text{Reactants}} \quad (2)$$

ค่าพลังงานเสรีการเกิด (Free-energy of formation) มักแสดงเป็นตารางค่า แต่พลังงานเสรีมาตรฐานเป็นสมบัติที่พัฒนามาจากการประยุกต์ของสมการนิยาม สำหรับพลังงานเสรีคำนวณที่อุณหภูมิคงที่และความดันสถานะมาตรฐาน แสดงค่าสำหรับพลังงานเสรีมาตรฐานเหมือนกับความร้อนการเกิดและเอนโทรปี

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

สมการนี้สามารถทำให้ง่ายโดยการประยุกต์ความสัมพันธ์ว่า

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{หรือ} \quad \Delta S^\circ = -\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}$$

การรวมกันของความสัมพันธ์นี้กับสมการ (3) ให้

$$\Delta H^\circ = -RT^2 \frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}{dT} \quad (4)$$

สมการนี้สามารถใช้คำนวณ ΔG° ได้ วิธีการอีกวิธีหนึ่งในการหาพลังงานเสรีมาตรฐานคือ โดยใช้ฟังก์ชันพลังงานเสรีกล่าว

ดังนั้น พลังงานเสรีมาตรฐานสามารถคำนวณด้วยวิธีการต่าง ๆ

- 1) โดยสมการ (3)
- 2) โดยค่าจากตารางของพลังงานเสรีการเกิด หรือ
- 3) โดยการคำนวณใช้สมการ (4)

ค่าคงที่สมดุล

จากกฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์ สำหรับปฏิกิริยาเคมีดังสมการ (1) เขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= rG_R^\circ + sG_S^\circ - pG_P^\circ - qG_Q^\circ \\ &= -RT \ln K \end{aligned}$$

ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ กล่าวถึงภาวะสำหรับสมดุลเคมี ค่าคงที่สมดุลนิยามดังนี้

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

ค่าคงที่สมดุลในเทอมของความเข้มข้นที่สมดุลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ของปฏิกิริยา (1) คือ

$$K_C = \frac{C_R^r C_S^s}{C_P^p C_Q^q} \quad (5)$$

กรณีค่าคงที่สมดุลในเทอมของ activity ที่สมดุลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์คือ

$$K = \frac{a_R^r a_S^s}{a_P^p a_Q^q} \quad (6)$$

กำหนดให้ฟิวกาซิตีสถานะมาตรฐานของสารบริสุทธิ์สามารถเท่ากับ 1 ดังในกรณีสำหรับก๊าซ

$$K = \frac{f_R^r f_S^s}{f_P^p f_Q^q} \quad (7)$$

การตรวจสอบสมการ (6) หรือ (7) เพื่อแสดงว่าสำหรับปฏิกิริยาสุทธิที่ดำเนินไปทางขวามือ ค่าคงที่สมดุลต้องมีค่ามากกว่า 1 ซึ่งต้องการ ΔG° เป็นลบ ถ้าของผสมของสารบริสุทธิ์ P และ Q ทำปฏิกิริยากัน และเกิด R และ S เป็นปริมาณเล็กน้อย กรณีนี้ค่าสมดุลมีค่าน้อยในทางตรงกันข้าม ปฏิกิริยาสุทธิจะดำเนินไปทางซ้ายมือถ้าค่าคงที่สมดุลมีค่าน้อยกว่า 1 นั่นคือ ΔG° ต้องเป็นบวก ดังนั้น ข้อกำหนดคือ ΔG° เป็นลบสำหรับปฏิกิริยาเกิดขึ้นเอง

ค่าคงที่สมดุล สามารถคำนวณจากสมการ

$$\int d(\ln K) = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad (8)$$

2.5 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อ ΔG° และ K

ผลของอุณหภูมิต่อพลังงานเสรีที่ความดันคงที่ให้ไว้โดยสมการ (4) และเขียนในพจน์ของค่าคงที่สมดุลในสมการ (8)

สำหรับกรณีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเล็กน้อย ΔH° จะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ดังนั้นสมการ (8) ที่อินทิเกรต

$$\int_{K_1}^{K_2} d(\ln K) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (9)$$

สมการ (8) และ (9) แสดงว่า ค่าคงที่สมดุลจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ถ้า ΔH° เป็นลบ ยกตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาคายความร้อน ในทางตรงกันข้าม ค่าคงที่สมดุลจะเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มอุณหภูมิ ถ้า ΔH° เป็นบวก ยกตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาดูดความร้อน ในการนี้มีความสำคัญในการกำหนดระดับอุณหภูมิซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้น

ส่วนใหญ่ความร้อนของปฏิกิริยาไม่สามารถสมมติคงที่ในช่วงอุณหภูมิตั้งที่พิจารณา ดังนั้น สมการสำหรับความร้อนของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิหนึ่งถูกสร้างให้เป็นฟังก์ชันโพลิโนเมียลสำหรับความจุความร้อนของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p^* dT \quad (10)$$

$\Delta H_{T_0}^\circ$ = การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่อุณหภูมิ T_0

ตัวอย่าง

$$C_p^* = A + BT + CT^2$$

$$\Delta A = \sum_{\text{Products}} n_i A_i - \sum_{\text{Reactants}} n_i A_i$$

และในทำนองเดียวกัน สำหรับ $\Delta B, \Delta C$ ต่อมา

$$\Delta H_T^o = \Delta H_o + \Delta AT + \Delta B \frac{T^2}{2} + \Delta C \frac{T^3}{3} \quad (11)$$

$$\Delta H_o = \Delta H_{T_o}^o - \Delta AT_o - \Delta B \frac{T_o^2}{2} - \Delta C \frac{T_o^3}{3}$$

ซึ่งคำนวณได้เมื่อให้ข้อมูลเอนทัลปีหนึ่งจุด การแทนที่เข้าในสมการ (8) และแก้สมการจะได้

$$\ln K = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta A}{R} \ln T + \frac{\Delta B}{2R} T + \frac{\Delta C}{6R} T^2 + \text{Constant} \quad (12)$$

ค่าคงที่สามารถได้โดยการแก้สมการ (12) สำหรับค่า K ที่ทราบค่า สมการคล้ายคลึงกันนี้สามารถเขียนสำหรับ ΔG^o โดยการคูณสมการ (12) ด้วย $-RT$

ผลของความดันต่อค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิคงที่สามารถคำนวณได้โดยการคำนึงว่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีเนื่องจากความดัน คือ $dG = VdP$ เนื่องจากพลังงานเสรีเป็นฟังก์ชันสถานะ ดังนั้นกระบวนการซึ่งสารตั้งต้นที่ความดัน P_1 สามารถลดรูปไปยังความดันใด ๆ P และทำปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์สามารถเพิ่มไปยังความดัน P_2 การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีสำหรับปฏิกิริยาคำนวณดังนี้

$$\Delta G = \sum_P \int_P^{P_2} VdP + \sum_{P_1}^P \int VdP \quad (13)$$

Products Reactants

ไม่ว่ากำหนดความดัน P ค่าใด ๆ จะได้ผลลัพธ์ที่เหมือนกันและจะเท่ากับผลลัพธ์ สำหรับกรณี P เป็นความดันสถานะมาตรฐาน ดังนั้น ค่าคงที่สมดุลทุกค่าที่ได้มีค่าเท่ากัน เป็นการพิสูจน์ค่าคงที่สมดุลไม่ขึ้นกับความดันทั้งหมดของถึงปฏิกิริยา ดังนั้น

$$\Delta G^o = -RT \ln K \quad (14)$$

และประยุกต์ที่ความดันใด ๆ ขอให้สังเกตว่า ถึงแม้ K ไม่ขึ้นกับความดันทั้งหมด แต่ส่วนประกอบของของผสมที่สมดุลขึ้นกับความดันทั้งหมด

2.6 สมดุลของปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยา (Multireaction Equilibria)

สมดุลหลายปฏิกิริยาต้องอาศัยการแก้สมการหลายสมการพร้อมกันของระบบ สมการสมดุลและสมการสมดุลมวลสารจึงจะหาคำตอบได้ ก่อนที่จะได้คำตอบนี้ต้องระบุก่อนว่าเป็นปฏิกิริยาอิสระ (independent reaction) เกิดในระบบ ที่อุณหภูมิของระบบ ถ้าปฏิกิริยาอิสระหนึ่งมีค่าคงที่สมดุลต่ำกว่าค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาอื่นมาก ปฏิกิริยานั้นถูกตัดทิ้งได้ ยกตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาอิสระสามปฏิกิริยามีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ 1.0 , 0.1 และ 0.0001 สมการที่สามไม่มีความหมายถึงถูกตัดทิ้งไปได้ วิธีการสามวิธีที่นิยมใช้คือ

- 1) วิธีลองผิดลองถูก
- 2) วิธีเครื่องปฏิกรณ์อนุกรม (series reactor)
- 3) วิธี Lagrangian multiplier

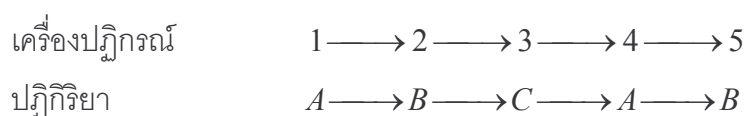
วิธีแรกเป็นวิธีดั้งเดิม วิธีที่สองเป็นวิธีที่ง่ายกว่าสำหรับการใช้เครื่องคิดเลขและคอมพิวเตอร์ และวิธีที่สามเป็นวิธีมีระบบ ในวิทยานิพนธ์เล่มนี้กล่าวเพียงสองวิธีแรก วิธีที่สามสามารถศึกษาจากตำรา Chemical Engineering Thermodynamics โดย Daubert

วิธีการลองผิดลองถูก (Trial and Error)

สำหรับสมดุลที่ยุ่งยากซับซ้อน ความสัมพันธ์สมดุลสามารถเขียนได้และจำนวนตัวแปรลดลงเป็นจำนวนสมการ โดยการใส่ดุลมวลสารเข้าช่วย ดังนั้น สมการ n สมการ มีตัวไม่ทราบค่า n ตัว อย่างไรก็ตาม สมการเหล่านี้ปกติเป็นสมการไม่ใช่เส้นตรง (nonlinear) และจะต้องการคำตอบแบบลองผิดลองถูก ดังนั้น วิธีการนี้ ปกติไม่ใช่สำหรับการหาคำตอบของสมการมากกว่าสองสมการซึ่งมีตัวไม่ทราบค่าสองตัว การคำนวณสมการชุดแบบไม่เป็นเส้นตรงสองสมการโดยวิธีลองผิดลองถูก สามารถช่วยได้โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์อย่างง่าย

เทคนิคคำตอบเครื่องปฏิกรณ์อนุกรม (Series-Reactor Solution Technique)

เทคนิคนี้เป็นการลดจากระบบหลายปฏิกิริยาเป็นอนุกรมของปฏิกิริยาเดี่ยวที่ อุณหภูมิและความดันเดียวกัน โดยการสมมติชุดของเครื่องปฏิกรณ์ต่ออนุกรมกัน เมื่อพิจารณาปฏิกิริยา A, B, C และปฏิกิริยาต่ออนุกรมกัน ดังนี้

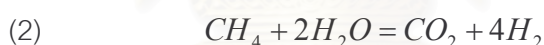
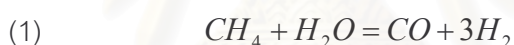


การประยุกต์แบบถัดไปของหลักการนี้จนกระทั่งไม่มีปฏิกิริยาเพิ่มเติมเกิดขึ้น
สุดท้ายจะให้ส่วนประกอบสมดุล

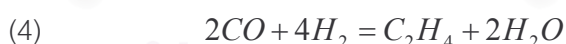
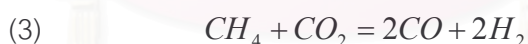
โดยไม่คำนึงถึงการเลือกอนุกรมของปฏิกิริยา ส่วนประกอบของผสมจะเข้าสู่ค่า
การเปลี่ยนสมดุลดังกฎข้อสอง ต้องการเปลี่ยนพลังงานเสรีของระบบอุณหภูมิกงที่เป็นลบ ที่สมดุล
กำหนดว่าการเปลี่ยนพลังงานเสรีต้องเป็นศูนย์ ดังนั้น ระบบจะต้องดำเนินไปสู่สมดุลเสมอ

วิธีการนี้มีข้อดีกว่าวิธีลองผิดลองถูก วิธีแรกเมื่อมีปฏิกิริยามากกว่าสองปฏิกิริยา
และเป็นประโยชน์มากสำหรับสองปฏิกิริยาขณะที่ทำการลองผิดลองถูก เพราะวิธีการนี้มีตัวแปรไม่
เกินหนึ่งตัวแปร การใช้วิธีการนี้มีประสิทธิภาพและเข้าสู่คำตอบง่ายที่สุด ปฏิกิริยาต้องจัด
เรียงลำดับอย่างถูกต้อง ถ้าไม่จัดเรียงปฏิกิริยาอาจทำให้ขาดสารตั้งต้นและการเข้าสู่คำตอบเกิด
ซ้ำ และวิธีการนี้จะไม่เป็นประโยชน์ ดังนั้นการจัดเรียงปฏิกิริยาทำโดยใช้ชุดของกฎ ซึ่งขึ้นกับ
ประเภทปฏิกิริยาทั้ง 3 แบบ เกิดในระบบดังต่อไปนี้

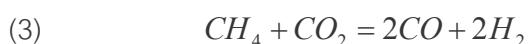
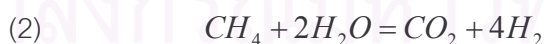
ปฏิกิริยาขนาน (Parallel reactions) แต่ละปฏิกิริยาใช้สารตั้งต้นเหมือนกัน ยกตัวอย่าง



ปฏิกิริยาลำดับ (Sequential reactions) ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาหนึ่งถูกใช้ในอีกปฏิกิริยาหนึ่ง



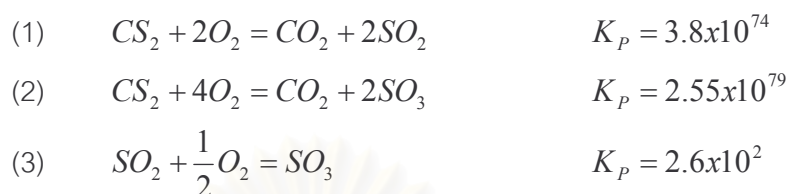
ปฏิกิริยาผสม (Mixed reactions) สารตั้งต้นของปฏิกิริยาก่อน รวมกับผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา
เดียวกันหรือปฏิกิริยาก่อน ยกตัวอย่าง



ในการอธิบายว่าทำไมกฎเฉพาะนี้จึงจำเป็นต้องให้มีการเรียงลำดับปฏิกิริยาเพื่อให้เข้าสู่คำตอบ
ขอพิจารณาปฏิกิริยาลำดับ



ปฏิกิริยาที่สองจะขาดสารตั้งต้นเนื่องจากค่าคงที่สมดุล สำหรับปฏิกิริยาแรกมีค่าน้อยมาก เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาขนานดังต่อไปนี้



ในที่นี้ปฏิกิริยาที่หนึ่งทำให้ปฏิกิริยาที่สองขาด CS_2 ดังนั้น ลำดับที่ดีคือ (1), (3), (2) เพื่อหลีกเลี่ยงการขาดสารตั้งต้นและการลู่เข้าคำตอบซ้ำ จะต้องทำดังต่อไปนี้

- 1) ตัดสินใจกำหนดจำนวนปฏิกิริยาอิสระที่ต้องคำนึงถึงเกิดขึ้นในระบบสมดุล
- 2) สร้างกลุ่มของปฏิกิริยาอิสระต่าง ๆ และเลือกกลุ่มที่จะลู่เข้าสู่คำตอบเร็ว

พยายามทำให้สารประกอบอยู่ในปฏิกิริยาลำดับมีค่าคงที่สมดุล $K > 0.1$ และทำให้ $K > 1$

Equilibrium with Competing Reaction [6]

จากสมการ stoichiometric สำหรับปฏิกิริยาเดียว คือ

$$\sum_{i=1}^C \alpha_i A_i = 0 \quad (15)$$

กรณีที่มีหลายปฏิกิริยาเกิดขึ้น จำเป็นต้องแยกสมการสำหรับแต่ละปฏิกิริยาสามารถเขียนได้ในรูปของสมการดังนี้

$$\sum_{i=1}^C \alpha_{ji} A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (16)$$

- j = ปฏิกิริยา j
 A_j = species i ในปฏิกิริยาผสม
 α_{ji} = สัมประสิทธิ์ของ species i ในปฏิกิริยา j ลำดับที่ i
 N = จำนวนของปฏิกิริยา

ถ้าระบบประกอบด้วยปฏิกิริยาจำนวนไม่มากนัก จะสามารถประมาณรายละเอียดของสมมูลของขององค์ประกอบของระบบทั้งหมดด้วยปฏิกิริยาปฐมภูมิหรือปฏิกิริยาหลัก กรณีที่เป็นปฏิกิริยาเดียว สมมูลขององค์ประกอบจะขึ้นอยู่กับ Gibbs free energy ในระบบปฏิกิริยา ค่า Gibbs free energy outlet แสดงดังสมการ

$$G_{out} = \sum_{i=1}^C \left(n_i \bar{G}_i \right)_{out} \quad (18)$$

$$(dG)_{out} = 0 = \sum_{i=1}^C \left(\bar{G}_i \right)_{out} (dn_i)_{out} + \sum_{i=1}^C (n_i)_{out} \left(d\bar{G}_i \right)_{out} \quad (19)$$

โดยที่จากสมการ Gibbs – Duhem จะทำให้สมการ (19) ลดรูปเป็น

$$\sum_{i=1}^C \left(\bar{G}_i \right)_{out} (dn_i)_{out} = 0 \quad (20)$$

$$(n_i) = (n_i)_{in} + \sum_{j=1}^N X_j \alpha_{ji} \quad (21)$$

ที่สถานะสมมูลสมการจากสมการ (20) จะได้

$$0 = \sum_{i=1}^C \left(\bar{G}_i \right)_{out} \sum_{j=1}^N \alpha_{ji} dX_j \quad (22)$$

$$0 = \sum_{j=1}^N \left[\sum_{i=1}^C \alpha_{ji} \left(\bar{G}_i \right)_{out} \right] dX_j \quad (23)$$

$$\sum_{i=1}^C \alpha_{ji} \left(\bar{G}_i \right)_{out} = 0 \quad (24)$$

โดยที่ $1 \leq j \leq N$

$$RT \ln(K_a^j) + \Delta \xi^{oj} = 0 \quad (25)$$

$$\Delta \xi^{oj} = \sum_{i=1}^C \alpha_{ji} G_i^o \quad (26)$$

ดังนั้นจะสามารถหาค่าคงที่สมมูลได้จากสมการ

$$K_a^j = \prod_{i=1}^C (a_i)^{\alpha_{ji}} \quad (27)$$

2.7 ปฏิริยาวิวิธพันธุ์ที่มีตัวเร่งปฏิริยาเป็นของแข็ง [4]

ปฏิริยาจำนวนมากที่อัตราเร็วมีอิทธิพลมาจากสารซึ่งไม่ได้เป็นทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตผล สารนี้เรียกว่า ตัวเร่งปฏิริยา (Catalyst) ตัวเร่งปฏิริยาอาจเป็นของแข็ง หรือของไหลก็ได้ ถ้าเป็นของไหลการออกแบบเครื่องปฏิริยาก็ทำได้ง่ายกว่าที่เป็นของแข็ง แต่ที่ใช้ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ ตัวเร่งปฏิริยาเป็นของแข็งเกือบทั้งสิ้น

ปฏิริยาที่มีตัวเร่งปฏิริยาเป็นของแข็ง โดยทั่วไปมักเกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารที่มีความสำคัญทางด้านอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก ตัวเร่งปฏิริยามีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิริยา โดยทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิริยาอื่น ๆ ที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิริยาที่พบได้บ่อยในอุตสาหกรรม ได้แก่ Silica gel, activated carbon, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, activated clay, activated alumina, fused copper และ V_2O_5 เป็นต้น ในตารางที่ 2.4 แสดงชนิดของตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการอุตสาหกรรม และสารที่ทำให้ตัวเร่งปฏิริยาเสื่อมสภาพ (poison)

ตารางที่ 2.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้กับกระบวนการต่าง ๆ ในอุตสาหกรรม

| กระบวนการ | ตัวเร่งปฏิริยา | สารที่ทำให้ตัวเร่งปฏิริยาเสื่อมสภาพ |
|-----------------|---|-------------------------------------|
| Dehydrogenation | $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ | H_2O |
| Hydrogenation | Ni/kieselguhr, Ni, Ni-Al (Raney nickel), $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Sulfur, chlorine compounds |
| Isomerization | $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}, \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | |

ที่มา : Condensed from material in "Catalytic Processes and Proven Catalysts" by Charles L. Thomas, Academic Press, N.Y., 1970.

ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา

1. เนื่องจากการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างแจ่มชัด ดังนั้นในการผลิตและนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ยังต้องอาศัยวิธีการทดลอง
2. ความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง
3. ความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้น หรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) ในบริเวณใกล้เคียงกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ทฤษฎีหนึ่งกล่าวว่าสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยการรวมกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นกับบริเวณที่เป็นพื้นผิว คือ โมเลกุลเกาะตัวอยู่กับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทฤษฎีหนึ่งมองว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าไปอยู่ติดกับพื้นผิวและอยู่ภายใต้แรงดึงดูดของพื้นผิว คือ โมเลกุลยังสามารถเคลื่อนที่ได้ แต่ถูกเปลี่ยนสภาพไป ส่วนอีกทฤษฎีหนึ่งอธิบายว่า มีอนุมูลอิสระ (free radicals) เกิดขึ้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา อนุมูลอิสระจะเคลื่อนที่กลับมายังสารตั้งต้นอีก แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไป ทฤษฎีนี้ต่างจากสองทฤษฎีแรกโดยมองว่า ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวก่อให้เกิดอนุมูลอิสระ ส่วนปฏิกิริยาเกิดห่างออกไปในบริเวณที่มีสารตั้งต้น ในขณะที่อีกสองทฤษฎีมองว่า ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
4. โดยทฤษฎีสถานะทรานซิชัน (Transition-state theory) ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลง
5. ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยนซึ่งถูกควบคุมโดยจลนพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว นั่นคือ ไม่ว่าจะมีความเร็วปฏิกิริยาหรือไม่ ค่าคงที่สมดุลยังคงเหมือนเดิม
6. เนื่องจากพื้นผิวของของแข็งมีผลโดยตรงต่อความว่องไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรมาก
7. ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากที่ใช้ไปช่วงระยะเวลาหนึ่งจะเสื่อมสภาพลง (catalyst deactivation poisoning) จะต้องมีกระบวนการปรับสภาพเดิมอีกเป็นระยะ ๆ เรียกว่า activation ตารางที่ 2.5 แสดงสารที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพในกระบวนการต่าง ๆ

ตารางที่ 2.5 สารที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพในกระบวนการต่าง ๆ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ปฏิกิริยา | ชนิดของการเสื่อมสภาพ | สารที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ |
|----------------------------|----------------------------------|----------------------|--|
| Nickel, platinum Copper | Hydrogenation Dehydrogenation | Chemisorption | Compounds of S, Se, Te, P, Ag, Zn, halides, Hg, Pb , NH ₃ , C ₂ H ₂ , H ₂ S, Fe ₂ O ₃ , etc. |

ที่มา : In part from W.B. Innes in P.H.Emmett (ed), "Catalysis," vol.I, chap.7,p. 306,
Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Doh Chang Lee [6] จาก Seoul National University, South Korea ได้ศึกษา Selection Hydrogenation ของ บิวทาไดอินบนพาลาเดียม (Pd) Catalyst พบว่ามี activity และ Stability ในการ Hydrogenate 1,3 Butadiene ได้ดี แต่ถ้าต้องการเพิ่ม Selectivity 1- Butane ต้องปรับปรุงโดยใช้ Pd/SiO₂ Catalyst

Ana Valeareel [7] จากมหาวิทยาลัย Rovira ได้ศึกษา Selectivity Control for catalytic 1,3 Butadiene Hydrogenation ระหว่าง Pd กับ Pt พบว่า ปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene ไปเป็น Butene บน Pd Catalyst สำหรับปฏิกิริยา Hydrogenation ปี 1994

บริษัท UOP [8] ซึ่งเป็นผู้ผลิต Catalyst สำหรับอุตสาหกรรม ได้ศึกษากระบวนการผลิตโอเลฟินส์ โดยใช้แนฟทา (Naphtha Steam Cracker) และมี Butadiene เป็น by Product จาก Ethylene Unit ซึ่งมี Acetylene เป็น impurities จะใช้ Copper Catalyst ในการ Hydrogenate Acetylene ไปเป็น 1, 3 Butadiene

IFP Group [9] ผู้ผลิต Catalyst ในอุตสาหกรรมรายใหญ่ของโลก ได้สรุปข้อดีข้อเสียของ Catalyst ในการ Hydrogenation ดังนี้

การใช้ Pd Catalyst ในการผลิต 1-Butene จะมีค่า Selectivity ไม่ดี เนื่องจาก Catalyst จะกระตุ้น 1-Butene ให้เกิด Isomerization ให้เป็น 2-Butene โดยได้เสนอแนวทางแก้ไขโดยใช้ Catalyst Pd บน Alumina Carrier ในกระบวนการผลิตแทน เพื่อเพิ่มค่า Yield ของ 1-Butene และลดการเกิด 2-Butene และ Butane

1. โดยธรรมชาติแล้ว Pd จะมีการ active ดีกว่า Ni ทำให้เพิ่ม Cycle – Length and lifetime และลดการเก็บ Inventory Catalyst สำรองสำหรับการผลิต

2. การใช้ Nickel Catalyst สำหรับปฏิกิริยา Hydrogenation ในระบบที่มีซัลเฟอร์สูง จะมีโอกาสในการเกิด runaway reaction ในระหว่างการ Start up Reactor จึงจำเป็นต้องใช้ inhibitor ในช่วงของการ Start up

3. Nickel Catalyst จะมีความทนทานต่อ Poison เช่น Mercury, Arsenic มากกว่า พาลาเดียม (Pd.) จึงนิยมใช้ในกระบวนการผลิต Natural gas condensate แต่ Nickel จะมีความ Sensitive ต่อ Mercaptan, disulfide ใน feed stock มากกว่า Pd

4. เนื่องจากราคาของ Ni จะถูกกว่า Pd และ Catalyst ทั้งสองมีข้อดีข้อเสียต่างกันจึงอยู่ระหว่างการออกแบบโดยรวม Catalyst ทั้ง 2 ชนิดเข้าด้วยกันใน Reactor ของอุตสาหกรรม

Richard Muller, และคณะ [11] ได้ศึกษาเกี่ยวกับ Selectivity ของปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene บน Pd Catalyst พบว่า Catalyst จะเลือกการเกิดสารประกอบในกลุ่มที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงมากกว่า โครงสร้างเป็นกิ่ง เช่น Iso – Butene หรือ Iso – Butane

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในการคำนวณหาปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในระบบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ นั้น โดยทั่วไปจะมีการพัฒนาแบบจำลองคณิตศาสตร์ สำหรับใช้ทำนายปริมาณของสารประกอบดังกล่าว การสร้างแบบจำลองนี้มีวิธีการสร้าง 2 แบบ คือ แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Chemical Kinetic Model) และแบบจำลองทางสมดุลเคมี (Chemical Equilibrium Model) ซึ่งแบบจำลองทั้งสองให้ผลการคำนวณที่แตกต่างกัน กล่าวคือ แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์นั้นถูกสร้างมาบนพื้นฐานการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับ (1) ชนิดของสารเคมีที่มีในแบบจำลอง (2) กลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น (3) ชุดสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Rate Expression) และ (4) วิธีการคำนวณค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic parameter) เช่น ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น ด้วยเหตุนี้จึงทำให้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์สามารถคำนวณหาปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่าง ๆ หรือสามารถคำนวณหาปริมาณของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นเทียบกับปริมาณของสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา แบบจำลองชนิดนี้จึงมีประโยชน์ต่อการทำนายสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมได้เป็นอย่างดี ในขณะที่แบบจำลองอีกชนิดหนึ่งคือ แบบจำลองทางสมดุลเคมี ซึ่งเกี่ยวข้องกับการคำนวณหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดที่สภาวะสมดุลเคมี ที่ทำให้ระบบมีพลังงานอิสระกิบส์รวมน้อยที่สุด จึงมีขั้นตอนหรือวิธีการคำนวณที่ง่ายกว่ามากเพราะมีเพียงปัจจัยเดียวที่ใช้ในการคำนวณด้วยวิธีดังกล่าว คือ ชนิดของสารเคมีที่มีในระบบ แบบจำลองทางสมดุลเคมีจึงเหมาะสมสำหรับใช้ทำนายปริมาณผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่สามารถเกิดขึ้นได้มากที่สุด หรือบอกประสิทธิภาพสูงสุดของเครื่องปฏิกรณ์ที่เป็นไปได้เชิงทฤษฎีโดยพิจารณาจากปริมาณที่เปลี่ยนไปของสารตั้งต้น

สำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้แบบจำลองทางสมดุลเคมี ในการคำนวณปริมาณผลิตภัณฑ์ ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ บิวทาไดอีนเนื่องจากว่า บิวทาไดอีนเป็นไฮโดรคาร์บอนพันธะคู่ และปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) เกิดได้หลายปฏิกิริยา ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์หลายชนิดในเวลาเดียวกัน

การใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ บิวทาไดอินจึงประกอบไปด้วยขั้นตอนและปฏิกิริยาเคมีจำนวนมาก จึงยุ่งยากต่อการทำนายการเกิดของสารภายในเครื่องปฏิกรณ์

ดังนั้นการเลือกใช้แบบจำลองแบบจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ บิวทาไดอินจึงอาจจะไม่สะดวกนัก อีกทั้งข้อมูลทางจลนพลศาสตร์จากงานวิจัยที่ผ่านมาอาจจะมีไม่เพียงพอ การเลือกใช้แบบจำลองทางสมดุลเคมีจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมต่อการคำนวณสำหรับงานวิจัยนี้มากกว่า เพราะแบบจำลองทางสมดุลเคมีต้องการแค่ชนิดของผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ในระบบเพื่อใช้ในการคำนวณเพียงอย่างเดียวเท่านั้น แต่จะไม่คำนึงถึงรายละเอียดของกลไกปฏิกิริยาอย่างแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เลย

3.1 การจำลองระบบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ 1, 3 Butadiene

จากที่กล่าวมาข้างต้น แบบจำลองทางสมดุลเคมีต้องการตัวแปรเพียงอย่างเดียวคือชนิดของสารเคมีทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบที่สภาวะสมดุล ดังนั้นการจำลองระบบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน จึงเป็นวิธีหนึ่งที่จะทำให้ทราบถึงชนิดของผลิตภัณฑ์ดังกล่าวที่มีอยู่ในระบบ เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณหาปริมาณของสารผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดที่เกิดขึ้นที่สภาวะสมดุลเคมี การจำลองระบบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสำหรับงานวิจัยนี้ จึงเป็นการเขียนชุดของสมการสมดุลเคมีตามสมมติฐานดังต่อไปนี้

1. กำหนดให้ Mix C4's เป็นสารตั้งต้น มีปริมาณของ บิวทาไดอินประมาณ 40 – 45% wt. ซึ่ง บิวทาไดอินจะเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว เนื่องจากมีพันธะคู่ในโครงสร้างเคมี
2. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ในสมมติให้อยู่ในสภาวะ Liquid phase และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction)
3. กรณีปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ บิวทาไดอินจะได้กลุ่มผลิตภัณฑ์เป็นกลุ่มของอัลคีน ขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของบิวทีน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลุ่มของ อัลเคน เกิดขึ้นอยู่ด้วยในปริมาณมาก ซึ่งเมื่อประกอบกับอุณหภูมิระบบสูงขึ้น ปริมาณของผลิตภัณฑ์ของอัลคีนและอัลคีนที่เกิดขึ้นก็จะมีปริมาณมากขึ้น จึงจำเป็นต้องระบุกลุ่มสารประกอบดังกล่าวเข้าไปในแบบจำลองระบบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันด้วย เพื่อให้ผลการคำนวณถูกต้องมากขึ้นที่

ดังนั้น การพัฒนาแบบจำลองระบบปฏิกิริยาเคมีเพื่อใช้ในการคำนวณปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สภาวะสมดุลเคมีตามข้อสมมติฐานข้างต้น สามารถปฏิบัติได้โดยการเขียนชุดสมการสมดุลเคมีชุดสมการสมดุลเคมีที่ใช้เป็นแบบจำลองระบบปฏิกิริยานี้ได้ถูกแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 ดำเนินการรวบรวมข้อมูลการเดินเครื่องของหน่วยผลิต Butadiene Hydrogenation Unit เช่น อัตราการไหลของ Feed Mix C_4 's (Ton./hr) อัตราการไหลของไฮโดรเจน (Kg/hr) ที่เข้าทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เคมี อุณหภูมิและความดันที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์เคมี

3.2.2 รวบรวมข้อมูลของผลการวิเคราะห์จากห้องทดลอง เช่น องค์ประกอบปริมาณสารที่วิเคราะห์ที่ได้จากก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เคมีและออกจากเครื่องปฏิกรณ์เคมี

3.2.3 พิจารณาเลือกข้อมูลที่เหมาะสม เช่น เลือกข้อมูลที่วิเคราะห์จากสภาวะการเดินเครื่องของโรงงานเมื่อระบบอยู่ในสภาวะคงตัว (Steady state) ที่ไม่มีการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ เนื่องจากถ้าสภาวะการเดินเครื่องมีการเปลี่ยนแปลงขณะเก็บข้อมูลจะทำให้ข้อมูลและผลการวิเคราะห์จากห้องทดลองไม่ใกล้เคียงกับค่าจริงของระบบในขณะนั้น

3.2.4 คำนวณหาค่า Yield, Conversion และ Selectivity ของแต่ละชุดข้อมูล

3.2.5 ใช้โปรแกรม Simulation และเลือกใช้ Gibbs Reactor จำลองระบบโดยใช้ข้อมูลการเดินเครื่องของโรงงานเพื่อการคำนวณหาค่าขององค์ประกอบ (composition) ของสารที่เกิดขึ้นเข้าเครื่องปฏิกรณ์เคมีและออกจากเครื่องปฏิกรณ์เคมี

3.2.6 คำนวณค่า Yield, Conversion, Selectivity ของแต่ละชุดข้อมูลที่ได้จากการคำนวณของโปรแกรม Simulation

3.2.7 เปรียบเทียบค่า Yield, Conversion, Selectivity ที่ได้จากข้อมูลจากการเดินเครื่องของโรงงาน และการคำนวณโดยใช้ Gibbs Reactor จากโปรแกรม Simulation และหาความสัมพันธ์ระหว่าง Yield, Conversion, Selectivity กับ Hydrogen Ratio

3.2.8 วิเคราะห์ข้อมูล

3.2.9 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

3.3 การสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันจากโปรแกรม Simulation

ผลการคำนวณปริมาณของสารประกอบชนิดต่าง ๆ สำหรับระบบปฏิกิริยา สภาวะสมดุลเคมี จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในแบบจำลองระบบปฏิกิริยา ดังนั้น การดำเนินงานวิจัยจึงเกี่ยวข้องกับวิธีการปรับแบบจำลองของระบบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน หรือการ ปรับชุดปฏิกิริยาสมดุลเคมีที่มีอยู่ในตารางที่ 2.2 เพื่อให้ได้มาซึ่งชุดของสารประกอบที่เหมาะสมที่ สามารถให้ผลการคำนวณมีแนวโน้มเป็นไปตามผลการวิเคราะห์จากข้อมูลที่ได้จากโรงงาน

วิธีการคำนวณปริมาณของสารประกอบที่สภาวะสมดุลเคมีสำหรับงานวิจัยนี้ ได้ ใช้โปรแกรม Simulation มาช่วยในการคำนวณโดยมีการสร้างและทดสอบแบบจำลองจำนวน ทั้งสิ้น 4 แบบจำลองดังนี้

แบบจำลองที่ 1 (H) : Hydrogenation

กำหนดให้ปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene ไปเป็นผลิตภัณฑ์ จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล โดยไม่มีการเลือกการเกิดปฏิกิริยา โดยทุกปฏิกิริยา ในตารางที่ 2.2 เกิดขึ้นพร้อมกัน

แบบจำลองที่ 2 (HIH) : Hydrogenation, Isomerization, Hydrogenation

1. กำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene ไปเป็น 1 – Butane เพียงปฏิกิริยาเดียว



2. กำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Isomerization ของ 1 – Butene, Cis - 2- Butene, Trans- 2- Butene จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล

3. กำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ 1– Butene ไปเป็น n – Butane เพียงปฏิกิริยาเดียวจนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล



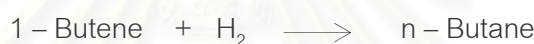
แบบจำลองที่ 3 (IHH) : Isomerization, Hydrogenation, Hydrogenation

1. กำหนดระบบให้เกิดปฏิกิริยา Isomerization ของสารประกอบอัลคีนคือ 1 – Butene, Cis – 2 – Butene , Trans -2 - Butene จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล

2. กำหนดเครื่องปฏิกรณ์ให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ 1,3 Butadiene ไปเป็น 1 – Butene เพียงปฏิกิริยาเดียวจนระบบเข้าสู่สมดุล



3. กำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ 1 – Butene ไปเป็น n – Butene เพียงปฏิกิริยาเดียวจนระบบเข้าสู่สมดุล

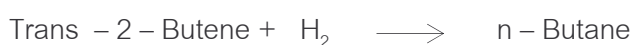


แบบจำลองที่ 4 (HH) : Hydrogenation, Hydrogenation

1. กำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene ไปเป็น 1 – Butene, Cis - 2 - Butene และ Trans - 2 - Butene จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล



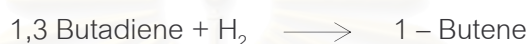
2. กำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butene คือ 1 – Butene, Cis – 2 Butene, Trans -2 Butene ไปเป็น n – Butane เพียงอย่างเดียว จนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล



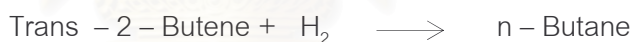
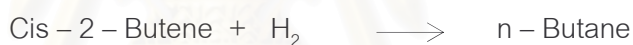
แบบจำลองที่ 5 (IHHI) : Isomerization, Hydrogenation, Hydrogenation, Isomerization

1. กำหนดระบบให้เกิดปฏิกิริยา Isomerization ของสารประกอบอัลคีนคือ 1 – Butene, Cis – 2 – Butene , Trans -2 - Butene จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล

2. กำหนดเครื่องปฏิกรณ์ให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ 1,3 Butadiene ไปเป็น 1 – Butene เพียงปฏิกิริยาเดียวจนระบบเข้าสู่สมดุล



3. กำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butene คือ 1 – Butene, Cis – 2 Butene, Trans -2 Butene ไปเป็น n – Butane เพียงอย่างเดียว จนกระทั่งระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล



หมายเหตุ แบบจำลองที่ 2 ถึงแบบจำลองที่ 5 กำหนดให้ iso – butene และ iso – butane เชื่อมต่อปฏิกิริยา เนื่องจากข้อมูลจากการผลิตมีการใช้พลาตาเดียมบน Alumina ball เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเลือกการเกิดสารประกอบที่มีโครงสร้างเคมีเป็นเส้นตรงมากกว่า สารประกอบโครงสร้างเคมีเป็นกิ่ง [10,11]

3.4 การวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณ

การคำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วยแบบจำลองปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ผลการคำนวณจากโปรแกรม โปรแกรม Simulation จึงหมายถึงปริมาณที่มากที่สุดของผลิตภัณฑ์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ภายใต้เงื่อนไขทางสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาเคมีที่สถานะสมดุลพลังงานเสรีกิบส์

ในการวิเคราะห์จึงได้กำหนดวิธีการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการคำนวณ โดยพิจารณาค่า Conversion ของ Butadiene ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Butadiene in} - \text{Butadiene out}}{\text{Butadiene in}}$$

ตัวอย่างกรณีการคำนวณค่า Yield, และ Selectivity ของ N-Butane จะคำนวณได้จากสมการ

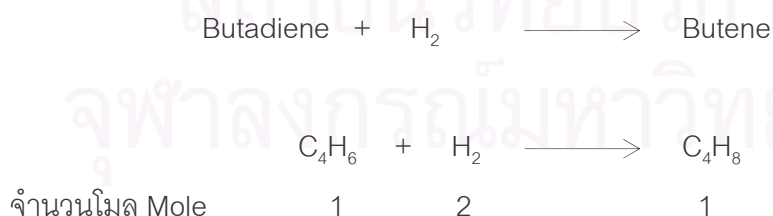
$$\text{Yield} = \frac{\text{Amount of N-Butane out} - \text{Amount of N-Butane in}}{\text{Amount of Butadiene in}}$$

$$\text{Selectivity} = \frac{\text{Yield}}{\text{Conversion}}$$

3.5 การคำนวณหา Hydrogen Minimum ratio

เพื่อเป็นการตรวจสอบหาปริมาณการใช้ไฮโดรเจนสำหรับสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ Butadiene จะคำนวณได้จากการคำนวณหาสมดุลมวลสาร (Material Balance) โดยมีรายละเอียดการคำนวณ ดังนี้

- ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ของ บิวทาไดอินไปเป็น บิวทีน

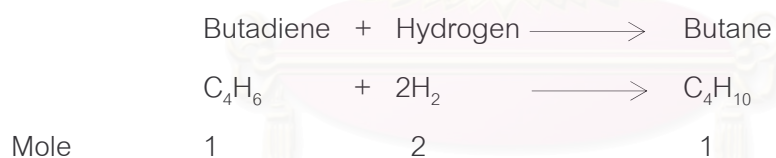


Molecular weight:

$$\begin{array}{rcl} (12(4) + 1(6)) + 2 & = & 12(4) + 1(8) \\ 54 + 2 & = & 56 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \text{กำหนด ปริมาณ Feed ของ Mix C}_4\text{'s} &= 8478 \text{ kg/hr} \\
 \text{ปริมาณของ Butadiene (C}_4\text{H}_6\text{) ใน Feed} &= 37.73\% \\
 &= 0.3773 \\
 \therefore \text{Mass flow ของ Butadiene} &= 0.3773 (8478) / 54 \text{ mol/hr} \\
 &= 59.23 \text{ mol/hr} \\
 \\
 \therefore \text{ปริมาณ Mass flow ของ Hydrogen} &= 59.23 \times 2 \\
 &= 118.4 \text{ kg/hr} \\
 \therefore \text{ปริมาณ Hydrogen ที่ต้องการ ใช้} &= 118.4 \text{ kg/hr} \\
 \\
 \text{คิดเป็นปริมาณ ไฮโดรเจน ต่อ Feed (kg/hr)/(Ton/hr)} &= 118.4 / 8.478 \\
 &= 13.97 \text{ เท่าของ Feed flow rate}
 \end{aligned}$$

- ปฏิกิริยา ไฮโดรจิเนชัน ของ บิวทาไดอินไปเป็น บิวเทน



Molecular weight:

$$(12(4) + 1(6)) + 2(2) = 12(4) + 1(10)$$

$$54 + 4 = 58$$

$$\begin{aligned}
 \text{กำหนด ปริมาณ Feed ของ Mix C}_4\text{'s} &= 8478 \text{ kg/hr} \\
 \text{ปริมาณของ Butadiene (C}_4\text{H}_6\text{) ใน Feed} &= 37.73\% \\
 &= 0.3773 \\
 \therefore \text{Mass flow ของ Butadiene} &= 0.3773 (8478) / 54 \text{ mol/hr} \\
 &= 59.23 \text{ mol/hr}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ปริมาณ Mass flow ของ Hydrogen} &= 59.23 \times 4 \\ &= 236.9 \text{ kg/hr} \\ \therefore \text{ปริมาณ Hydrogen ที่ต้องการ} &= 236.9 \text{ kg/hr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คิดเป็นปริมาณ ไฮโดรเจน ต่อ Feed (kg/hr)/(Ton/hr)} &= 236.9 / 8.478 \\ &= 27.94 \text{ เท่าของ Feed flow rate} \end{aligned}$$



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

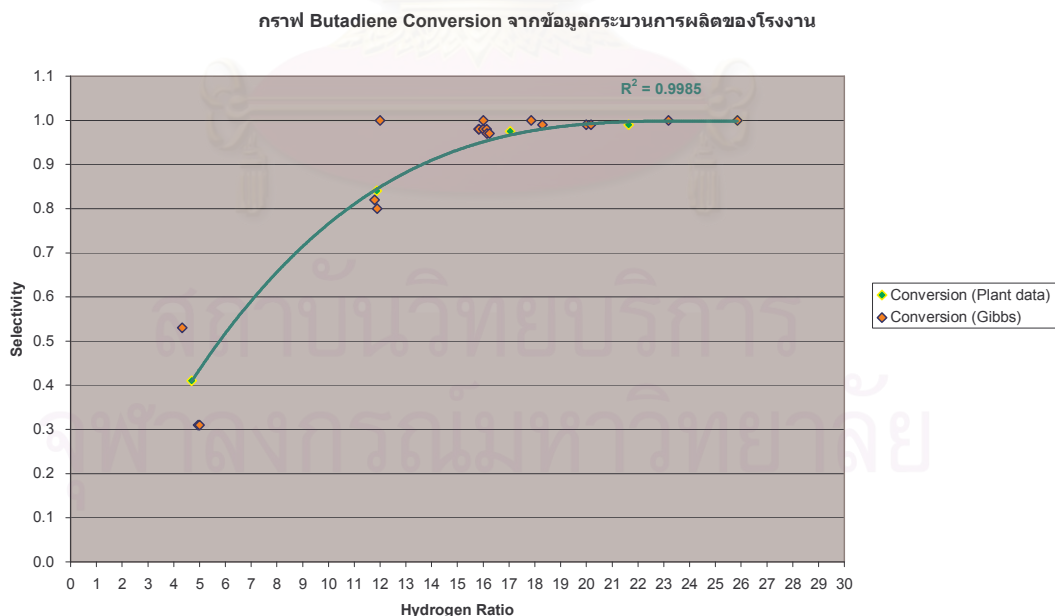
บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

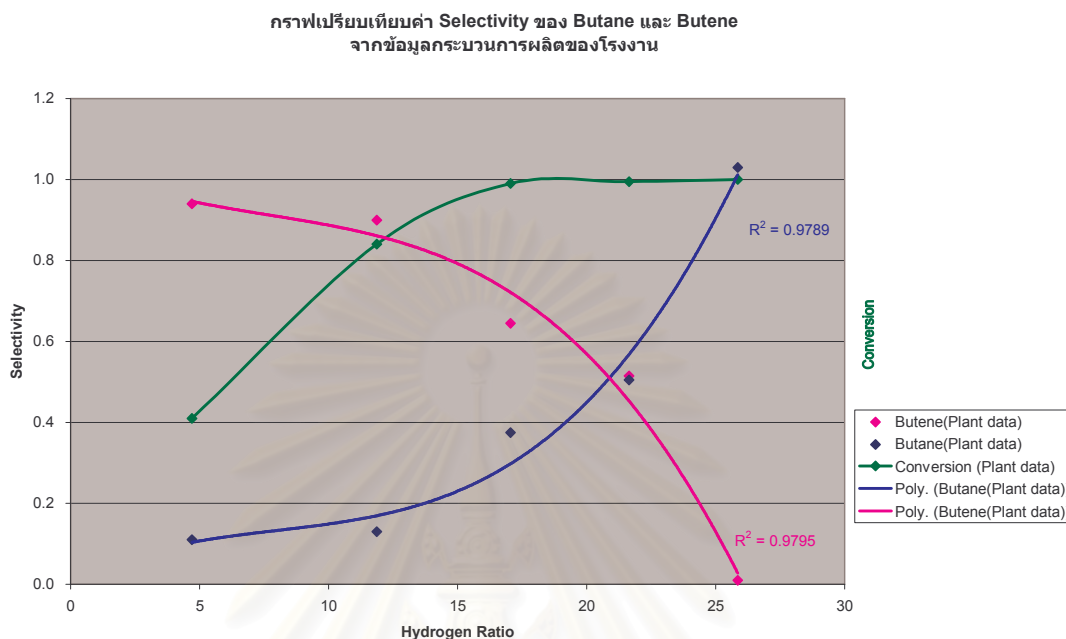
4.1 การวิเคราะห์ข้อมูลจากการผลิตของโรงงาน

จากการรวบรวมข้อมูล ผลการวิเคราะห์จากห้องทดลองและข้อมูลของการผลิตของหน่วยผลิต Butadiene Hydrogenation Unit และนำข้อมูลทั้งหมดมาวิเคราะห์ และการจัดเรียงข้อมูลตาม Hydrogen ratio และคำนวณหาค่า Yield, Conversion และ Selectivity โดยใช้วิธีการจากข้อ 3.4 จะได้ข้อมูลโดยรวบรวมอยู่ในภาคผนวกท้ายวิทยานิพนธ์

ข้อมูลของการผลิตของโรงงาน และนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Conversion ของ Butadiene กับ Hydrogen ratio จะได้กราฟความสัมพันธ์ ดังรูปที่ 4.1 ซึ่งพบว่า การ Conversion ของ Butadiene จะมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้น และ Butadiene จะเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งหมดเมื่อ Hydrogen ratio มากกว่า 20 เท่าของปริมาณ Feed flow rate



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ของ Butadiene conversion กับ Hydrogen ratio จากข้อมูลของกระบวนการผลิตของโรงงาน



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ บิวทีน และ บิวเทน กับ Hydrogen ratio จากข้อมูลของกระบวนการผลิตของโรงงาน

ข้อมูลของการเดินเครื่องของโรงงาน โดยพิจารณาการเกิดผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของอัลซีนหรือบิวทีน โดยการคำนวณหาค่า Selectivity ของบิวทีน และสร้างกราฟความสัมพันธ์ดังรูปที่ 4.2 ของความสัมพันธ์ระหว่าง Selectivity กับ Hydrogen ratio จะพบว่า ในช่วงที่ปริมาณไฮโดรเจนมีค่าน้อย ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของบิวทาไดอิน จะเกิดไปเป็น บิวทีน ตามปฏิกริยา



และเมื่อปริมาณ ไฮโดรเจนในระบบมีมากขึ้น Selectivity ของ บิวทีน จะลดลง เนื่องจากบิวทีน จะทำปฏิกริยากับไฮโดรเจน ไปเป็น บิวเทน

จากข้อมูลของการเดินเครื่องของโรงงาน โดยพิจารณาการเกิดผลิตภัณฑ์ในกลุ่มของอัลเคน หรือ บิวเทน โดยการคำนวณหาค่า Selectivity ของ บิวเทน และสร้างกราฟความสัมพันธ์ ระหว่าง Selectivity กับ Hydrogen Ratio ดังรูปที่ 4.2 จะพบว่าในช่วงที่ปริมาณ

ไฮโดรเจนน้อย ค่า Selectivity ของบิวเทนมีค่าน้อยกว่า บิวทีน และเมื่อปริมาณ ไฮโดรเจนในระบบมากขึ้น ค่า Selectivity ของบิวเทนจะเพิ่มขึ้นตามปฏิกิริยา โดยพิจารณาตามปฏิกิริยา



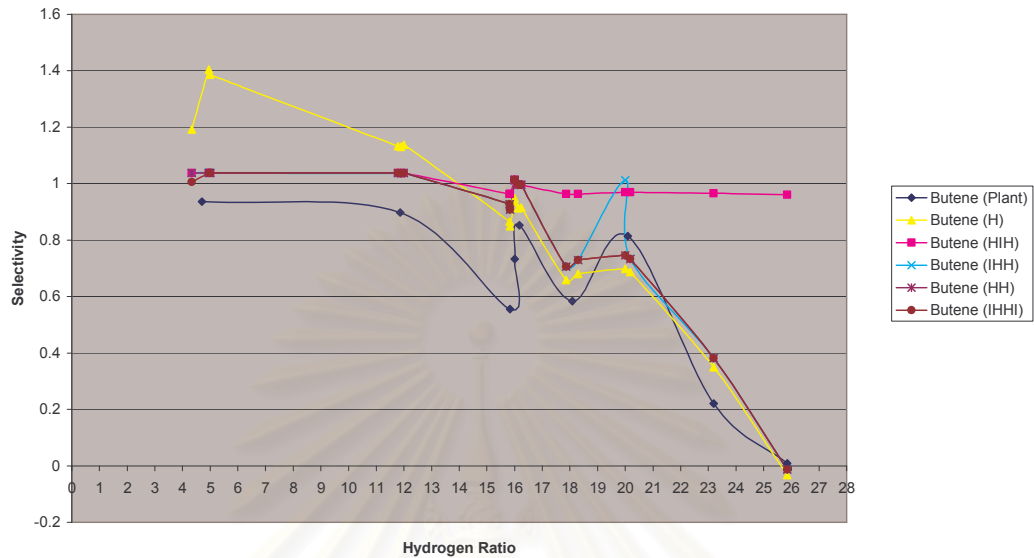
รูปที่ 4.2 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ และค่าของ Butadiene conversion กับ Hydrogen ratio จะได้ความสัมพันธ์ คือในช่วงแรกที่ปริมาณไฮโดรเจนไม่เพียงพอกับการเกิดปฏิกิริยา การ Conversion ของบิวทาไดอิน จะมีค่าน้อยและ การ Conversion ของบิวทาไดอิน จะเพิ่มขึ้นเมื่อ Hydrogen ratio มีค่ามากขึ้น

นอกจากนี้ค่าของ Selectivity ในกลุ่มของบิวเทน และบิวทีน กับปริมาณ Hydrogen ratio จะสัมพันธ์กันแบบผกผันกัน นั่นคือ ถ้าค่า Selectivity ของบิวทีนน้อยลง ค่า Selectivity ของบิวเทนจะมากขึ้น และจากกราฟพบว่าหลังจากที่ Butadiene conversion มีค่ามากแล้ว ค่า Selectivity ของบิวเทนจะเพิ่มขึ้นในอัตราที่สูง

4.2 การวิเคราะห์ข้อมูลจากการผลิตของโรงงานเปรียบเทียบกับ การคำนวณ

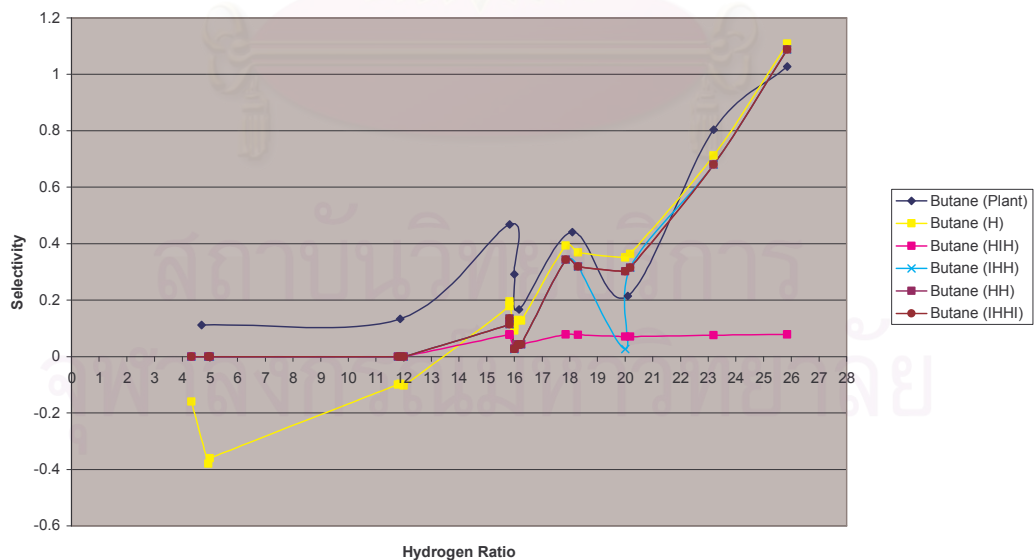
เพื่อเป็นการตรวจสอบทิศทางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันจากข้อมูลการผลิตของโรงงาน และสามารถจำลองปฏิกิริยาให้ถูกต้อง จึงได้ดำเนินการคำนวณ โดยใช้ Gibbs reactor จากโปรแกรม Simulation โดยใช้สภาวะเดียวกันกับข้อมูลกระบวนการผลิตของโรงงาน เพื่อหาปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่สภาวะสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ ณ สภาวะสมดุลพลังงานเสรีกิ๊บส์ เพื่อหาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ ภายใต้เงื่อนไขทางอุณหพลศาสตร์ โดยใช้แบบจำลองตามข้อ 3.3 และได้คำนวณหา ค่า Yield , Conversion และ Selectivity โดยใช้วิธีการจากข้อ 3.4

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ บิวทีน กับ Hydrogen ratio จากข้อมูล กระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ บิวเทน กับ Hydrogen ratio จากข้อมูล กระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ

เมื่อพิจารณากราฟรูปที่ 4.3 และ รูปที่ 4.4 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ บิวทีนและบิวเทน กับ Hydrogen ratio เปรียบเทียบผลการผลิตของโรงงานกับ Gibbs reactor ตามแบบจำลองต่าง ๆ พบว่า แบบจำลองทั้ง 4 แบบ สามารถจำลองการเกิดปฏิกิริยาใน Reactor ได้ โดยมีผลการวิเคราะห์ดังนี้

1. **แบบจำลองที่ 1 (H)** โดยกำหนดให้ระบบเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ บิวทาไดอีนไปเป็นผลิตภัณฑ์จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล จากกราฟ รูปที่ 4.5 พบว่าในช่วงที่ปริมาณไฮโดรเจนน้อยและไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา Gibbs Reactor จะคำนวณ โดยให้ บิวเทนเกิดปฏิกิริยา Dehydrogenation ตามปฏิกิริยา



ซึ่งจากการคำนวณหาค่า Gibbs free energy ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 C° ตามตาราง 2.2 พบว่าโอกาสของการเกิดปฏิกิริยา Dehydrogenation ที่สภาวะนี้จะเกิดขึ้นได้ยาก เนื่องจากค่า K ของปฏิกิริยา Dehydrogenation จะมีค่าต่ำมากเมื่อเทียบกับค่า K ของปฏิกิริยา Hydrogenation

แบบจำลองนี้จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ทำนายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาในช่วงที่ปริมาณ Hydrogen Ratio ต่ำกว่า 16 เท่าของ Feed flow rate

2. **แบบจำลองที่ 2 (HIH)** โดยกำหนดให้ระบบเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene ไปเป็น 1-Butane ก่อน และขั้นต่อไปกำหนดให้กลุ่มของสารประกอบอัลคีนในระบบ คือ 1 - Butene, Cis - Butene , Trans - Butene เกิดปฏิกิริยา Isomerization และขั้นตอนต่อไปกำหนดให้ระบบเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ 1 - Butene ไปเป็น n - Butane จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล

จากการวิเคราะห์ผลการคำนวณพบว่าแบบจำลองนี้สามารถใช้อธิบายทิศทางของปฏิกิริยาเฉพาะในช่วงที่ปริมาณไฮโดรเจน ที่ปริมาณน้อยเท่านั้น และจะคำนวณได้ผลแตกต่างมากยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณ Hydrogen ratio สูงขึ้น

3. แบบจำลองที่ 3 (IHH) กำหนดให้ระบบเกิดปฏิกิริยา Isomerization ในกลุ่มของสารประกอบอัลคีน คือ 1 - Butene, Cis 2 - Butene , Trans 2 - Butene และขั้นตอนต่อไป กำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของบิวทาไดอินไปเป็น 1 - Butene และขั้นตอนสุดท้ายกำหนดให้เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ 1 - Butene ไปเป็น n - Butane จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล

จากการวิเคราะห์ผลการคำนวณพบว่า แบบจำลองนี้สามารถอธิบายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาได้ เมื่อเปรียบเทียบกับผลของการผลิตจากโรงงาน ทั้งในช่วงที่มีปริมาณ Hydrogen ratio น้อย และ ช่วงที่มีปริมาณ Hydrogen ratio มาก แต่จะมีบางช่วงข้อมูลที่เกิดการคำนวณกับผลของการผลิตมีความแตกต่างกัน

4. แบบจำลองที่ 4 (HH) กำหนดให้ระบบเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene ไปเป็น 1 - Butene , Cis 2 - Butene , Trans 2 - Butene และต่อจากนั้น กำหนดให้ระบบจะเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ 1 - Butene ไปเป็น n - Butane จนกระทั่งระบบเข้าสู่สมดุล

จากการวิเคราะห์ผลการคำนวณพบว่า แบบจำลองนี้สามารถอธิบายทิศทางการเกิดปฏิกิริยาได้ดีใกล้เคียงกับแบบจำลองที่ 3 และจะมีผลการคำนวณใกล้เคียงกับข้อมูลจากการผลิต เมื่อมีค่า Hydrogen ratio มากขึ้น

5. แบบจำลองที่ 5 (IHHI) กำหนดให้ระบบเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene ไปเป็น 1 - Butene, Cis - Butene, Trans 2 - Butene และขั้นตอนต่อไป กำหนดให้ระบบเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation ของ 1 - Butene, Cis - Butene, Trans - Butene ไปเป็น N - Butene

จากผลการคำนวณพบว่าได้ ผลการคำนวณเท่ากับแบบจำลองที่ 4 (HH)

แบบจำลองปฏิกิริยาแบบที่ 2, 3, 4 และ 5 ได้จำลองระบบให้สารประกอบ Iso - Butene และ Iso - Butane ไม่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เนื่องจากกระบวนการผลิตจริงของโรงงาน ได้เลือกใช้ พาลาเดียม Palladium (Pd) บน Alumina เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และมี Selectivity ในการเกิดสารประกอบที่มีโครงสร้างเคมีเป็นเส้นตรงมากกว่า สารประกอบโครงสร้างเคมีเป็นกิ่ง [10, 11]

4.3 การวิเคราะห์ค่า Yield ของผลิตภัณฑ์ ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน จากการผลิตของโรงงานเปรียบเทียบกับ การคำนวณ

นอกจากผลของค่า Selectivity ที่ได้วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลจากการผลิตจริงของโรงงาน และจากการคำนวณด้วย Gibbs reactor แล้ว งานวิจัยนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบผลของค่า Yield ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ที่ได้จากการผลิตของโรงงานและการคำนวณจาก Gibbs reactor ในแต่ละแบบจำลองที่แตกต่างกัน และหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า Yield กับ Hydrogen ratio ในแต่ละแบบจำลองเพื่อเปรียบเทียบ

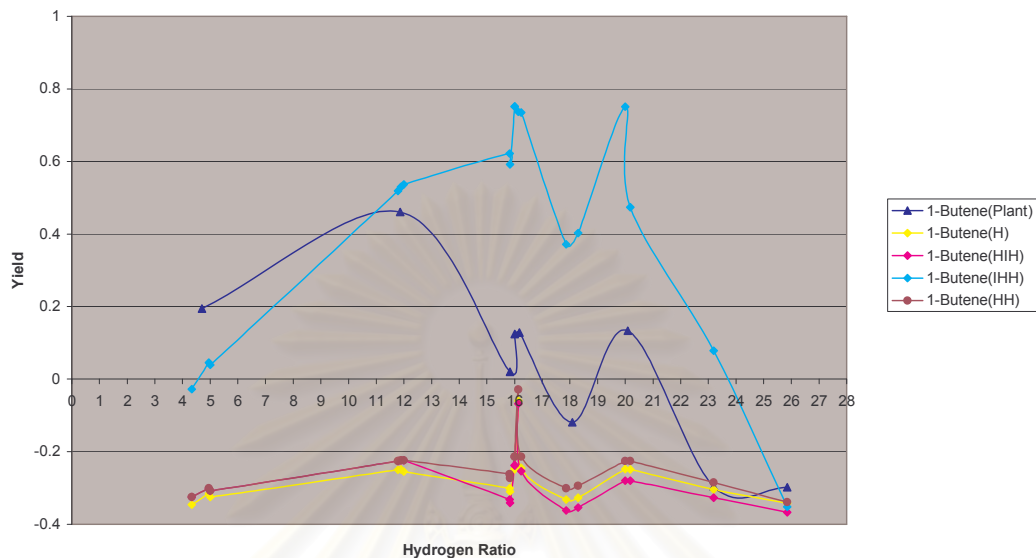
การคำนวณหาค่า Yield จะคำนวณได้จากปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาหารด้วยจำนวนปริมาณของสารตั้งต้นของปฏิกิริยา ในที่นี้ยกตัวอย่างของการคำนวณหา ค่า Yield ของ N – Butane ซึ่งจะคำนวณได้จาก

$$\text{Yield} = \frac{\text{Amount of N-Butane out} - \text{Amount of N-Butane in}}{\text{Amount of Butadiene in}}$$

การหาความสัมพันธ์ระหว่าง Yield ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า Yield กับ Hydrogen ratio ในแต่ละแบบจำลองจะช่วยทำให้สามารถประมาณการเกิดสารที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์แต่ละแบบ และ นำผลไปใช้ในการผลิตจริงของโรงงานได้ โดยผลของความสัมพันธ์ระหว่าง Yield ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ กับ Hydrogen ratio มีรายละเอียดดังนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

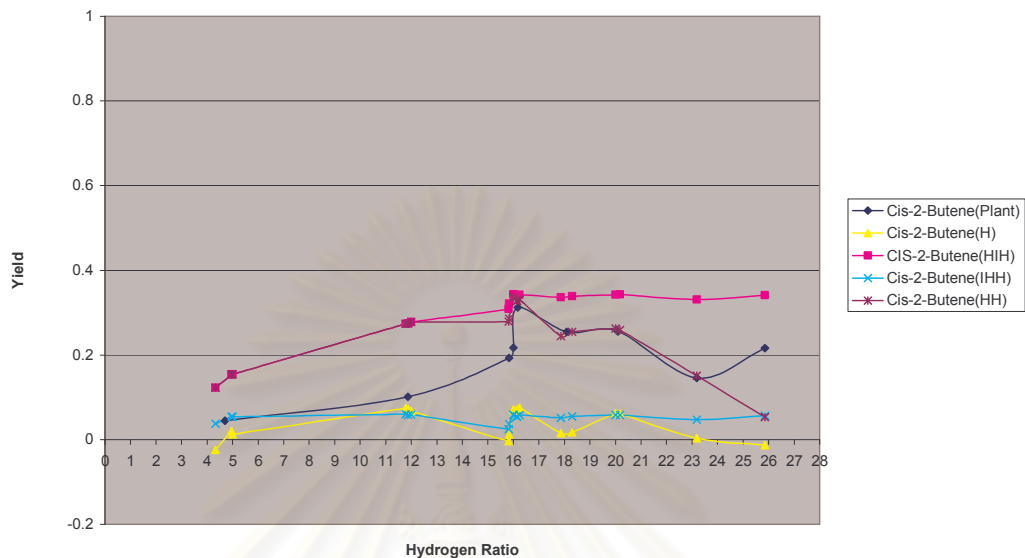
กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ 1- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ 1 – Butene กับ Hydrogen ratio

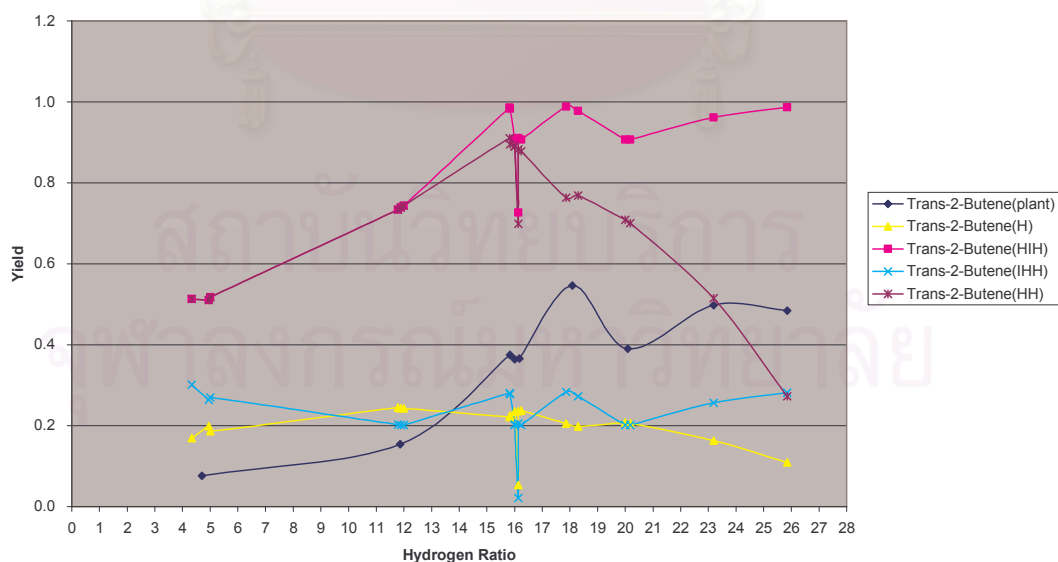
จากกราฟรูปที่ 4.5 พบว่า เมื่อ Butadiene Conversion ไปเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ค่า Yield ของ 1 – Butene จะลดลง เนื่องจาก 1 – Butene ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไปเป็น N - Butane ซึ่งพบว่าแบบจำลองที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวได้ใกล้เคียงกับการผลิตของโรงงาน คือแบบจำลองที่ 3 (IHH) และปริมาณ Hydrogen ratio ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของบิวทาไดอินไปเป็นบิวทีนทั้งหมด จะอยู่ที่ประมาณ 12 – 16 เท่าของ Feed flow rate ซึ่งใกล้เคียงกับผลการคำนวณปริมาณไฮโดรเจนที่จำเป็น ที่ต้องใช้ในการเกิดสารประกอบบิวทีนจากข้อ 3.5

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ Cis 2-Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Cis - 2 - Butene กับ Hydrogen ratio

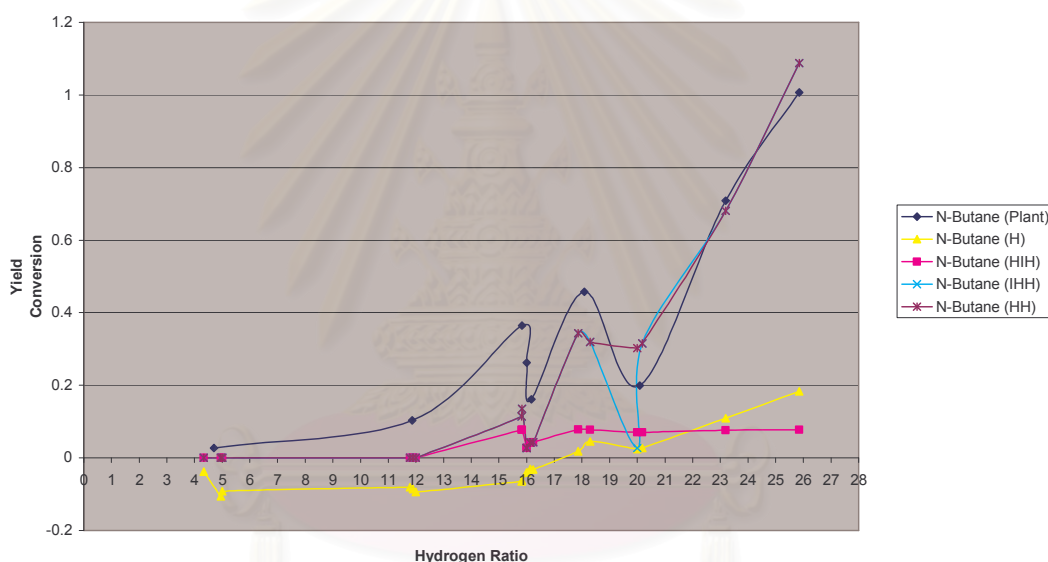
กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ Trans 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Trans - 2 - Butene กับ Hydrogen ratio

จากกราฟรูปที่ 4.6 พบว่าปริมาณของ Cis - 2 - Butene จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยา Hydrogenation ของ Butadiene บางส่วนเกิดเป็น Cis - 2 - Butene และ Trans - 2 - Butene และเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.7 จะพบว่า ค่าของ Yield ของ Cis - 2 - Butene และ Trans - 2 - Butene มีแนวโน้มของการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ สอดคล้องกัน และเมื่อปริมาณไฮโดรเจนสูงขึ้น และ Butadiene เกิดปฏิกิริยา Hydrogenation จนได้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดแล้ว จะพบว่าค่า Yield ของทั้ง Cis และ Trans จากข้อมูลการผลิตจะค่อนข้างคงที่ และพบว่าแบบจำลองที่ 3 (IHH) จะให้ผลที่ได้จากการคำนวณได้ใกล้เคียงกับการผลิตของโรงงาน

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ N-Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ n - Butane กับ Hydrogen ratio

จากกราฟรูปที่ 4.8 พบว่าค่า Yield ของการเกิด n - Butane ในช่วงแรกมีค่าต่ำเนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ บิวทาไดอีน จะใช้ไฮโดรเจนเพื่อเกิดเป็นสารประกอบในกลุ่มของบิวทีนและเมื่อ Hydrogen ratio สูงขึ้น ค่า Yield ของการเกิด n - Butane ก็เพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อ บิวทาไดอีน เกิด Hydrogenation ไปเป็นบิวทีน ทั้งหมดแล้วค่า Yield ของ n - Butane จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจาก บิวทีน จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนในระบบเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ n - Butane เพิ่มมากขึ้น นอกจากนั้นจะพบว่าค่า Yield ของ n - Butane จะเพิ่มขึ้น เมื่อมีปริมาณไฮโดรเจนมีค่ามากกว่า 16 เท่าของ Feed flow rate ซึ่ง

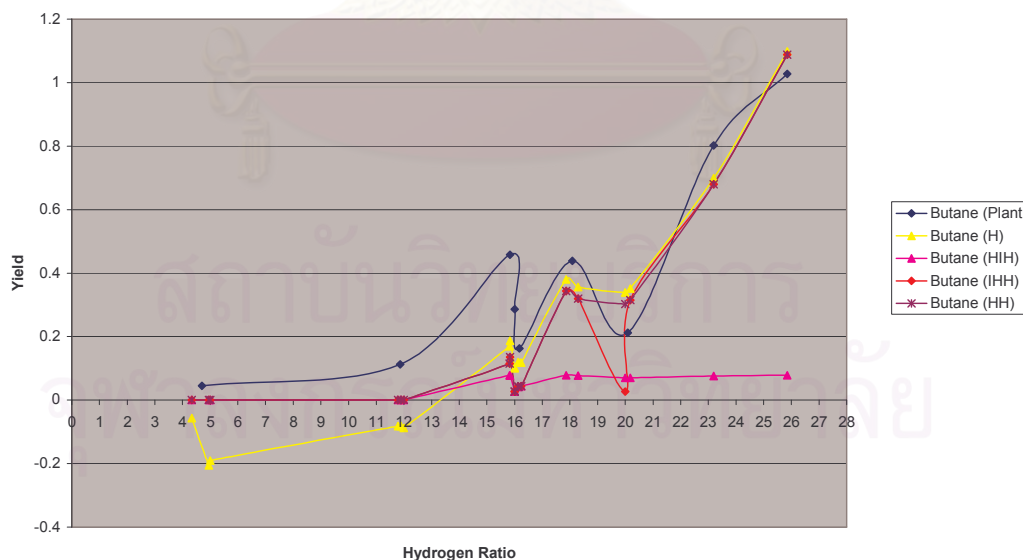
สอดคล้องกับผลการคำนวณในข้อ 3.5 โดยมีแบบจำลองที่ 3 (IHH) และ แบบจำลองที่ 4 (HH) ให้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับข้อมูลจากการผลิตของโรงงาน

เมื่อวิเคราะห์ผลรวมของค่า Yield ในกลุ่มของสารประกอบบิวเทนกับ Hydrogen ratio จะพบว่า ในช่วงแรกที่มีปริมาณไฮโดรเจนน้อยค่า Yield ของบิวเทนจะมีค่าน้อยกว่าบิวทีน เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน บิวทาไดอิน จะได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นแรกเป็นกลุ่มของสารประกอบบิวทีนเป็นส่วนใหญ่ และเมื่อมีไฮโดรเจนมากขึ้น ค่า Yield ของการเกิดเป็นสารประกอบอัลเคนจะเพิ่มขึ้นตามปฏิกิริยา



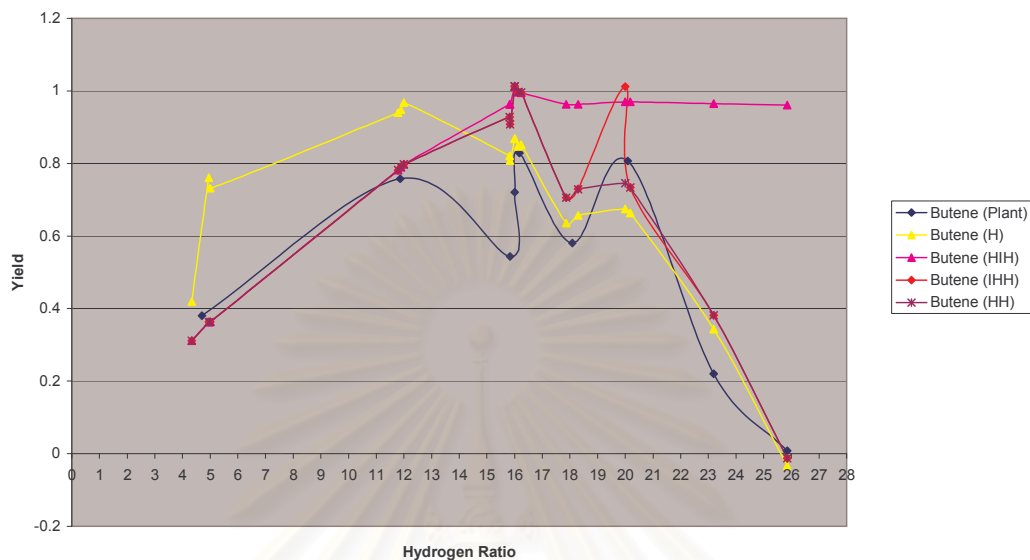
จากกราฟ รูปที่ 4.10 และ รูปที่ 4.11 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Butane และ Butene กับ Hydrogen ratio จะพบว่ามีแบบจำลองที่ 1 (H) แบบจำลองที่ 3 (IHH) และ แบบจำลองที่ 4 (HH) ที่สามารถอธิบายการเกิดสารได้ใกล้เคียงกับการผลิตของโรงงาน

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Butane กับ Hydrogen ratio

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Butene กับ Hydrogen ratio

4.4 การศึกษาผลของ Residence times กับ Yield ของสารในปฏิกริยาไฮโดรจิเนชั่น

Iso – Butane Yield

จากรูปที่ 4.11 และ รูปที่ 4.12 พบว่าแบบจำลอง 2 (HIH), แบบจำลอง 3 (IHH) และ แบบจำลอง 4 (HH) สามารถจำลองการเกิด Yield – Iso Butane ได้ใกล้เคียง ทั้งในกรณีที่ Feed flow rate เท่ากับ 5,000 kg/hr และ 10,000 kg/hr

N – Butane Yield

จากรูปที่ 4.13 และ รูปที่ 4.14 พบว่าแบบจำลอง 3 (IHH) และ แบบจำลอง 4 (HH) สามารถจำลองการเกิด Yield ของ N – Butane ได้ใกล้เคียงกับข้อมูลจากการผลิตโดยที่ Yield ในกรณีที่ Feed flow rate มากๆ ซึ่งมี Residence time น้อย จะมีค่ามากกว่ากรณีที่ Feed flow rate น้อย

1 – Butene Yield

จากรูปที่ 4.15 และ รูปที่ 4.16 พบว่าแบบจำลอง 3 (IHH) สามารถจำลองการเกิด Yield ของ 1 – Butene ได้ใกล้เคียงกับข้อมูลของการผลิตมากที่สุด ทั้งนี้ Residence time ของเครื่องปฏิกรณ์ในช่วง 5,000 – 11,000 kg/hr น่าจะมีผลน้อยมากกับการเกิด Yield ของ 1 - Butene

Iso – Butene

จากรูปที่ 4.17 และ รูปที่ 4.18 จากการวิเคราะห์พบว่าแบบจำลอง 2 (HIH), แบบจำลอง 3 (IHH) และแบบจำลอง 4 (HH) สามารถจำลองการเกิด Yield ของ Iso - Butene ได้ใกล้เคียง โดยผลการคำนวณพบว่า Residence time ในช่วง Feed 5,000 – 11,000 kg/ hr น่าจะมีผลต่อการเกิด Yield ของ Iso – Butene ไม่มากนัก

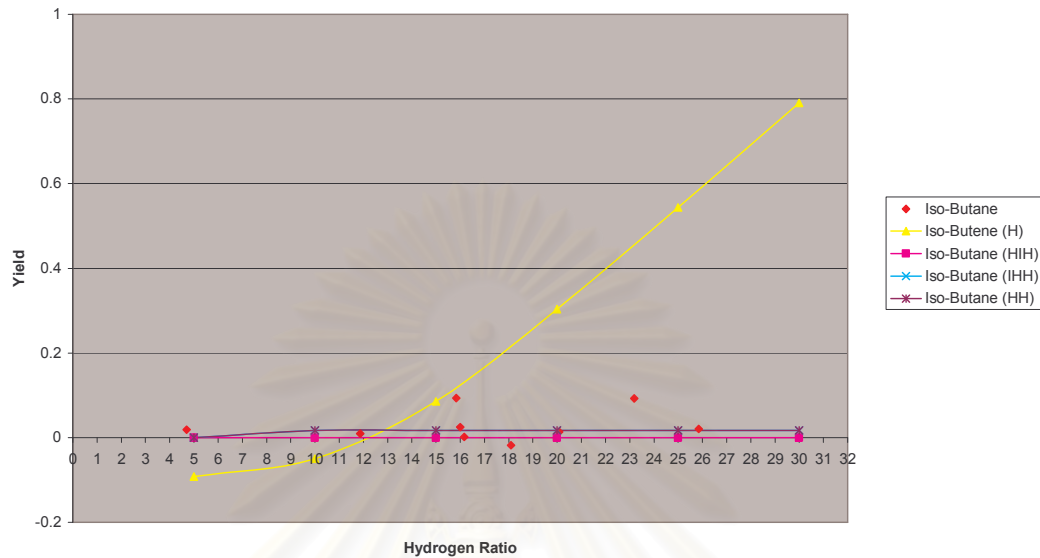
Trans – 2 – Butene

จากรูปที่ 4.19 และ รูปที่ 4.20 จากการวิเคราะห์พบว่าแบบจำลอง 2 (HIH) จำลองทิศทางของ Yield Trans – 2 – Butene ได้ดี แต่ก็มีความผิดพลาดจากข้อมูลการผลิตค่อนข้างมาก โดยทั้งกรณีนี้ที่ Feed Flow rate 5,000 kg/hr และ 11,000 kg/hr ก็ให้ผลในลักษณะเดียวกัน

Cis – 2 – Butene

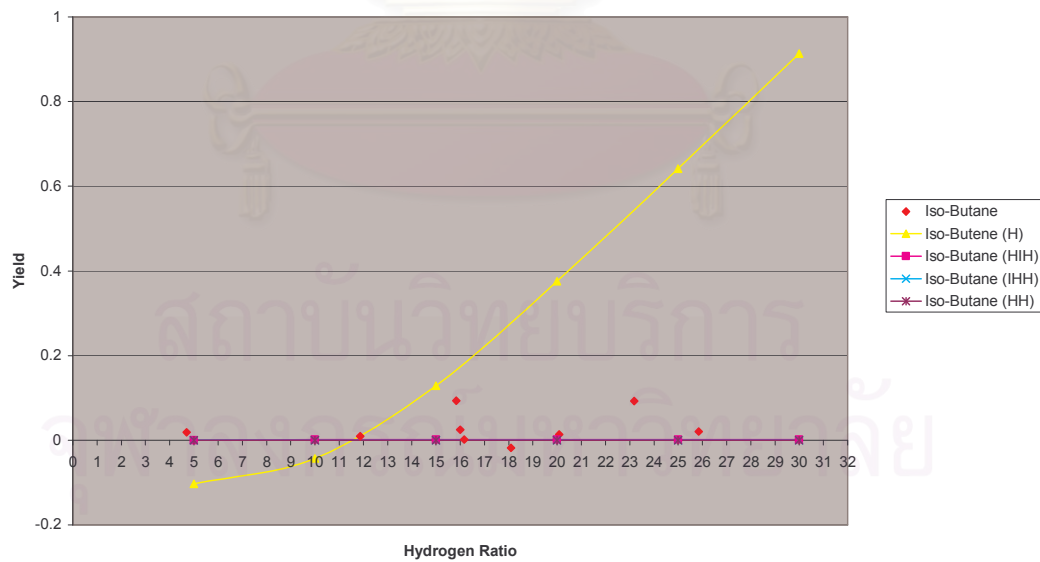
จากรูปที่ 4.21 และ รูปที่ 4.22 จากการวิเคราะห์พบว่าแบบจำลอง 4 (HH) จำลองทิศทางของ Yield ของ Cis 2 – Butene ได้แต่ผลมีความผิดพลาดค่อนข้างมาก เมื่อเทียบกับข้อมูลจากการผลิต ที่ค่า Yield ของ Cis 2 – Butene มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และเมื่อมีปริมาณไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น Yield ของ Cis – 2 Butene จะมีแนวโน้มลดลง โดยทั้งกรณีนี้ที่ Feed flow rate 5,000 kg/hr และ 11,000 kg/hr ให้ผลในลักษณะเดียวกัน

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ iso Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



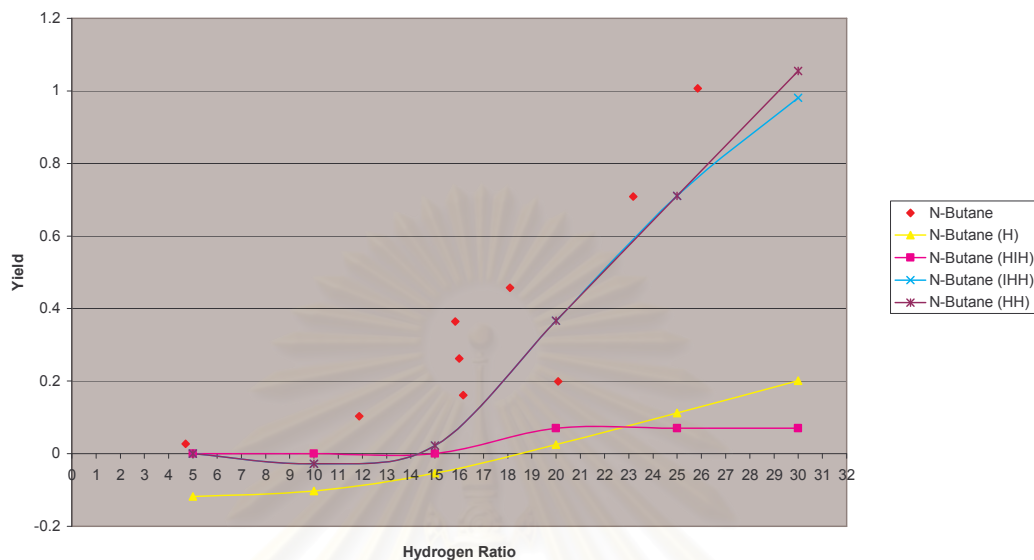
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ของ Yield ของ Iso Butane กับ Hydrogen ratio (feed 5,000 kg/hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ iso Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



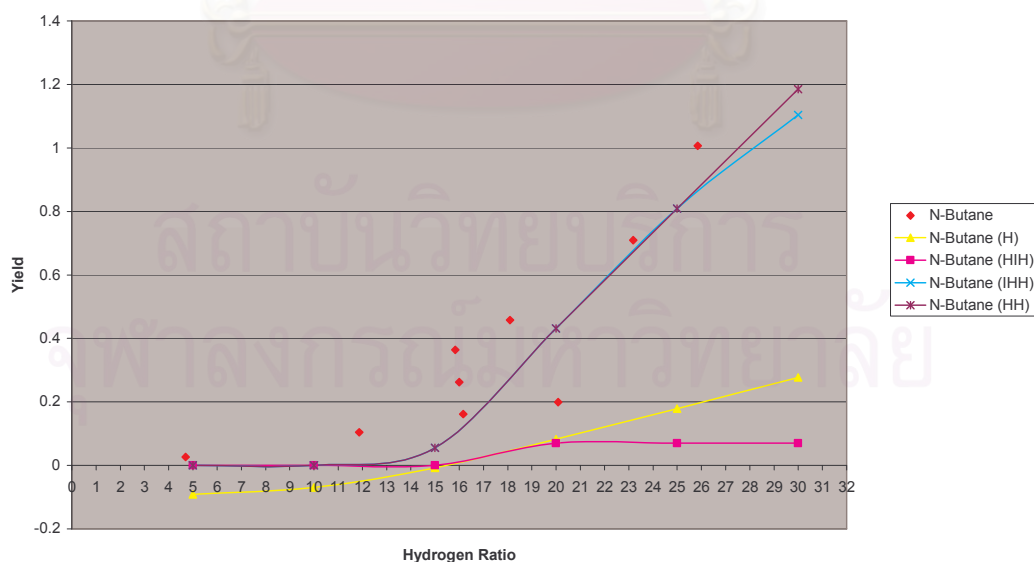
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Iso Butane กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ n-Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



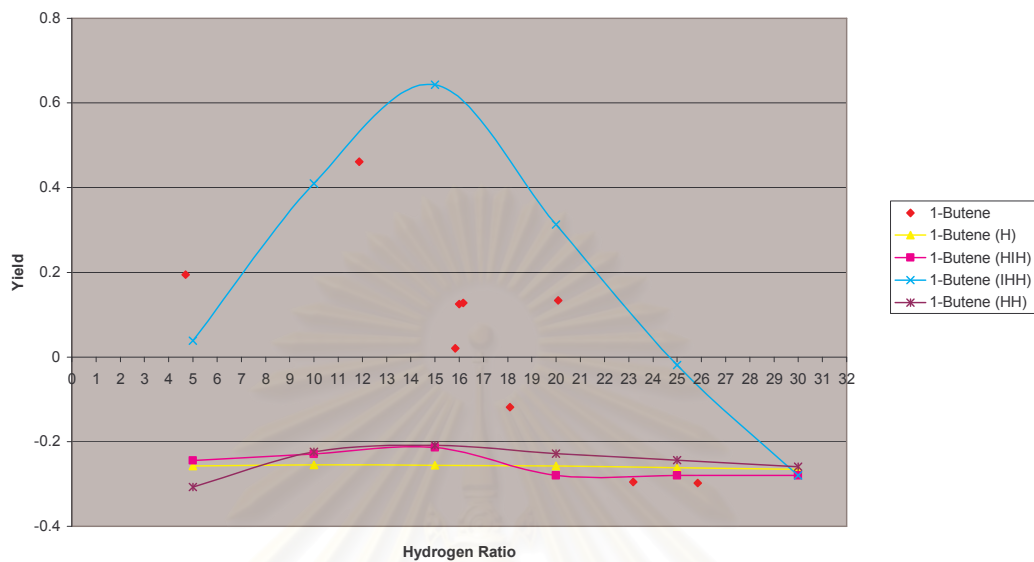
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ N-Butane กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ n-Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



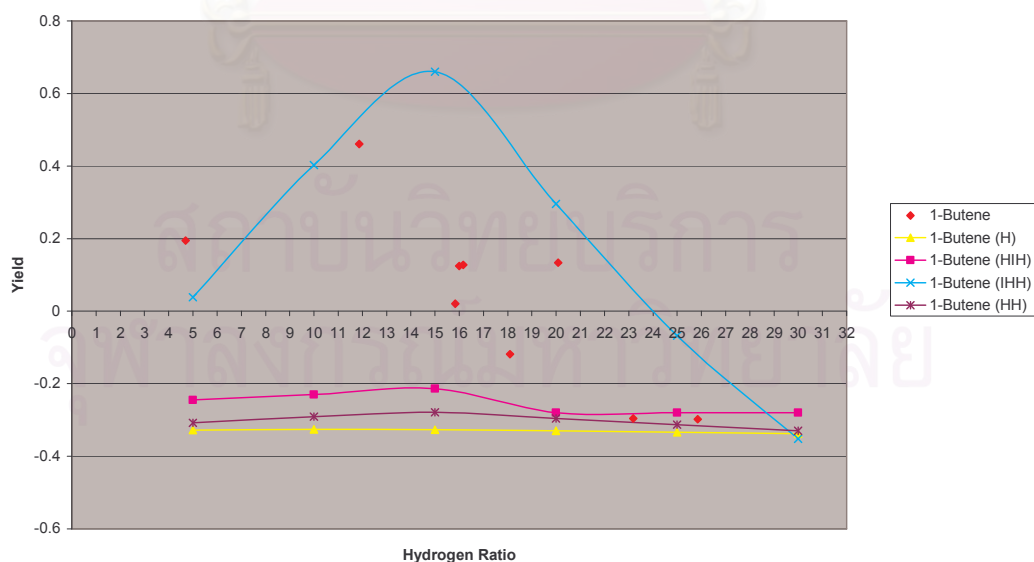
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ N - Butane กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ 1-Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



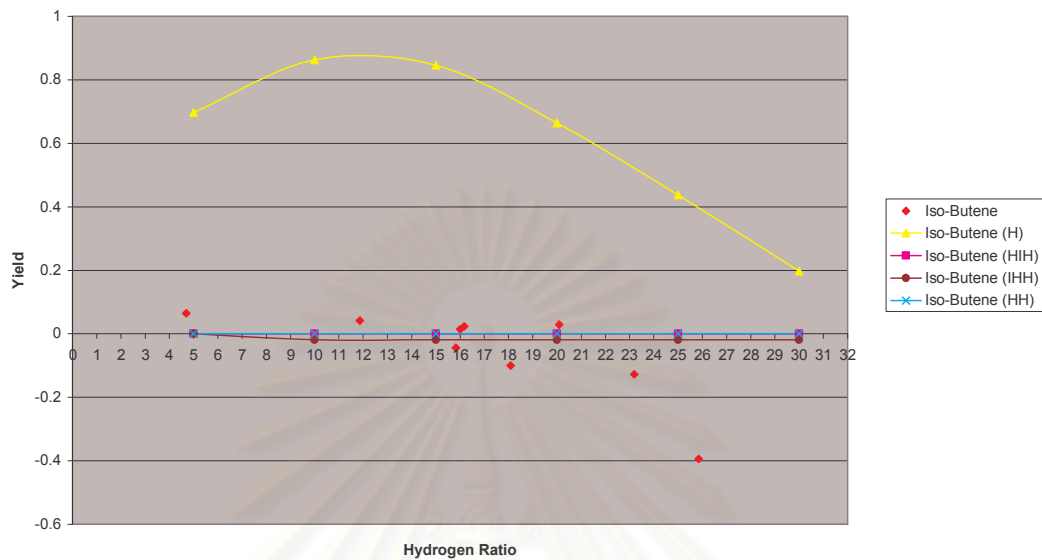
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ 1- Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ 1-Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



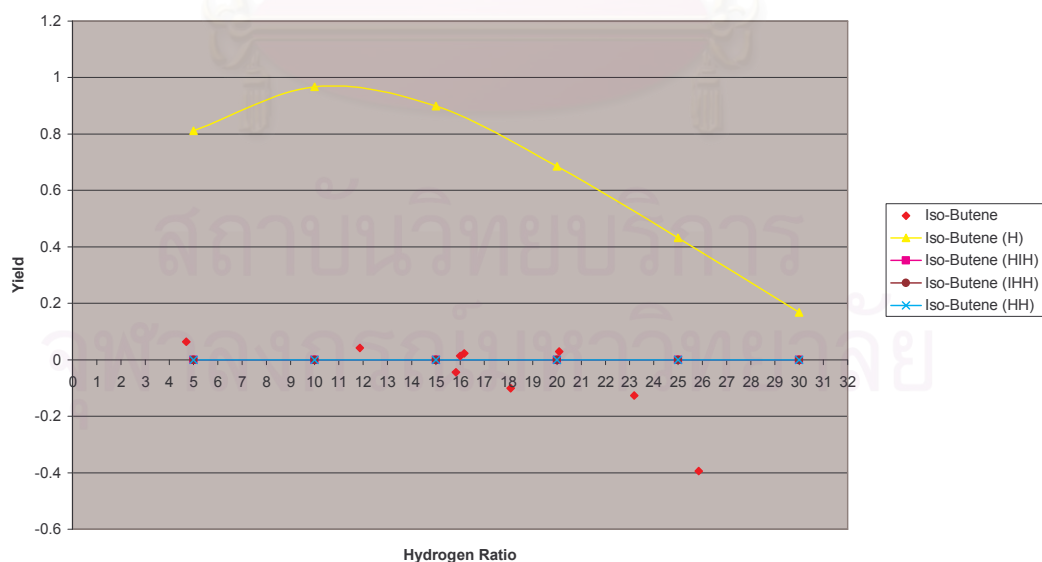
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ 1 - Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ iso-Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



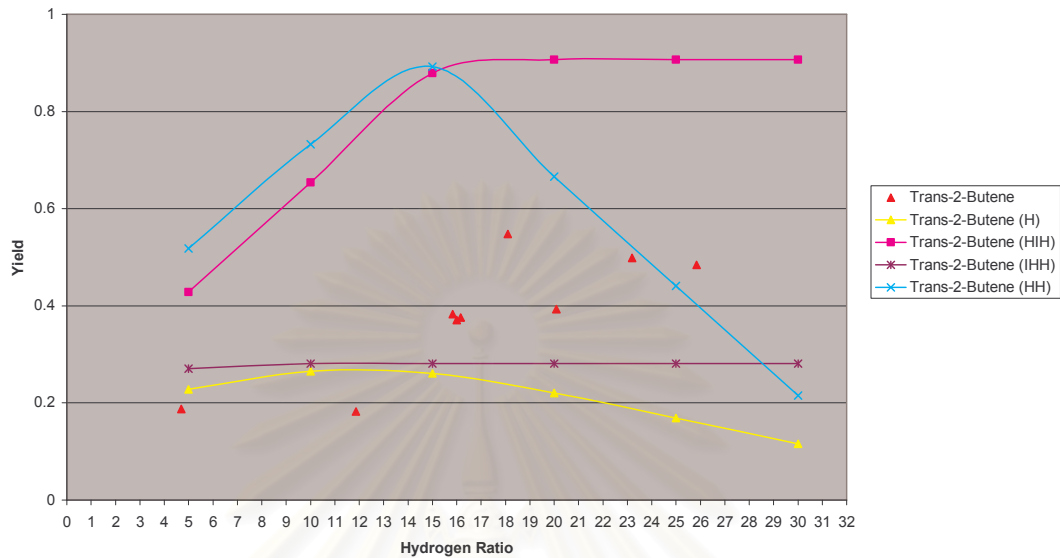
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Iso - Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield ของ iso-Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



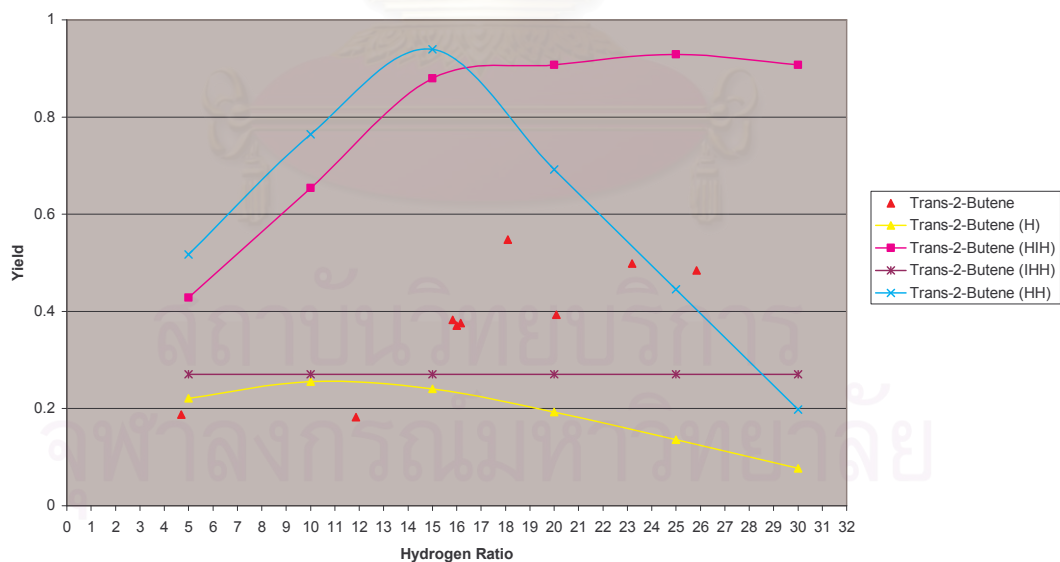
รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ของค่า Yield ของ Iso- Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield trans 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



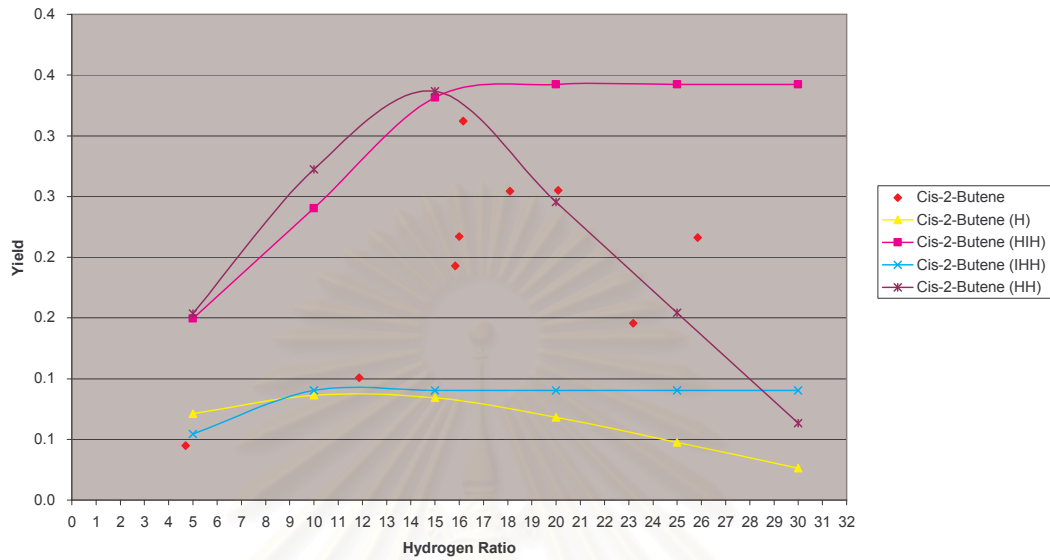
รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ของค่า Yield Trans 2 - Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield trans 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



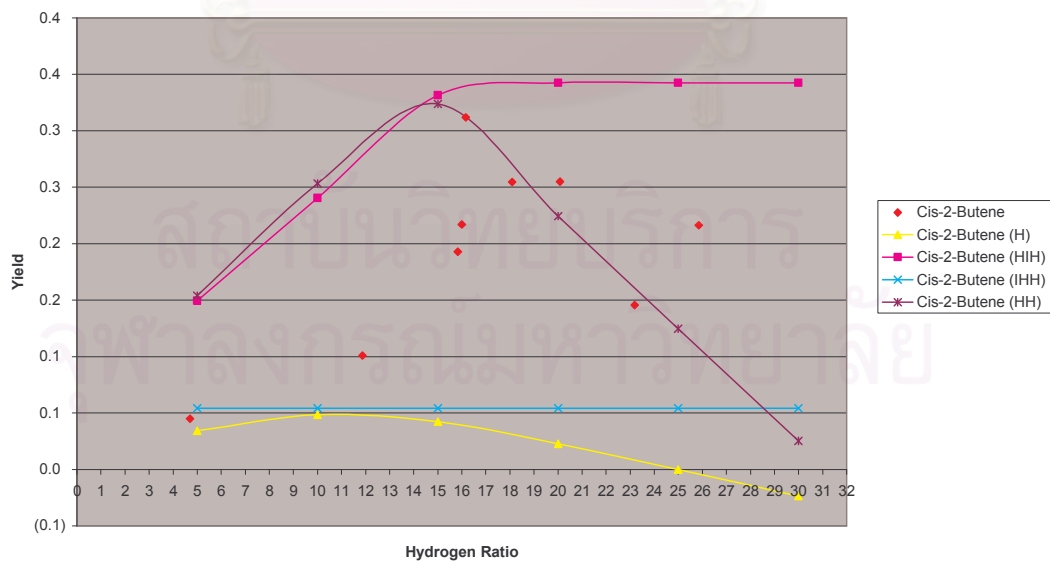
รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ของค่า Yield Trans 2- Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield cis 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ของค่า Yield Cis 2- Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Yield cis 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ของค่า Yield Cis 2 - Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

4.5 การศึกษาผลของ Residence times กับ Selectivity ของสารในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

Iso – Butane Selectivity

จากรูปที่ 4.23 และ รูปที่ 4.24 จากการวิเคราะห์พบว่าแบบจำลอง 2 (IHH), แบบจำลอง 3 (IHH), แบบจำลอง 4 (HH) สามารถจำลองการเกิดปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับข้อมูลจากการผลิตโดยที่ผลกระทบจาก Residence time น่าจะมีผลน้อยมากกับการเกิดค่า Selectivity ของ Iso – Butane

N – Butane Selectivity

จากรูปที่ 4.25 และ รูปที่ 4.26 พบว่าแบบจำลอง 3 (IHH) และแบบจำลอง 4 (HH) สามารถจำลองการเกิดปฏิกิริยาได้ใกล้เคียง ทั้งทิศทางของปฏิกิริยา และค่าของ Selectivity ของ N – Butane โดย Residence time น้อยมีผลทำให้ Selectivity ของ N – Butane สูงกว่ากรณีที่ Residence time มาก

1 – Butane Selectivity

จากรูปที่ 4.27 และ รูปที่ 4.28 มีเพียงแบบจำลอง 3 (IHH) ที่สามารถจำลองปฏิกิริยาการเกิด 1 – Butane ได้ใกล้เคียงมากที่สุด โดยมีปริมาณของ 1 – Butane มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจาก Butadiene ทำปฏิกิริยาได้เป็น 1 – Butane และจะมี Selectivity ลดลงเมื่อ 1 – Butane ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไปเป็น บิวเทน โดย Residence time มีผลต่อค่า Selectivity ของ 1 – Butane น้อยมาก

Iso – Butene Selectivity

จากรูปที่ 4.29 และ รูปที่ 4.30 พบว่า แบบจำลอง 2 (IHH), แบบจำลอง 3 (IHH) และแบบจำลอง 4 (HH) สามารถจำลองการเกิด Selectivity ของ Iso – Butene ได้ใกล้เคียงกับข้อมูลการผลิตของโรงงาน โดยที่ Residence time มีผลต่อ Selectivity ของ Iso – Butene น้อยมาก

Trans – 2 – Butene Selectivity

จากรูปที่ 4.31 และ รูปที่ 4.32 แบบจำลองที่ 2 (IHH) จำลองการเกิดปฏิกิริยาได้ใกล้เคียง แต่ก็มีค่าผิดพลาดจากข้อมูลการผลิตค่อนข้างมาก โดยที่ผลของ Residence time น่าจะมีผลต่อ Selectivity ของ Trans – 2 – Butene น้อยมาก

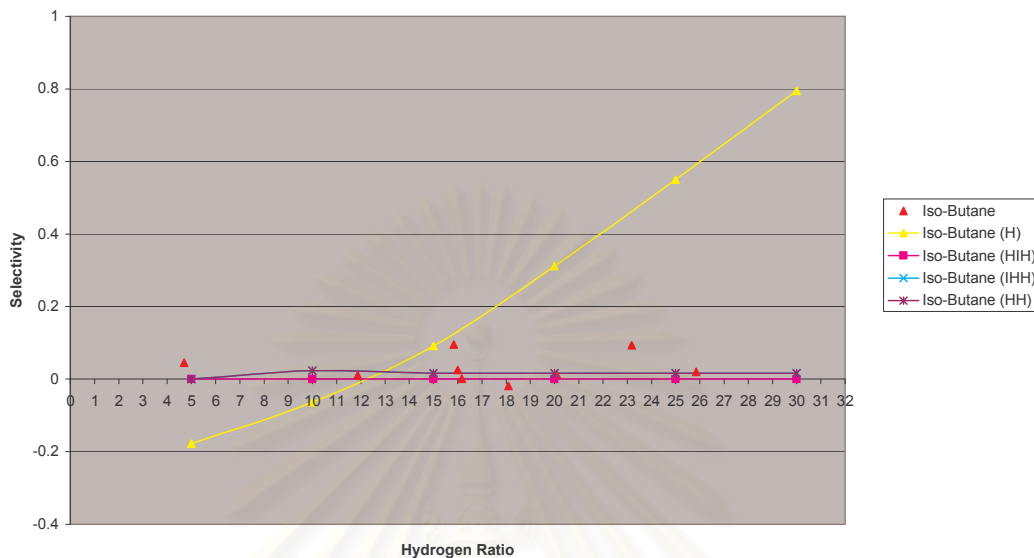
Cis – 2 – Butene Selectivity

จากรูปที่ 4.33 และ รูปที่ 4.34 ข้อมูลจากการผลิตพบว่าค่า Selectivity ของ Cis – 2 – Butene มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น ในช่วงแรกที่มีปริมาณไฮโดรเจนน้อย และมีแนวโน้มที่ค่า Selectivity ลดลงเมื่อปริมาณไฮโดรเจนมากพอที่ Cis – 2 – Butene จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเกิดเป็นสารประกอบบิวเทน โดยที่แบบจำลองทั้ง 4 แบบยังไม่สามารถอธิบายทิศทางของ Selectivity ได้ดี



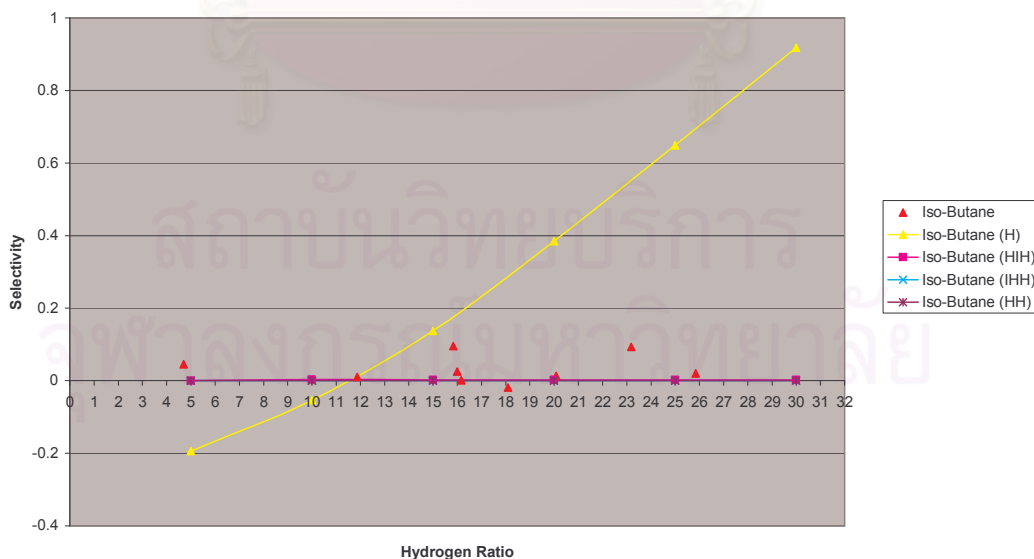
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ Iso Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



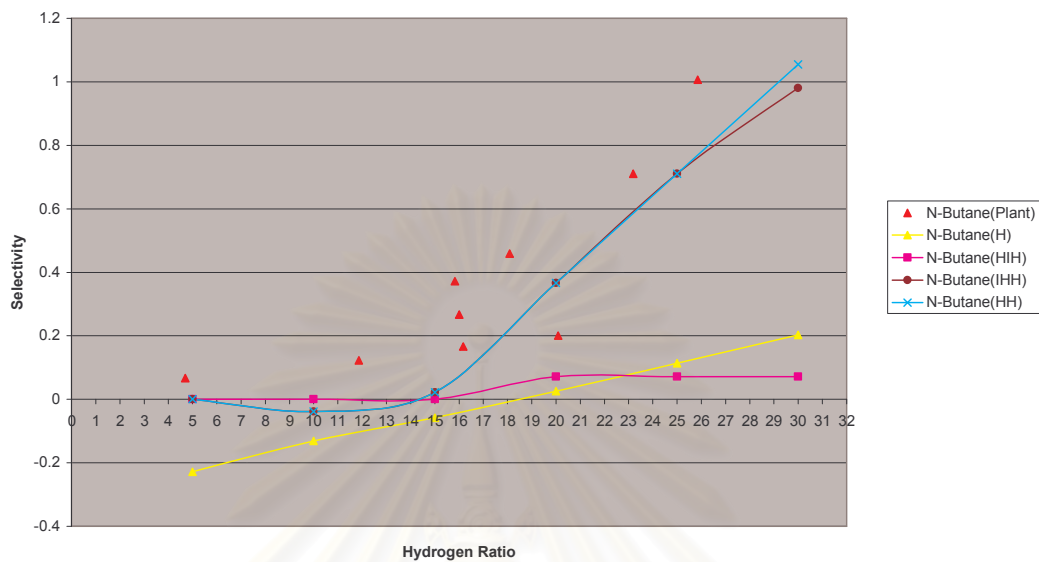
รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ Iso Butane กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ Iso Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



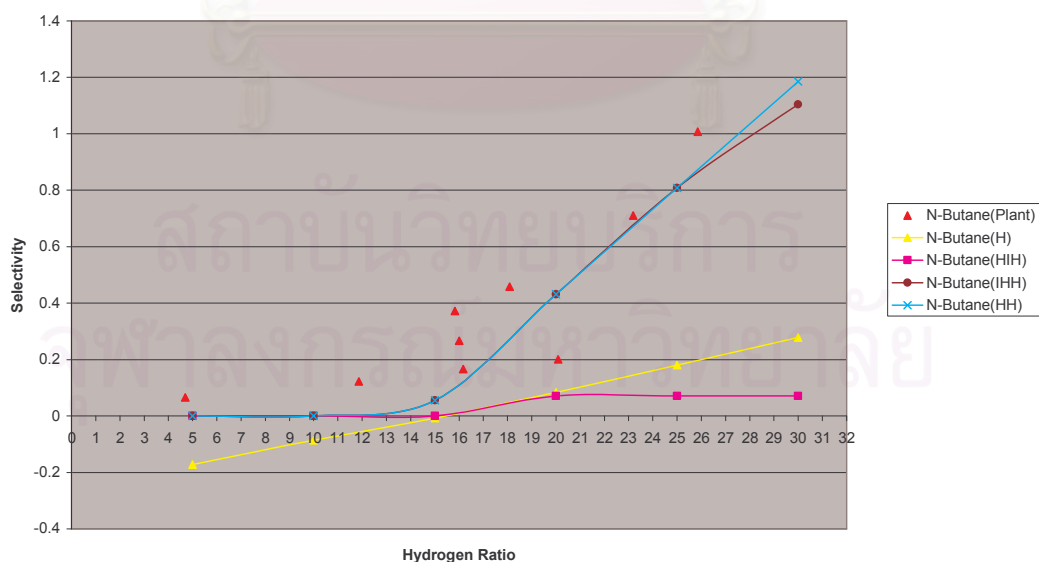
รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ Iso-Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ N-Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



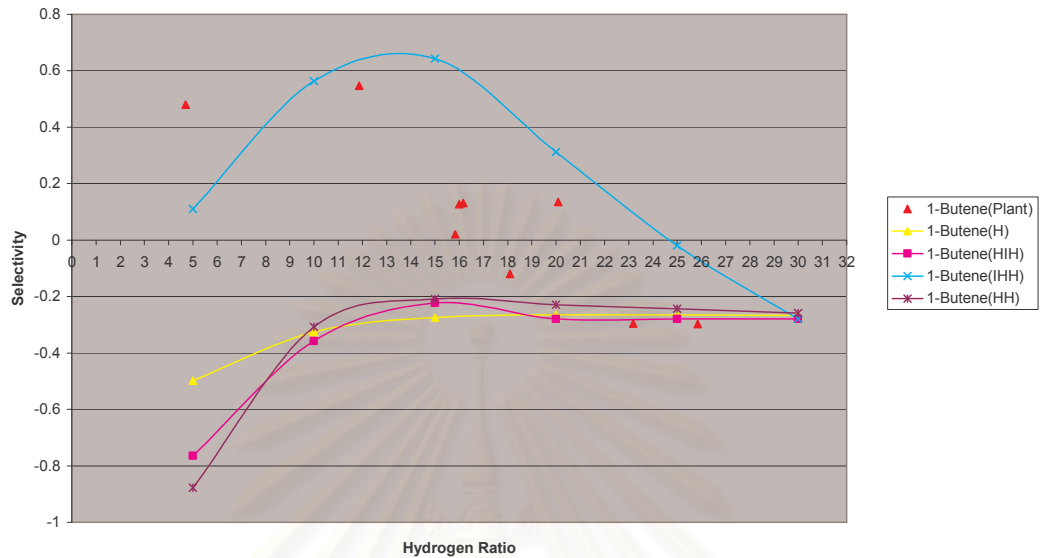
รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ N-Butane กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity ของ N-Butane กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



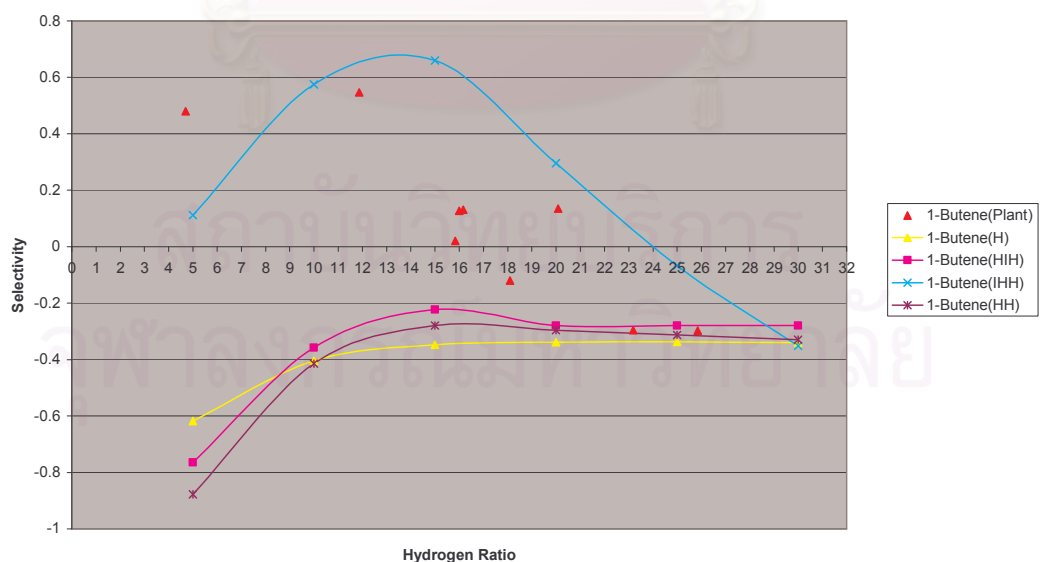
รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ N-Butane กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity 1- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ

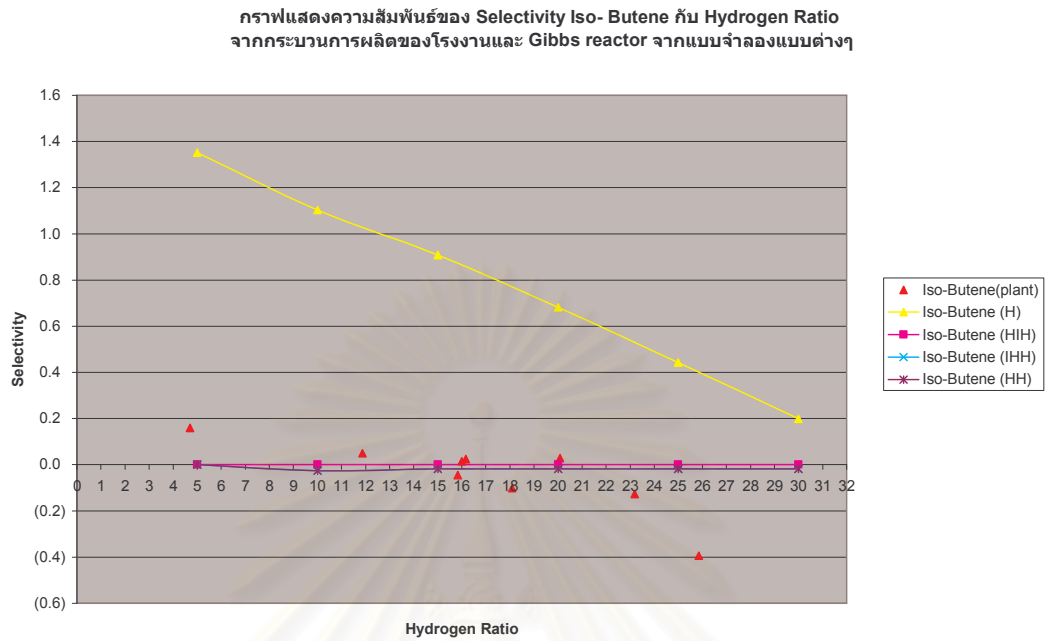


รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity ของ 1-Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

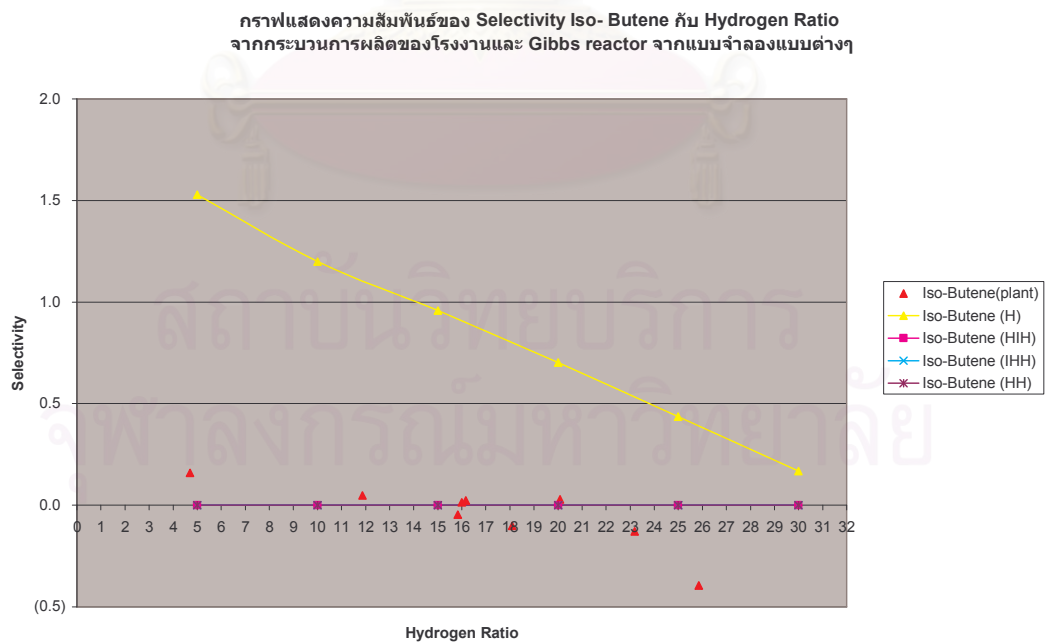
กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity 1- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity 1 - Butane กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

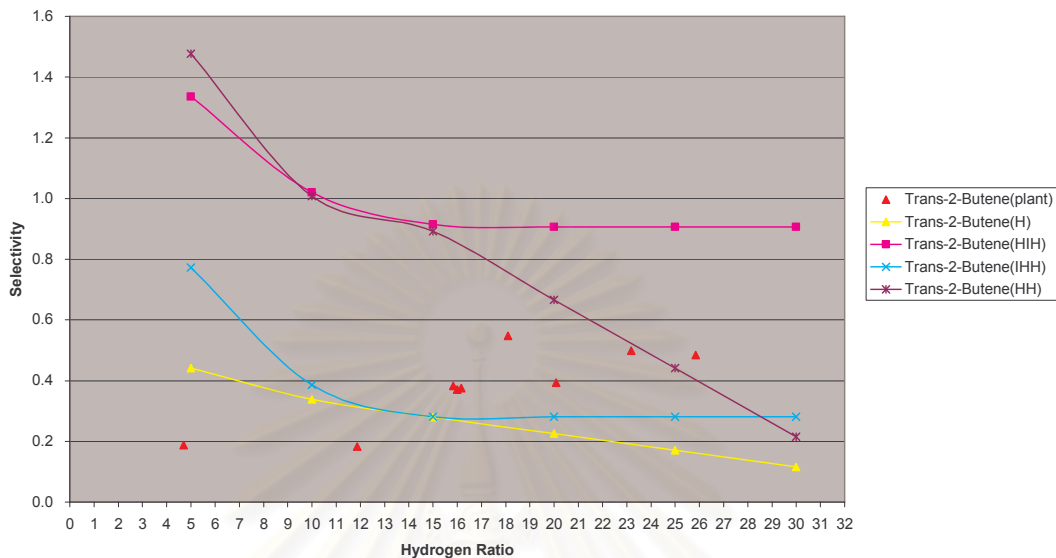


รูปที่ 4.29 ความสัมพันธ์ของค่า Selectivity Iso - Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)



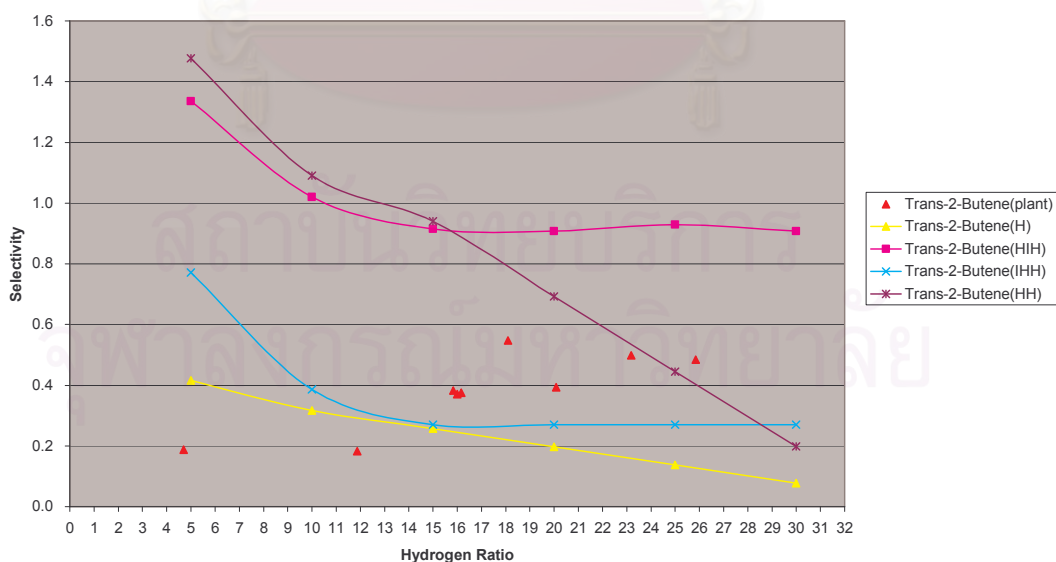
รูปที่ 4.30 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Iso-Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity trans 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



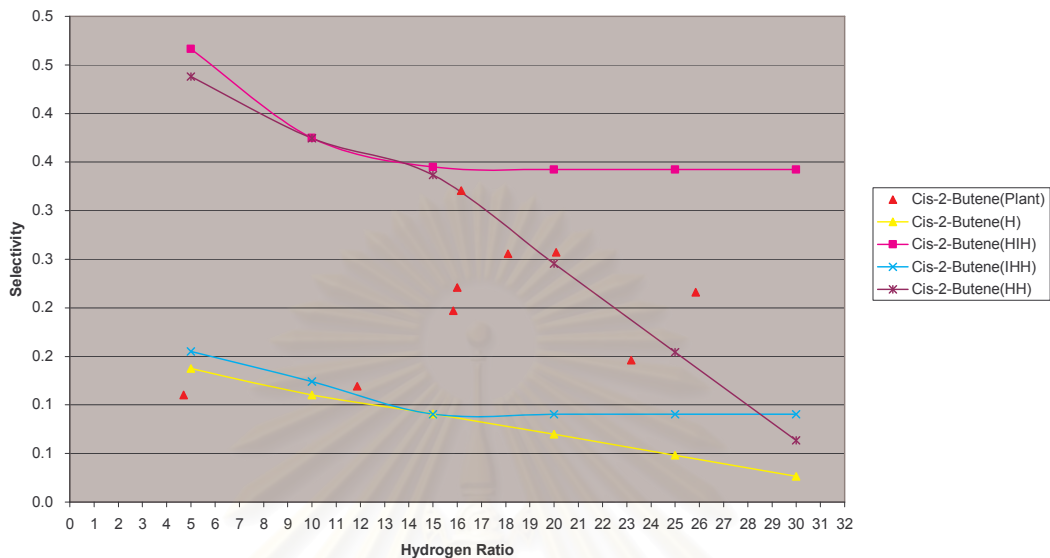
รูปที่ 4.31 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Trans 2-Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity trans 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



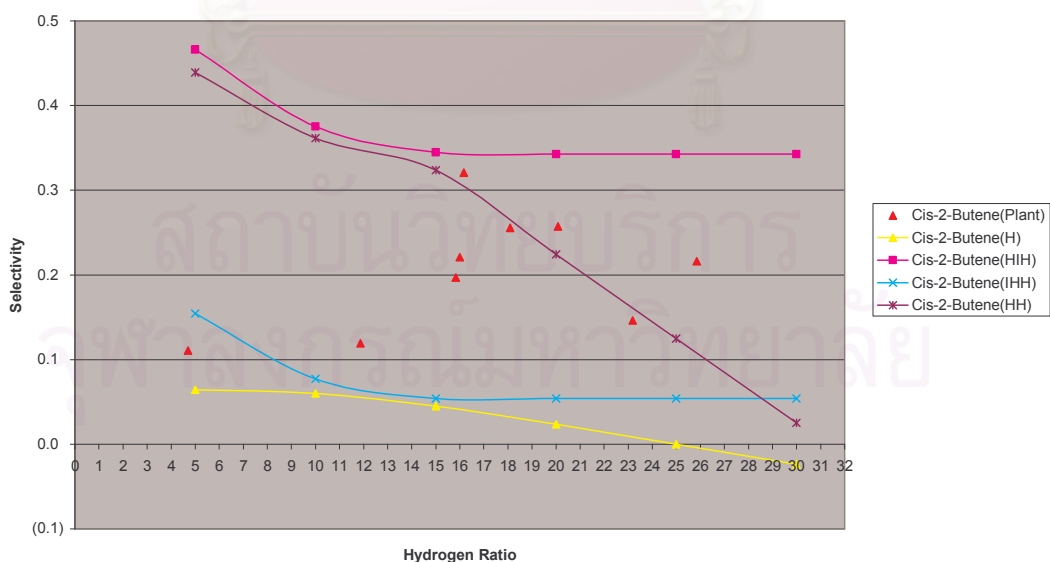
รูปที่ 4.32 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Trans 2-Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 11,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity cis 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.33 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Cis 2 -Butene กับ Hydrogen ratio (Feed 5,000 kg /hr)

กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ Selectivity cis 2- Butene กับ Hydrogen Ratio จากกระบวนการผลิตของโรงงานและ Gibbs reactor จากแบบจำลองแบบต่างๆ



รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ของ Selectivity Cis 2 – Butene กับ Hydrogen ratio(Feed 11,000 kg /hr)

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการวิจัย

การศึกษาแบบจำลอง เพื่อทำนายชนิดและปริมาณของสารประกอบที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ บิวทาไดอิน ด้วยวิธีการคำนวณทางสมดุลเคมีเป็นแนวทางวิเคราะห์ที่สะดวก และให้ผลที่ใกล้เคียงกับความเป็นจริง เมื่อเปรียบเทียบกับผลจากข้อมูลของการเดินเครื่องของโรงงาน จึงสามารถประยุกต์ใช้เพื่อทำนายว่า น่าจะมีสารประกอบชนิดใดเกิดขึ้นได้บ้างจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

ผลที่ได้จากงานวิจัย สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การเกิดปฏิกิริยาของบิวทาไดอินสามารถที่จะคำนวณได้ด้วยแบบจำลองทั้ง 5 แบบ โดยสามารถประมาณการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ตั้งแต่ช่วงกำลังการผลิต 5,000 kg/hr จนถึง 16,000 kg/hr
2. แบบจำลองที่ 3 (IHH) และแบบจำลองที่ 4 (HH) สามารถคำนวณแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยากรณีบิวทีนรวมและบิวเทนรวมได้ใกล้เคียงกับข้อมูลการผลิตของโรงงาน
3. ในช่วงของ Hydrogen Ratio มีค่าน้อยกว่า 13 เท่าของ Feed flow rate ปฏิกิริยาเคมี ในเครื่องปฏิกรณ์เคมี จะมีค่า Selectivity ในการเกิด บิวทีนสูงกว่า Selectivity ในการเกิด บิวเทน
4. ในช่วงของ Hydrogen Ratio มีค่าระหว่าง 13 ถึง 28 เท่าของ Feed flow rate เนื่องจากมีปริมาณ Hydrogen ในระบบมีมากขึ้นจะพบว่าค่า Selectivity ของ บิวทีนจะมีแนวโน้มลดลง และ Selectivity ของบิวเทนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยทั้งจากข้อมูลของการผลิตและการคำนวณโดยใช้ Gibbs reactor มีความสอดคล้องกัน
5. เมื่อ Hydrogen ratio สูงกว่า 28 เท่าของกำลังการผลิต พบว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของทั้งบิวทาไดอิน และบิวทีนจะเกิดไปเป็นบิวเทนทั้งหมด

6. แบบจำลองที่ 3 (IHH) และ แบบจำลองที่ 4 (HH) สามารถจำลองการเกิดปฏิกิริยาและคำนวณหา Yield และ Selectivity ของ N – Butane ได้ใกล้เคียงกับข้อมูลการผลิตของโรงงาน

7. แบบจำลองทั้ง 5 ยังไม่สามารถจำลองการเกิดปฏิกิริยาในกลุ่มของสารประกอบบิวทีนในกรณีแยกพิจารณาแต่ละองค์ประกอบคือ 1 – Butene, Trans – Butene, Cis – Butene โดยมีแบบจำลองที่ 4 (HH) คำนวณทิศทางปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงที่สุด

ข้อเสนอแนะ

เพื่อให้ได้แบบจำลองสมดุลเคมีที่สามารถอธิบายปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้นจึงควรศึกษาและพัฒนาการเปลี่ยนลำดับการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเพิ่มเติม



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. เกริกชัย สุกาญจน์จที. อุณหพลศาสตร์ สำหรับอุตสาหกรรมซีพีไอ, กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.
2. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี, กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.
3. ศัพท์บัญญัติ ปีโตรเคมี และคำอธิบายย่อ, กรุงเทพฯ : ปีโตรเคมีแห่งชาติ
4. สมชาย ไอลสุวรรณ. อุณหพลศาสตร์วิศวกรรมเคมี, กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์ใจทอง, 2532.
5. Brown & Foote. Organic Chemistry Third Edition., USA : Brooks/cole, 2002.
6. Balzhiser, samule and Eliassen, Chemical Engineering Thermodynamics, New Jersey : Prentice-Hall, 1972.
7. Doh Chang Lee, Jae Hyung kim, Woo Jae Kim, Jung Hwa Kang and Sang Heup Moon, Selective Hydrogenation of 1, 3 Butadiene on TiO₂ – Modified Pd/SiO₂ Catalysts Applied Catalysis A : General 244 (2003) : 83 – 91.
8. Ana Valeareel, Anna Clotet, Josep M Ricart, Francoise Belbecq and Plilippe Sautet, Selectivity control for the catalytic 1, 3 Butadiene Hydrogenation on Pt (111) and Pd (111), J Phys. Chem. B 109, (2005) : 14175 – 14182.
9. UOP LLC, U.S.A KLP – 60TM Catalyst Petrochemical. (n.p., n.d.)
10. Axens France, Axens' Portfolio of Selection Hydrogenation Catalyst. (n.p., n.d.)

11. Richard Muller, K.H Walter, W. Droste, D. Maschmeyer and F. Nierlich The Huels process for selective hydrogenation of butadiene in crude C₄'s development and technical application. Petrochemical Review , Texas : DeWitt, 1994.
12. H. Scott Fogler. Elements of Chemical Reaction Engineering Third Edition., USA : Prentice-Hall, 1999.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|-------------|
| 5465 | 100 | 18.30 | 59 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 5.51 | 2.94 | -0.07 | | -0.07 |
| | | | 68 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 3.54 | 24.24 | 0.55 | | 0.56 |
| | | | 68 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 13.26 | 7.66 | -0.15 | | -0.15 |
| | | | 69 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.96 | 24.57 | -0.17 | | -0.17 |
| | | | 68 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 4.39 | 26.41 | 0.59 | | 0.59 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 3.84 | 13.86 | 0.27 | | 0.27 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 37.48 | 0.25 | | 0.99 | |
| | | | 68.25 | Total | 98.98 | 99.93 | 1.02 | | 1.03 |
| | Other | 1.02 | 0.07 | | | | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|--------------|--------------|------------------------------|-------|--------|-------|-------------|-------------|
| 4798 | 85.7 | 17.86 | 67 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 5.24 | 6.74 | 0.04 | | 0.04 |
| | | | 73 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.12 | 17.48 | 0.34 | | 0.34 |
| | | | 73 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 13.01 | 10.03 | -0.08 | | -0.08 |
| | | | 74 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 31.22 | 30.60 | -0.02 | | -0.02 |
| | | | 73 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 4.40 | 22.25 | 0.50 | | 0.50 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 4.04 | 12.64 | 0.24 | | 0.24 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 35.95 | 0.01 | | 1.00 | |
| 73.25 | Total | 98.98 | 99.75 | 1.02 | | 1.02 | | | |
| | Other | 1.02 | 0.25 | | | | | | |

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 4218 | 97.8 | 23.19 | 61 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 2.97 | 6.47 | 0.10 | | 0.10 |
| | | | 69 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 3.66 | 30.43 | 0.74 | | 0.75 |
| | | | 69 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 12.37 | 1.21 | -0.31 | | -0.31 |
| | | | 69 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 34.18 | 29.38 | -0.13 | | -0.13 |
| | | | 69 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 4.27 | 23.06 | 0.52 | | 0.52 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 3.86 | 9.36 | 0.15 | | 0.15 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 37.75 | 0.08 | | 1.00 | |
| | | | 69 | Total | 99.06 | 99.99 | 1.07 | | 1.08 |
| | | | | Other | 0.94 | 0.01 | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 8002 | 40 | 5.00 | 65 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 5.09 | 4.24 | -0.02 | | -0.07 |
| | | | 67 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 3.90 | 4.85 | 0.03 | | 0.08 |
| | | | 67 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 13.37 | 16.57 | 0.08 | | 0.27 |
| | | | 68 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 29.54 | 30.56 | 0.03 | | 0.09 |
| | | | 67 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 5.13 | 10.02 | 0.13 | | 0.41 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 4.15 | 7.56 | 0.09 | | 0.29 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 37.96 | 26.07 | | 0.31 | |
| | | | | Total | 99.14 | 99.87 | 0.33 | | 1.06 |
| | | | | Other | 0.86 | 0.13 | | | |

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|-------------|
| 8478 | 42 | 4.95 | 64 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 5.20 | 6.76 | 0.04 | | 0.13 |
| | | | 67 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 4.42 | 4.75 | 0.01 | | 0.03 |
| | | | 68 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 12.99 | 16.29 | 0.09 | | 0.28 |
| | | | 68 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.02 | 34.02 | 0.11 | | 0.34 |
| | | | 68 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 4.84 | 7.77 | 0.08 | | 0.25 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 3.94 | 4.52 | 0.02 | | 0.05 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 37.73 | 25.86 | | 0.31 | |
| | | | | Total | 99.14 | 99.97 | 0.34 | | 1.07 |
| | | | | Other | 0.86 | 0.03 | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|-------------|
| 10053 | 259.9 | 25.85 | 58 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.84 | 5.53 | 0.02 | | 0.02 |
| | | | 88 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.93 | 40.17 | 1.01 | | 1.01 |
| | | | 71 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 12.49 | 2.36 | -0.30 | | -0.30 |
| | | | 83 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 32.79 | 19.39 | -0.39 | | -0.39 |
| | | | 86 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 4.75 | 21.21 | 0.48 | | 0.48 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 3.84 | 11.19 | 0.22 | | 0.22 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 34.00 | 0.00 | | 1.00 | |
| | | | | Total | 98.64 | 99.85 | 1.04 | | 1.04 |
| | | | | Other | 1.36 | 0.15 | | | |

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|-------------|
| 12000 | 52 | 4.33 | 57 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 1.47 | 2.63 | 0.03 | | 0.06 |
| | | | 61 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 1.68 | 3.25 | 0.04 | | 0.08 |
| | | | 61 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 14.14 | 27.33 | 0.34 | | 0.64 |
| | | | 62 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 33.28 | 35.63 | 0.06 | | 0.11 |
| | | | 61 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 4.84 | 6.35 | 0.04 | | 0.07 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 5.19 | 6.53 | 0.03 | | 0.07 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 38.43 | 17.98 | | 0.53 | |
| | | | | Total | 99.03 | 99.70 | 0.55 | | 1.03 |
| | | | | Other | 0.97 | 0.30 | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|-------------|
| 8084.7 | 127.9 | 15.82 | 58 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.42 | 9.54 | 0.13 | | 0.14 |
| | | | 68.4 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 6.74 | 23.13 | 0.43 | | 0.44 |
| | | | 82.4 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 12.62 | 12.69 | 0.00 | | 0.00 |
| | | | 73.2 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 27.89 | 25.22 | -0.07 | | -0.07 |
| | | | 76.1 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 4.30 | 17.45 | 0.35 | | 0.35 |
| | | | 76.6 | CIS-2-Butene (CB-2) | 5.09 | 11.16 | 0.16 | | 0.16 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 38.03 | 0.78 | | 0.98 | |
| | | | | Total | 99.09 | 99.97 | 1.00 | | 1.02 |
| | | | | Other | 0.91 | 0.03 | | | |

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|-------------|
| 8093 | 128.1 | 15.83 | 58 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.96 | 6.91 | 0.05 | | 0.05 |
| | | | 68.9 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 6.95 | 18.06 | 0.30 | | 0.30 |
| | | | 82.2 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 12.78 | 14.25 | 0.04 | | 0.04 |
| | | | 73.1 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 28.47 | 27.79 | -0.02 | | -0.02 |
| | | | 76.1 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 4.12 | 19.25 | 0.40 | | 0.41 |
| | | | 76.6 | CIS-2-Butene (CB-2) | 4.48 | 12.96 | 0.23 | | 0.23 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 37.43 | 0.74 | | 0.98 | |
| | | | | Total | 99.19 | 99.96 | 1.00 | | 1.02 |
| | | | | Other | 0.81 | 0.04 | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|---------------|-------|-------------|-------------|
| 5000 | 80 | 16.00 | 52 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.82 | 7.89 | 0.07 | | 0.07 |
| | | | 60 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.28 | 29.65 | 0.59 | | 0.59 |
| | | | 63 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.59 | 6.38 | -0.13 | | -0.13 |
| | | | 64 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 29.70 | 26.99 | -0.07 | | -0.07 |
| | | | 64 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.70 | 19.86 | 0.39 | | 0.39 |
| | | | 64 | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.34 | 9.22 | 0.17 | | 0.17 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.53 | 0.01 | | 1.00 | |
| | | | | Total | 98.96 | 100.00 | 1.02 | | 1.03 |
| | | | | Other | 1.04 | 0.00 | | | |

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 5000 | 60 | 12.00 | 54 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.17 | 8.23 | 0.10 | 1.00 | 0.10 |
| | | | | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.24 | 21.59 | 0.40 | | 0.40 |
| | | | | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.55 | 4.30 | -0.18 | | -0.18 |
| | | | | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.22 | 38.21 | 0.19 | | 0.19 |
| | | | | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.63 | 17.73 | 0.34 | | 0.34 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.38 | 9.90 | 0.18 | | 0.18 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.27 | 0.02 | | | |
| | | | | Total | 98.46 | 99.98 | 1.04 | | 1.04 |
| Other | 1.54 | 0.02 | | | | | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 11200 | 132 | 11.79 | 60 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.41 | 3.89 | -0.01 | 0.82 | -0.02 |
| | | | | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 4.80 | 6.83 | 0.05 | | 0.06 |
| | | | | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.72 | 36.60 | 0.60 | | 0.73 |
| | | | | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.47 | 30.18 | -0.01 | | -0.01 |
| | | | | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.64 | 8.63 | 0.12 | | 0.15 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.38 | 6.11 | 0.09 | | 0.11 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.58 | 7.64 | | | |
| Total | 99.00 | 99.88 | 0.84 | 1.03 | | | | | |
| Other | 1.00 | 0.12 | | | | | | | |

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|-------------|
| 16600 | 268 | 16.14 | 60 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.11 | 5.29 | 0.03 | | 0.03 |
| | | | 82 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 4.90 | 13.11 | 0.20 | | 0.21 |
| | | | 98 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.54 | 3.10 | -0.20 | | -0.21 |
| | | | 78 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.51 | 37.09 | 0.16 | | 0.16 |
| | | | 93 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.90 | 23.83 | 0.48 | | 0.50 |
| | | | 93 | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.75 | 16.22 | 0.33 | | 0.34 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.24 | 1.33 | | 0.97 | |
| | | | | Total | 98.95 | 99.97 | 0.99 | | 1.03 |
| | | | | Other | 1.05 | 0.03 | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|--------------|--------------|-------|-------------|-------------|
| 16610 | 268 | 16.13 | 60 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.20 | 3.37 | -0.02 | | -0.02 |
| | | | 82 | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.01 | 11.13 | 0.15 | | 0.15 |
| | | | 98 | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 3.98 | 20.02 | 0.39 | | 0.39 |
| | | | 78 | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.79 | 27.02 | -0.09 | | -0.09 |
| | | | 93 | TRAN-2-Butene (TB-2) | 11.52 | 21.09 | 0.23 | | 0.24 |
| | | | 93 | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.74 | 16.38 | 0.33 | | 0.34 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.61 | 0.97 | | 0.98 | |
| | | | | Total | 99.85 | 99.98 | 0.98 | | 1.00 |
| | | | | Other | 0.15 | 0.02 | | | |

ตารางข้อมูลจากระบบการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 11100 | 132 | 11.89 | 60 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.38 | 4.00 | -0.01 | | -0.01 |
| | | | | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.06 | 6.22 | 0.03 | | 0.03 |
| | | | | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.60 | 36.77 | 0.61 | | 0.76 |
| | | | | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.23 | 31.17 | 0.02 | | 0.03 |
| | | | | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.72 | 8.04 | 0.10 | | 0.13 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.46 | 5.58 | 0.08 | | 0.09 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.41 | 8.19 | | 0.80 | |
| | | | | Total | 98.86 | 99.97 | 0.83 | | 1.03 |
| Other | 1.14 | 0.03 | | | | | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 10900 | 220 | 20.18 | 62 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.38 | 4.76 | 0.01 | | 0.01 |
| | | | | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.06 | 10.76 | 0.14 | | 0.14 |
| | | | | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.60 | 23.21 | 0.28 | | 0.28 |
| | | | | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.23 | 31.78 | 0.04 | | 0.04 |
| | | | | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.72 | 16.66 | 0.31 | | 0.31 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.46 | 12.48 | 0.24 | | 0.24 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.41 | 0.32 | | 0.99 | |
| Total | 98.86 | 99.97 | 1.02 | | 1.03 | | | | |
| Other | 1.14 | 0.03 | | | | | | | |

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 11000 | 220 | 20.00 | 60 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.38 | 5.10 | 0.02 | 0.99 | 0.02 |
| | | | | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.06 | 15.82 | 0.26 | | 0.26 |
| | | | | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.60 | 11.08 | -0.01 | | -0.01 |
| | | | | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.23 | 31.08 | 0.02 | | 0.02 |
| | | | | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.72 | 23.04 | 0.47 | | 0.47 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.46 | 13.56 | 0.27 | | 0.27 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.41 | 0.32 | | | |
| | | | | Total | 98.86 | 100.00 | 1.02 | | 1.03 |
| Other | 1.14 | 0.00 | | | | | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 11000 | 176 | 16.00 | 59 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.38 | 4.98 | 0.01 | 0.98 | 0.01 |
| | | | | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.06 | 13.60 | 0.21 | | 0.21 |
| | | | | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.60 | 17.72 | 0.15 | | 0.15 |
| | | | | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.23 | 31.54 | 0.03 | | 0.03 |
| | | | | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.72 | 19.23 | 0.37 | | 0.38 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.46 | 11.97 | 0.23 | | 0.23 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.41 | 0.91 | | | |
| | | | | Total | 98.86 | 99.95 | 1.00 | | 1.03 |
| Other | 1.14 | 0.05 | | | | | | | |

ตารางข้อมูลจากกระบวนการผลิตของโรงงาน

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 11000 | 176 | 16.00 | 60 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.38 | 4.88 | 0.01 | 0.98 | 0.01 |
| | | | | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.06 | 12.11 | 0.17 | | 0.17 |
| | | | | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.60 | 20.54 | 0.22 | | 0.22 |
| | | | | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.23 | 31.61 | 0.03 | | 0.03 |
| | | | | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.72 | 17.90 | 0.34 | | 0.35 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.46 | 11.88 | 0.23 | | 0.23 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.41 | 0.91 | | | |
| | | | | Total | 98.86 | 99.83 | 1.00 | | 1.02 |
| | | | | Other | 1.14 | 0.17 | | | |

Laboratory Report

| Feed(Kg/hr) | Hydrogen(Kg/hr) | Ratio | Bed Temp. | Chemical compound | inlet | outlet | Yield | Conversion | Selectivity |
|-------------|-----------------|-------|-----------|------------------------------|-------|--------|-------|------------|-------------|
| 16500 | 268 | 16.24 | 60 | ISO-Butane ($i-C_4H_{10}$) | 4.38 | 4.18 | 0.00 | 0.97 | 0.00 |
| | | | | N-Butane ($n-C_4H_{10}$) | 5.06 | 10.77 | 0.14 | | 0.14 |
| | | | | 1-Butene ($1-C_4H_8$) | 11.60 | 19.91 | 0.20 | | 0.21 |
| | | | | ISO-Butene ($i-C_4H_8$) | 30.23 | 30.28 | 0.00 | | 0.00 |
| | | | | TRAN-2-Butene (TB-2) | 3.72 | 19.68 | 0.39 | | 0.40 |
| | | | | CIS-2-Butene (CB-2) | 2.46 | 14.11 | 0.28 | | 0.29 |
| | | | | BUTADIENE (BD) | 41.41 | 1.10 | | | |
| | | | | Total | 98.86 | 100.03 | 1.00 | | 1.03 |
| Other | 1.14 | -0.03 | | | | | | | |

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายรัตนพงษ์ วงศ์พิมพ์ศรี มีเกิดวันที่ 5 เดือน ธันวาคม พ.ศ. 2513 ที่จังหวัดกาฬสินธุ์ สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสตรีวิทยา 2 กรุงเทพมหานคร ในปีการศึกษา 2532 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขา วิศวกรรมเครื่องกล จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร ในปีการศึกษา 2541 และเข้าศึกษาต่อในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2545

ปัจจุบันทำงานในตำแหน่งวิศวกร สังกัดฝ่ายจัดหาและสัญญาธุรกิจ บริษัท ปตท. เคมีคอล จำกัด (มหาชน)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย